

REFLEXÕES SOBRE O DESENVOLVIMENTO DA MECÂNICA ESTATÍSTICA:  
UM TRIBUTO A LUDWIG BOLTZMANN (1844-1994)

Maurício D. Coutinho-Filho

Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Física 50670-901 Recife – PE

A review of selected aspects of Statistical Mechanics developments from Boltzmann's pioneering ideas is presented. The contribution of these ideas on Physics and Science developments is also discussed.

Keywords: Boltzmann; Statistical Mechanics; Thermodynamics.

*"In any case, phenomenology cannot represent nature without transgressing experience... Experience, says Goethe, is always only half experience"*

(L. Boltzmann, *On the Evolution of the Methods of Theoretical Physics in Recent Times*, 1899).

## I. INTRODUÇÃO

Ludwig Boltzmann marcou seu nome na história da Física pelo destaque que teve em três tópicos ou questões fundamentais:

- i) na convicção de que o conceito de **probabilidade** é inerente aos processos físicos;
- ii) na descrição **microscópica** da matéria através da teoria cinética dos gases;
- iii) na derivação da primeira equação cinética com propriedade explícita de **irreversibilidade**.

Dentro da visão determinística e absolutista da Física Clássica, o uso de métodos da teoria de probabilidade representou para muitos da época algo "expúrio" que deveria ser eliminado o mais rapidamente possível. O tempo viria mostrar que Boltzmann estava certo e o papel marcante que este conceito veio a desempenhar na Mecânica Quântica consolidou definitivamente suas idéias.

Por outro lado, a reação a uma descrição microscópica da matéria, sob a forma das idéias energicistas de Mach e Ostwald, foi também bastante forte. Novamente, com os trabalhos de Einstein e Perrin, a característica discreta ou granular da matéria foi demonstrada de forma inequívoca.

Por último, as reações à sua afirmação de que havia encontrado a "flecha do tempo" como resultado da solução da posteriormente denominada equação de Boltzmann, talvez tenham, anos mais tarde, lhe custado a própria vida.

A interpretação microscópica da 2ª lei da Termodinâmica ainda é considerada um dos capítulos mais intrigantes da Física contemporânea.

Neste trabalho pretendemos revisitar alguns tópicos relacionados aos itens acima mencionados, ressaltando também, de forma selecionada, alguns desenvolvimentos pós-Boltzmann.

## II. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA TERMODINÂMICA

Considere um fluido de uma componente caracterizado pelas variáveis termodinâmicas  $E$  (energia interna) e  $V$  (volume) e pela equação de estado  $p(E, V)$ , onde  $p$  é a pressão.

Matematicamente<sup>1</sup> o fluido é representado por uma variedade bidimensional com coordenadas  $(E, V)$ , na qual a função  $p(E, V)$  é definida. Vamos assumir que a variedade é diferenciável (classe  $C^\infty$ ), isto é, além de localmente existir um mapa 1-1 com o  $R^n$  (no caso,  $n = 2$ ) é possível definir tensores, formas diferenciais e derivadas de Lie. Em particular, podemos definir uma forma  $\tilde{W}$  (tensor  $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ) que é uma função linear associando a cada vetor  $\vec{V}$  em um ponto  $P$  da variedade um número real  $\tilde{W}(\vec{V})$ . Se  $\{\vec{e}_i, i = 1, \dots, n\}$  é uma base para o espaço tangente,  $T_P$ , de vetores em  $P$ , isto induz uma base dual preferencial,  $\{\tilde{\omega}^i, i = 1, \dots, n\}$ , para o espaço vetorial de uma-formas em  $P$ ,  $T_P^*$ , com as propriedades:  $\tilde{\omega}^i(\vec{e}_j) = \delta_j^i$  e  $\tilde{\omega}^i(\vec{V}) = V^i$ .

A 1ª lei da Termodinâmica<sup>2</sup>, ou lei da conservação da energia em um processo quasi-estático é

$$\tilde{d}Q = p\tilde{d}V + \tilde{d}E \quad (1)$$

onde  $\tilde{d}Q$  é o calor absorvido quando o fluido executa trabalho  $p\tilde{d}V$  e tem variação de energia  $\tilde{d}E$ . Tanto  $\tilde{d}V$  como  $\tilde{d}E$  são uma-formas e portanto  $\tilde{d}Q$ . A questão que se coloca é se  $\tilde{d}Q$  é exata, e neste caso  $\tilde{d}(\tilde{d}Q) = 0$ , onde  $\tilde{d}$  é a derivada exterior.

Para que isto ocorra, é necessário que

$$\begin{aligned} \tilde{d}(\tilde{d}Q) &= \tilde{d}p \wedge \tilde{d}V + p\tilde{d}(\tilde{d}V) + \tilde{d}(\tilde{d}E) \\ &= \tilde{d}p \wedge \tilde{d}V \\ &= \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial E} \right)_V \tilde{d}E + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_E \tilde{d}V \right] \wedge \tilde{d}V \\ &= \left( \frac{\partial p}{\partial E} \right)_V \tilde{d}E \wedge \tilde{d}V = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

onde  $\wedge$  indica o produto anticomutante das uma-formas. Portanto,  $\tilde{d}Q$  só é exata em um fluido satisfazendo a equação  $(\partial p / \partial E)_V = 0$  em toda a variedade, o que não é uma condição física aceitável.

Entretanto, como a variedade é bidimensional, o conjunto de suas uma-formas é fechado, o que implica, pelo teorema

de Fröbenius, que existem as funções  $T(E, V)$ -temperatura e  $S(E, V)$ -entropia- tais que

$$\tilde{d}Q = T\tilde{d}S \quad (3)$$

A 1ª lei da Termodinâmica<sup>2</sup> para um fluido de uma componente em equilíbrio termodinâmico resulta rigorosamente na expressão

$$T\tilde{d}S = p\tilde{d}V + \tilde{d}E \quad (4)$$

Por outro lado, para um fluido de  $N$  componentes,

$$\tilde{d}Q = \sum_{i=1}^N (p_i \tilde{d}V_i + \tilde{d}E_i) \quad (5)$$

o argumento anterior não se aplica. Agora, a condição necessária e suficiente para garantir a integrabilidade de  $\tilde{d}Q$  é  $\tilde{d}(\tilde{d}Q) \wedge \tilde{d}Q = 0$ , o que não é em geral satisfeita. Em equilíbrio, entretanto, podemos ainda definir  $T$  e  $S$  para o sistema como um todo, com  $\tilde{d}Q = T\tilde{d}S$ . Neste caso, para existir equilíbrio mecânico e termodinâmico entre as partes constituintes, nos restringimos a sub-variedades da variedade  $2N$ -dimensional, nos quais  $S = \text{constante}$ . Estas sub-variedades não se interceptam, resultando que não é possível atingir todos os estados de equilíbrio do sistema ao longo de trajetórias adiabáticas ( $\tilde{d}Q = 0$ ). Esta restrição corresponde a uma lei física, a 2ª lei da Termodinâmica, a qual requer ainda que para um sistema isolado, o estado de equilíbrio termodinâmico é aquele de máxima entropia.

A principal consequência física do exposto acima é o teorema de Clausius<sup>2</sup>, que estabelece restrições para transformações cíclicas na forma (por simplicidade não mais incluiremos a notação explícita para uma-formas)

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (6)$$

onde a igualdade ocorre apenas para transformações reversíveis. Nas transformações irreversíveis, bem mais comuns nos processos físico-químicos, a desigualdade é verdadeira.

A entropia é uma variável de estado definida apenas em processos reversíveis ( $dS = dQ/T$ ), isto é, o sistema está supostamente em equilíbrio (mesma temperatura em qualquer ponto do sistema) em cada etapa da transformação. Entretanto, dados os estados inicial e final de um processo irreversível é possível calcular a variação de entropia através de qualquer processo reversível condicionado a estes estados. O teorema de Clausius assegura então que a entropia de um sistema isolado nunca decresce

$$\Delta S \geq 0 \quad (7)$$

Na Termodinâmica as situações experimentais usuais caracterizam-se pelo estudo de sub-sistemas sob condições de contorno específicas.

Para um sub-sistema de  $N$  partículas em contato com um reservatório de calor à temperatura  $T$ , temos<sup>2,3</sup>

$$\Delta F + \Delta W \leq 0, \quad F = E - TS \quad (8)$$

onde  $F$  é a energia livre de Helmholtz, que quantifica o trabalho ( $W$ ) máximo que o sistema pode executar nas condições acima. Se  $\Delta W = 0$ , o estado de equilíbrio do sistema é o de mínima energia livre de Helmholtz. Aqui já aparece explicitamente a complexidade na análise do estado de equilíbrio

de sistemas termodinâmicos: enquanto a energia favorece **ordem**, o termo entrópico favorece **desordem** no sentido termodinâmico. Estas questões são mais detalhadamente discutidas quando da interpretação estatística (microscópica) da Termodinâmica. Do ponto de vista matemático, a mudança de  $E(S, V, N)$  para  $F(T, V, N)$  é identificada como uma transformação de Legendre em que a variável extensiva  $S$  é substituída por uma intensiva,  $T$ , relacionadas por

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} > 0 \quad (9)$$

Outros potenciais termodinâmicos de interesse são a energia livre de Gibbs

$$G = F + pV, \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (10)$$

e o potencial *grand*-canônico

$$J = F - \mu N, \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (11)$$

onde  $\mu$  é o potencial químico. Através de manipulações algébricas adequadas, as equações de Maxwell da Termodinâmica podem ser derivadas<sup>2,3</sup>.

Uma outra propriedade da entropia é que esta seja uma função aditiva das variáveis extensivas

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N) \quad (12)$$

isto é, a entropia é uma função homogênea de primeira ordem, o mesmo ocorrendo com  $E(S, V, N)$ . Utilizando esta última forma, obtém-se a equação de Euler

$$E = TS - pV + \mu N \quad (13)$$

e, em consequência,  $\mu = G/N$  e  $J = -pV$ .

A hipótese fundamental de que a entropia de um sistema isolado é máxima tem inúmeras consequências para o comportamento das quantidades termodinâmicas. Supondo que o sistema se afasta do equilíbrio, a hipótese assegura  $dS = 0$  e  $d^2S > 0$ .

A aplicação destas condições aos diversos casos de interesse nos dá, por exemplo<sup>2,3</sup>, o calor específico a volume constante

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v > 0 \quad (14)$$

Os resultados acima, além de reproduzirem o fato fenomenológico óbvio,  $C_v > 0$ , implicam em relações de convexidade bem definidas para a entropia e energia livre<sup>4</sup>.

Outra desigualdade termodinâmica importante é<sup>2,3</sup>

$$C_p - C_v = T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \right] > 0 \quad (15)$$

a qual traduz o princípio de Le Chatelier: a perturbação do equilíbrio de um sistema resulta em processos que tendem a diminuir o efeito desta perturbação e trazer o sistema de volta ao equilíbrio. No exemplo específico, o princípio estabelece que ao se aquecer (esfriar) um corpo, este reage desenvolvendo processos, aumentando (diminuindo) o volume, por

exemplo, que tendem a diminuir (aumentar) a temperatura. Para uma quantidade de calor  $\delta Q$  dada ao corpo ou recebida deste, seu volume  $V$  inicial aumenta ou diminui, acarretando uma variação de temperatura  $\delta T = \delta Q/C_p$ , cujo módulo é, em qualquer dos dois casos, menor que aquele relacionado a  $\delta T = \delta Q/C_v$  pois  $C_p > C_v$ .

Uma outra consequência do princípio de Le Chatelier é a equação de Clausius-Clapeyron<sup>2,3</sup> que determina a variação da pressão com a temperatura ao longo da curva de coexistência de duas fases termodinâmicas

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} \quad (16)$$

onde  $s_1, v_1$  e  $s_2, v_2$  são as entropias e volumes molares das duas fases, respectivamente,  $T$  é a temperatura de coexistência e  $q$  o calor latente molar. Para um líquido em equilíbrio com vapor saturado, se a pressão aumenta, a temperatura de ebulição deve aumentar e, em consequência, parte do vapor se torna líquido, o que diminui a pressão, ou seja, o sistema reage contra a causa de perturbação do equilíbrio.

Finalmente, o princípio de Nernst<sup>2,3</sup>, ou 3ª lei da Termodinâmica, requer

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) \rightarrow 0 \quad (17)$$

Dos resultados acima conclui-se que  $C_v, C_p \rightarrow 0$  ( $T \rightarrow 0$ ) e que a "isoterma"  $T = 0$  coincide com a "adiabática"  $S = 0$ . Como vimos que as sub-variedades  $S = \text{const.}$  não se interceptam, o zero absoluto é inatingível, embora possa-se chegar arbitrariamente próximo.

Com exceção do princípio de Nernst, proposto em 1905, as leis da Termodinâmica resultaram dos esforços de inúmeros pesquisadores, culminando em meados do século passado. A 1ª lei usualmente está associada aos nomes de S. Carnot, L.A. Colding, H. von Helmholtz, J.P. Joule e J. von Mayer, enquanto a 2ª lei aos de S. Carnot, R. Clausius e W. Thomson (Lord Kelvin).

### III. ORIGENS E FUNDAMENTOS DA MECÂNICA ESTATÍSTICA

As leis da Termodinâmica, assim como as equações de Maxwell do Eletromagnetismo, resultam de observações fenomenológicas e não pressupõem um modelo específico para a matéria. O objetivo fundamental da Mecânica Estatística, termo usado pela primeira vez por Maxwell em 1879, é exatamente preencher esta lacuna através de uma teoria capaz de fazer previsões quantitativas para os observáveis macroscópicos (quantidades termodinâmicas) a partir da dinâmica, clássica ou quântica, de um modelo microscópico para a matéria. Devido ao grande número de graus de liberdade envolvidos ( $N \sim 10^{23}$ ), o método usual, através das equações de movimento do sistema, apresenta enormes dificuldades, algumas aparentemente insolúveis, particularmente na obtenção de resultados no limite termodinâmico ( $\lim V$  ou  $N \rightarrow \infty$ , acrescido de condições subsidiárias). Estas dificuldades motivaram a criação de métodos e conceitos inerentes a sistemas de muitas partículas.

Os métodos da Mecânica Estatística têm sua origem na teoria cinética dos gases, particularmente com os trabalhos de R. Clausius, J.C. Maxwell e L. Boltzmann sobre viscosidade, condutividade térmica e outras propriedades de transporte a partir de meados do século passado<sup>5</sup>. Neste período

foram introduzidos os conceitos de livre caminho médio de uma molécula do gás, proposta a função distribuição de velocidades moleculares, demonstrados os teoremas de virial e da equipartição de energia e formuladas diversas equações de transporte. Estes métodos e conceitos foram posteriormente aprofundados por Gibbs, para o caso de sistemas em equilíbrio, e usados pela primeira vez por Einstein no estudo de processos estocásticos (movimento Browniano). Por último, podemos citar os trabalhos de Planck e Einstein nos estudos da radiação do corpo negro e calor específico dos sólidos, em que estes métodos foram incorporados à Teoria Quântica.

#### A. CONTRIBUIÇÕES DE L. BOLTZMANN<sup>6</sup>

A função distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann,  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ , é definida tal que  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)d^3x d^3v$  é, probabilisticamente, o número de moléculas contidas em um elemento de volume  $d^3x$  em torno do vetor posição  $\vec{x}$ , com velocidades dentro do elemento de volume  $d^3v$  em torno de  $\vec{v}$  num dado instante de tempo  $t$ , satisfazendo a condição de normalização

$$\int d^3x d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t) = n \quad (18)$$

onde  $n = N/V$  é a densidade de moléculas do gás.

A função distribuição é solução da equação

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}} f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}} f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{col.} \quad (19)$$

onde  $\vec{F}$  é a força externa,  $m$  a massa da molécula e  $(\partial f / \partial t)_{col.}$  indica a variação de  $f$  devido a colisões entre as moléculas.

Boltzmann estudou soluções da Eq.(19) considerando apenas colisões binárias e desprezou qualquer correlação entre as moléculas que colidem, o que ficou conhecido como hipótese de caos molecular.

Apesar das simplificações Boltzmann derivou resultados surpreendentes. Para um gás em um banho térmico à temperatura  $T$  e na ausência de forças externas, a solução de equilíbrio (independente de  $t$ ) é a distribuição de Maxwell

$$f_M = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT) \quad (20)$$

Mais ainda, a quantidade  $H(t)$ , satisfaz

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad , \quad H = \int d^3v f(\vec{v}, t) \log f(\vec{v}, t) \quad (21)$$

de modo que  $dH/dt = 0$  só quando  $f = f_M$  e  $\lim_{t \rightarrow \infty} f(\vec{v}, t) = f_M$ , qualquer que seja a distribuição inicial.

O resultado acima é o teorema-H de Boltzmann<sup>7</sup>, o qual assume importância fundamental quando se identifica

$$S(t) \propto (-VH) \Rightarrow \frac{dS(t)}{dt} \geq 0 \quad (22)$$

A teoria cinética, substanciada pelo termo de colisão entre as moléculas, forneceu o primeiro modelo microscópico de irreversibilidade, em concordância com as expectativas da 2ª lei da Termodinâmica.

As principais objeções ao teorema-H de Boltzmann publicado em 1875, após a proposta de sua equação cinética em

1872, foram feitas por J. Loschmidt em 1876 e por E. Zermelo em 1896. Loschmidt apontou a contradição do teorema-*H* com as equações reversíveis da Mecânica Clássica, enquanto Zermelo evocou o “teorema de recorrência” de H. Poincaré (1890) o qual conclui, também baseado nas leis da Mecânica Clássica, que todo sistema retorna ao seu estado inicial após um “tempo de recorrência”, questionando portanto a solução de equilíbrio de Boltzmann.

Antes de comentarmos sobre estas questões é importante um breve relato da interpretação de Boltzmann sobre equilíbrio termodinâmico de um sistema, a generalização destas idéias por Gibbs e o significado de processos estocásticos.

Nos seus trabalhos de 1868 e 1871 Boltzmann estudou a correspondência entre valor médio temporal de uma quantidade física macroscópica e o valor termodinâmico da mesma quantidade. Nestes estudos (1871) foi introduzido, pela primeira vez, o conceito de *ensemble* estatístico, como forma de escapar ao difícil problema de acompanhar a evolução temporal de um sistema isolado composto de muitas partículas ( $N \rightarrow \infty$ ).

O valor médio temporal de uma quantidade física  $A$  é definido por

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t') dt' \quad (23)$$

onde  $A(t) = A(q(t), p(t))$  é o valor de  $A$  no instante  $t$  definido pelos valores das coordenadas  $(q(t), p(t)) = \{q_i(t), p_i(t); i = 1, \dots, N\}$  do espaço de fase (espaço- $\Gamma$ ) da Mecânica Clássica. Por outro lado, pode-se imaginar um conjunto de sistemas distribuídos no espaço de fase (*ensemble* estatístico) de tal forma que a densidade destes seja constante nas regiões compatíveis com as restrições impostas ao sistema original em estudo. Seja  $f(p, q)$  a função distribuição deste *ensemble* estatístico. O valor médio de  $A$  no *ensemble* é então dado por

$$\bar{A} = \int \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i f(q, p) A(q, p) \quad (24)$$

Boltzmann considerou que os valores médios definidos pelas Eqs.(23) e (24) são idênticos, e igual ao valor termodinâmico de  $A$ , o que ficou conhecido por hipótese ergódica: a trajetória de fase (evolução temporal) de um sistema dinâmico é tal que esta passa por todos os pontos compatíveis com as restrições mecânicas. Como justificativa Boltzmann considerou que durante a evolução, o tempo  $\Delta t$  gasto em um elemento de volume  $\Delta V$  do espaço de fase é proporcional a este elemento de volume, isto é,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{t} = \frac{\Delta V}{V} \quad (25)$$

onde  $V$  é o volume total da região visitada pela trajetória.

Vamos agora estudar o valor de  $H$  para o estado de equilíbrio ( $f = f_M$ ) e sua conexão com a entropia. Usando as Eqs.(20) e (21), obtemos

$$H = n \log \left[ n \left( \frac{m}{2\pi e k T} \right)^{3/2} \right] \quad (26)$$

Boltzmann postulou que  $S \propto (-VH)$  e que  $S$  mediria o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema como resultados das restrições mecânicas. De fato, para um gás ideal de  $N$  moléculas em um volume  $V$ , temos o “peso termodinâmico”<sup>7</sup>

$$W = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\delta E} \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i$$

$$\ln W = N \log \left[ V \left( \frac{4\pi e m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] \quad (27)$$

onde a integral no espaço- $\Gamma$  é submetida à restrição  $\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = 2mE$ , com  $E - \delta E \leq E \leq E + \delta E$ , onde  $\delta E$  mede a precisão com que se determina a energia de um sistema macroscópico isolado. Nota-se que a “constante” de proporcionalidade em  $S \propto (-VH)$  só pôde ser identificada após o advento da Mecânica Quântica ( $\Delta p \Delta x \sim h$ ), embora Gibbs tenha concluído (matematicamente) a necessidade de se considerar as partículas do gás indistinguíveis ( $1/N!$ ), fenômeno conhecido por **paradoxo de Gibbs**, e usado a teoria de grandes números, em particular a “fórmula” de Stirling:  $\ln N! \simeq N \ln N - N (N \rightarrow \infty)$ . Na comparação das Eqs.(25) e (26) deve-se fazer uso do **teorema de equipartição da energia**

$$\frac{1}{2} k T = \frac{1}{3} \frac{\int d^3 v f_M (1/2 m v^2)}{\int d^3 v f_M} = \frac{1}{3} \bar{E} \quad (28)$$

e lembrar que na formulação de Boltzmann usa-se velocidade em lugar do momento da partícula. Nesta última representação teríamos

$$f_M = n (1/2\pi m k T)^{3/2} \exp(-p^2/2mkT)$$

o que justifica a presença de  $m$  no numerador da Eq.(27).

Após estas considerações pode-se escrever a famosa “fórmula” de Boltzmann conectando a entropia com o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema em um dado instante de tempo  $t$

$$S_B = k \ln W \quad (29)$$

gravada no seu túmulo em Viena. Por motivos óbvios, a constante de proporcionalidade é denominada **constante de Boltzmann**.

## B. CONTRIBUIÇÕES DE J.W. GIBBS<sup>8</sup>

Como evidenciado no item anterior, a proposta de Boltzmann de como um sistema atinge o equilíbrio é essencialmente **dinâmica** e baseada na função distribuição de uma partícula e no teorema-H.

O método de Gibbs visou a generalização destas idéias para sistemas em equilíbrio, adotando uma função distribuição para o sistema como um todo.

Em um sistema clássico de  $N$  partículas o ponto  $(q(t), p(t)) = \{q_i(t), p_i(t); i = 1, \dots, 3N\}$  se move no espaço de fase de acordo com as equações de Hamilton da Mecânica.

A probabilidade de se encontrar um ponto de fase no elemento de volume  $d^{3N} q d^{3N} p = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i$ , em torno do ponto  $(q, p)$ , em um tempo  $t$ , é  $f(q, p; t) d^{3N} q d^{3N} p / h^{3N} N!$ . O teorema de Liouville assegura que existe conservação da densidade de probabilidade, isto é,

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, \mathcal{H}\} = 0 \quad (30)$$

onde  $\mathcal{H}(p, q)$  é o Hamiltoniano do sistema e  $\{ , \}$  é o colchete de Poisson. Como as trajetórias no espaço de fase não

se cruzam, o teorema garante que na evolução temporal o elemento de volume  $f(q, p; t) d^{3N}p d^{3N}q$  é conservado e

$$\int_{\Gamma} f(q, p; t) \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} = 1 \quad (31)$$

onde  $\Gamma$  é a região do espaço de fase onde o movimento do sistema é permitido pelas restrições mecânicas.

Motivado pela hipótese ergódica de Boltzmann, Gibbs considera um *ensemble* estatístico de um sistema em equilíbrio (réplicas do sistema original em estudo, cada um em um estado microscópico compatível com as restrições mecânicas), tal que sua função distribuição não é mais função do tempo.

Para um sistema em que a energia se conserva, o *ensemble* é chamado *microcanônico* e

$$f = \frac{1}{W}, \quad W = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\delta E} d^{3N}q d^{3N}p \quad (32)$$

onde já fizemos as correções quânticas necessárias. A Eq.(32) é conhecida como o postulado de igual probabilidade *a priori*.

A entropia é definida em semelhança ao teorema-H e a temperatura de acordo com a Termodinâmica

$$S_G = -k \langle \log f \rangle_f = \log W, \quad 1/T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (33)$$

onde  $\langle \rangle_f$  indica média no *ensemble*. Note que  $S_G$  coincide com a entropia de Boltzmann, Eq.(29), apenas para o sistema em equilíbrio.

Gibbs também introduziu a distribuição *canônica* para descrever um sistema em equilíbrio com um banho térmico à temperatura  $T$ , através das relações

$$f = e^{\beta(F - \mathcal{H}(q, p))} \quad (34a)$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \langle \mathcal{H} \rangle_f \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}q d^{3N}p f \mathcal{H} \end{aligned} \quad (34b)$$

$$S = -k \langle \log f \rangle_f \quad (34c)$$

$$F = \bar{E} - TS \quad (34d)$$

As correspondências entre os valores médios em cada *ensemble* da Mecânica Estatística e as grandezas termodinâmicas correspondentes são inequívocas e têm garantido o sucesso do método de Gibbs.

Uma quantidade de destaque neste método é a função de partição (*ensemble* canônico)

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (35)$$

através da qual se obtêm todas as quantidades termodinâmicas. No limite termodinâmico ( $V, N \rightarrow \infty, N/V = \text{cte}$ ), temos<sup>9</sup>

$$Z(\beta) = \int_{E_0}^{\infty} e^{-\beta E} \Omega(E) dE \quad (36)$$

onde  $\Omega(E)$  é a densidade de estados do sistema e  $E_0$  a energia do estado fundamental.

Por outro lado, utilizando a transformada inversa de Laplace, temos, para  $\beta E_0 \ll 1$ ,

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} e^{\beta E} Z(\beta) d\beta, \quad (\beta' > 0) \quad (37)$$

As Eqs.(36) e (37) podem ser obtidas através do método do ponto de sela (Darwin-Fowler), em que as seguintes condições devem ser obedecidas no limite termodinâmico:

i)

$$\frac{\sqrt{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}} = \frac{\delta E}{\bar{E}} \rightarrow 0 \quad (38)$$

O número de estados microscópicos do sistema com energias menores ou iguais a  $E$  satisfaz  $\Omega_0(E) \sim \exp[N\phi(E/N, V/N)]$ ,  $\Omega(E) = d\Omega_0/dE$ ,  $W(E) = \Omega(E)\delta E$ , com  $\phi, \phi' > 0$  e  $\phi'' = N\partial^2 \ln \Omega / \partial E^2 < 0$ , evidenciando o máximo acentuado da função  $\log \Omega(E) - \beta E$  para  $E = E^*$ , definido pela relação

$$\left. \frac{\partial \log \Omega(E)}{\partial E} \right|_{E^*} = \beta \quad (39)$$

ii)

$$\frac{\sqrt{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{kT^2 C_v}}{E} \sim \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \right) \rightarrow 0 \quad (40)$$

onde  $(E - \bar{E})^2 = \partial^2 \log Z / \partial \beta^2 > 0$ , evidenciando o mínimo acentuado da função  $\log Z(\beta) + \beta E$  para  $\beta = \beta^*$ , definido pela relação

$$\left. \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right|_{\beta^*} = -E \quad (41)$$

As condições acima asseguram que os valores médios estatísticos coincidem com os valores termodinâmicos e que os desvios médios quadráticos tendem a zero no limite termodinâmico. Estas mesmas condições asseguram o famoso teorema de equivalência dos *ensembles*: no cálculo de quantidades termodinâmicas o uso de um *ensemble* estatístico específico é uma questão de conveniência matemática. Uma vez que os resultados são obtidos a identificação com os valores termodinâmicos físicos é feita de acordo com as especificações fenomenológicas do sistema em estudo.

Gibbs introduziu o também chamado *ensemble grand-canônico* ( $\lim V \rightarrow \infty, \mu = \text{cte}$ ) em que  $f = \exp \beta(J - \mathcal{H} + \mu N)$ . Os valores médios da energia, entropia e número de partículas formalmente idênticas às Eqs.(34b), (34c) e  $\bar{N} = \langle N \rangle_f$ , respectivamente, e  $J$  satisfaz a Eq.(11) da Termodinâmica. Neste caso,  $(N - \bar{N})^2 = kT \partial \bar{N} / \partial \mu = \lambda [(\partial / \partial \lambda)(\lambda \partial \log Z / \partial \lambda)] > 0$ , onde  $E = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N(\beta)$ ,  $\lambda = \exp(\beta \mu)$ , é a função de partição do *ensemble* grand-canônico. Finalmente, devemos mencionar que o potencial de Gibbs, Eq.(10), ganhou popularidade a partir dos estudos do próprio Gibbs sobre mudanças de fase da matéria, quando introduziu sua "regra de fase"<sup>10</sup>. O *ensemble* estatístico correspondente à situação física em que  $G$  é mínimo é construído de forma análoga aos demais<sup>9</sup>, embora Gibbs não o tenha feito na Ref.(8).

### C. ESTADO DE EQUILÍBRIO E FLUTUAÇÕES

Inicialmente vamos enunciar o teorema do limite central e relacionar algumas propriedades da distribuição Gaussiana (normal).

Sejam  $y_1, y_2, \dots, y_n$  variáveis aleatórias (randômicas), obedecendo leis de distribuições com médias zero e variâncias finitas. Então, se definirmos a variável  $x = (\sum_{i=1}^n y_i)/\sqrt{n}$  e tomarmos  $\lim_{n \rightarrow \infty}$ , a lei de distribuição de  $x$  é a distribuição Gaussiana

$$P(\{y\}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp(-x^2/2\sigma^2) \quad (42)$$

onde  $\sigma^2 = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle (\sum_{i=1}^n y_i^2)/n \rangle$ .

Para  $N$  variáveis a distribuição Gaussiana generaliza na forma

$$W(\{x\}) = \frac{\beta^{1/2}}{(2\pi)^{N/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ij}x_i x_j\right) \quad (43)$$

onde índices repetidos indicam soma,  $\langle x_i x_j \rangle = (\beta^{-1})_{ij}$ , onde  $\beta^{-1}$  é a matriz inversa de  $\beta$  e  $\beta \equiv \det|\beta_{ij}|$ .

As variáveis  $x_i$  e  $x_j$  são ditas estatisticamente dependentes (independentes) quando  $\langle x_i x_j \rangle \neq 0$  ( $\langle x_i x_j \rangle = 0$ ).

Vamos examinar agora o que ocorre quando permitimos que quantidades termodinâmicas que determinam o valor da entropia fltuem. Então de  $S(\{x\}) = k \ln W(\{x\})$ , obtemos:  $S(\{x\}) \simeq S(0) - (\beta_{ij} x_i x_j)/2$ , onde por simplicidade supomos que o estado de equilíbrio é definido por  $x_i = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ).

Utilizando os métodos da Termodinâmica<sup>3</sup>, pode-se obter a distribuição de probabilidades para as variáveis do sistema ou sub-sistema de interesse. Por exemplo, se o sub-sistema é caracterizado pelo volume e temperatura, obtemos

$$W \propto \exp\left[-\frac{C_v}{2T^2}(\Delta T)^2 - \frac{1}{2kTVK_T}(\Delta V)^2\right] \quad (44)$$

de onde concluímos

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{T^2}{C_v}, \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = kTVK_T, \quad \langle \Delta V \Delta T \rangle = 0 \quad (45)$$

Nota-se que as flutuações de  $V$  e  $T$  são estatisticamente independentes, e que  $C_v > 0$  (já visto anteriormente) e  $K_T > 0$ , onde  $K_T = (-1/V)\partial V/\partial p)_T$  é a compressibilidade isotérmica. Para um gás ideal obtemos:  $\langle \sqrt{(\Delta T)^2} \rangle / T \sim 1/\sqrt{N}$  e  $\langle \sqrt{(\Delta V)^2} \rangle / V \sim 1/\sqrt{N}$ , de acordo com as expectativas da Mecânica Estatística de equilíbrio.

No contexto da Mecânica Estatística o estado de equilíbrio de um sistema é caracterizado por flutuações das quantidades termodinâmicas, em torno de valores médios, que são precisamente os valores termodinâmicos destas quantidades. Uma ilustração qualitativa desta situação é apresentada na Fig.1. Na maior parte do tempo as flutuações são da ordem  $(1/\sqrt{N})$ . Entretanto, é possível a ocorrência de flutuações excepcionalmente raras, de grande magnitude, como previsto pela distribuição Gaussiana (estados associados às "caudas" da distribuição, que se afastam assintoticamente da média zero). Estes estados fazem parte dos estados acessíveis ao sistema em seu estado de equilíbrio, embora excepcionalmente raros, e se repetem após tempos

extremamente longos, da ordem do tempo de recorrência de Poincaré. Como este tempo  $\sim e^N$ , estas ocorrências no limite termodinâmico, e conseqüentemente seus efeitos físicos, são absolutamente desprezíveis.

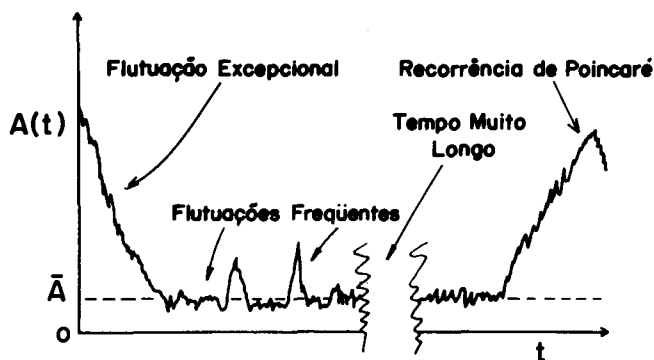


Figura 1. Ilustração do valor de uma quantidade termodinâmica em função do tempo, para um sistema macroscópico em equilíbrio termodinâmico.

#### D. MUDANÇAS DE ESTADO E FLUTUAÇÕES CRÍTICAS

Um dos tópicos de maior relevância na Física tem sido o estudo de mudanças de estado da matéria<sup>11</sup>, que na Mecânica Estatística denominamos de **Transições de Fase e Fenômenos Críticos**.

O trabalho pioneiro mais relevante na área foi certamente a tese de J.D. Van der Waals, apresentada em Leiden em 1873. Com base na teoria molecular Van der Waals apresentou a primeira teoria da transição líquido-gás. Um resultado fundamental da sua descrição foi o de demonstrar que a transição resultava da interação molecular através de duas contribuições: um termo atrativo de longo alcance, que modificava a pressão do gás ideal, e outro repulsivo (curto alcance), que modificava o volume disponível de ocupação, resultando em uma equação de estado "compatível" com os resultados experimentais. Parametrizando convenientemente as variáveis de sua equação de estado, Van der Waals anunciou em 1881 a lei dos estados correspondentes (resultados experimentais para diferentes fluidos colapsam em uma mesma curva) evidenciando, pela primeira vez, o caráter "universal" de um fenômeno crítico<sup>12</sup>.

Uma propriedade associada a este fenômeno, e conhecida desde o século passado, é a "opalescência crítica", em que a luz é fortemente espalhada por um fluido na vizinhança do ponto crítico líquido-gás. A explicação do fenômeno decorre da hipótese de que nesta vizinhança a correlação entre as moléculas do fluido envolve distâncias da ordem do comprimento de onda da luz (Ornstein e Zernike, 1914)<sup>13</sup>. De fato, assumindo invariância translacional no fluido, temos

$$\int d\vec{r} G_{n_1, n_2}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \langle (\Delta N)^2 \rangle = \bar{n} \left( \frac{K_T}{K_T^0} \right) \quad (46)$$

onde  $G_{n_1, n_2}(\vec{r})$  é a função de correlação densidade-densidade entre dois pontos do fluido,  $\bar{n}$  é a densidade média e  $K_T^0$  é a compressibilidade de um gás ideal.

Como experimentalmente  $K_{T \rightarrow T_c} \rightarrow \infty$ , conclui-se que à medida que nos aproximamos da temperatura crítica,  $T_c$ , a natureza das correlações moleculares se modificam e as flutuações de densidade aumentam dramaticamente [veja Eq.(44)]. Entramos no regime “crítico” da matéria.

Verifica-se que neste regime as quantidades termodinâmicas apresentam (matematicamente) “comportamentos singulares”, em geral bem descritos por leis de potência<sup>14</sup>. No caso da transição líquido-gás, por exemplo,  $K_T \sim |t|^{-\gamma} [t = (T - T_c)/T_c]$  e  $\xi \sim |t|^{-\nu}$ , onde  $\gamma, \nu$  são denominados expoentes críticos e  $\xi$  (comprimento de correlação) medem a distância linear de aglomerados de partículas fortemente correlacionadas.

A despeito das propriedades peculiares, o comportamento crítico da matéria é bem descrito pela Mecânica Estatística de equilíbrio. A prova deste fato foi dada por L. Onsager, em 1944, através da solução exata do modelo de Ising<sup>15</sup> (sistema de spins, assumindo valores  $\pm 1$ , em um retículo cristalino bidimensional). A solução evidencia claramente os comportamentos singulares das quantidades termodinâmicas, sendo até hoje um paradigma entre os raros exemplos de modelos exatamente solúveis da Mecânica Estatística.

Como o comportamento crítico da matéria é caracterizado por enormes flutuações nos valores de determinadas quantidades termodinâmicas é de se esperar que conceitos e métodos especiais sejam necessários para um entendimento mais completo deste regime.

Uma característica fundamental dos fenômenos críticos é a invariância por escala<sup>16</sup> (B. Widom, 1965, L. Kadanoff, 1966). Esta “simetria” é expressa no fato de que o potencial de Gibbs é uma função homogênea generalizada das variáveis termodinâmicas relevantes no ponto crítico

$$G(L^y t, L^x p) = L^d G(t, p) \quad (47)$$

onde  $p = (p - p_c)/p_c$ ,  $d$  é a dimensionalidade do sistema e  $L$  define a transformação de escala do sistema. Como na transição líquido-gás as variáveis relevantes são a pressão e temperatura, apenas dois dos expoentes críticos são independentes. Através da hipótese acima várias “relações de escala” são obtidas, em concordância com os resultados experimentais.

O método do grupo de renormalização de Wilson (1971)<sup>17</sup> consiste em efetuar transformações de escala nas variáveis microscópicas de forma a preservar as relações

$$G(H') = L^d G(H) \quad , \quad H' = RH \quad (48)$$

onde  $H'$  é o Hamiltoniano do sistema após as transformações de escala definidas formalmente pelo operador  $R$ . A aplicação repetida desta operação resulta na equação de ponto fixo

$$H^* = RH^* \quad (49)$$

onde  $H^*$  é o Hamiltoniano que contém o “essencial” para uma descrição consistente das propriedades críticas do sistema. A linearização das equações representativas do sistema próximo ao ponto fixo permite o cálculo dos expoentes que determinam o comportamento crítico assintótico (renormalização dos acoplamentos contidos em  $H$ ).

O grupo de renormalização comprovou a invariância por escala e as propriedades de “universalidade” que caracterizam os fenômenos críticos. Em particular, demonstrou que os expoentes críticos dependem apenas da dimensionalidade do sistema, do número de componentes do campo que caracteriza a “ordem” do sistema (no caso da transição líquido-gás

o parâmetro de ordem é proporcional a  $(\rho_L - \rho_G)$ , onde  $\rho_L, \rho_G$  são as densidades da fase líquida e gasosa, respectivamente), da simetria do sistema e do alcance das interações. Desta forma, dois sistemas físicos distintos, porém satisfazendo os mesmos “requerimentos” de comportamento crítico, terão os expoentes críticos e outras “quantidades universais” idênticos.

## E. A. EINSTEIN, MOVIMENTO BROWNIANO E PROCESSOS ESTOCÁSTICOS

Uma das aplicações mais importantes dos métodos da teoria cinética dos gases e Mecânica Estatística foi a descrição de Einstein para o movimento de partículas em suspensão em um líquido (movimento Browniano, em homenagem ao seu descobridor, Robert Brown, em 1828). Os estudos de Einstein<sup>18</sup> marcaram o início (1905) do uso de métodos estocásticos na Física e na Química, tornando-se hoje uma área das mais férteis e de uso muito diverso<sup>19</sup>.

De uma maneira geral um processo estocástico é o resultado de interações e mecanismos complexos ocorrendo em um sistema de muitas partículas. Em muitos casos, porém, é conveniente separar o sistema em um sub-sistema de interesse específico e a “vizinhança”, cuja ação no sub-sistema introduz os efeitos estocásticos. No caso do movimento Browniano o sub-sistema é a partícula em suspensão e a vizinhança é o líquido composto de moléculas em movimento de acordo com a teoria cinética dos gases.

Nossa apresentação dos resultados utiliza a adaptação de Kubo<sup>20</sup> da versão de Langevin para o movimento Browniano.

A equação de Langevin (1908) é escrita na forma

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -m \gamma \vec{v} + \vec{F}(t) \quad (50)$$

onde  $m$  e  $\vec{v}$  são a massa e a velocidade da partícula em suspensão,  $\gamma$  é o “coeficiente de fricção” entre a molécula e o líquido e  $\vec{F}(t)$  é uma “força aleatória”, representando a “parte estocástica” de interação do líquido com a partícula.

A integração direta da Eq.(45) nos dá

$$\begin{aligned} \vec{v}(t) &= \vec{v}_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{-\gamma t'} \vec{F}(t') \\ \vec{x}(t) &= \int_0^t \vec{v}(t') dt' \end{aligned} \quad (51)$$

onde  $\vec{x}_0 = 0$  e  $\vec{v}_0$  são a posição e velocidade da partícula em  $t_0 = 0$ .

O caráter estocástico do problema é introduzido supondo que  $\langle \vec{F}(t_1) \cdot \vec{F}(t_2) \rangle = f(|t_1 - t_2|)$ , onde  $f(|t|)$  obedece uma distribuição com forte máximo em  $t = 0$ , ou, em particular

$$\langle \vec{F}(t_1) \cdot \vec{F}(t_2) \rangle = 2I\delta(|t_1 - t_2|) \quad (52)$$

onde  $I$  é a intensidade da potência espectral de  $\vec{F}(t)$ , denominado ruído branco. A média é supostamente feita em um ensemble de partículas Brownianas com uma dada  $\vec{v}_0$  em  $t_0$ . A hipótese é bastante razoável, pois a média temporal é praticamente nula, uma vez que  $\vec{F}(t)$  é o efeito acumulado de colisões não correlacionadas e portanto a distribuição deve obedecer ao teorema do limite central.

Com as hipóteses acima e as Eqs.(51) e (52), obtém-se

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{v}_0 e^{-\gamma t} \quad (53)$$

$$\langle (\bar{v}(t) - \langle \bar{v}(t) \rangle)^2 \rangle = \frac{I}{m^2 \gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (54)$$

Das Eqs.(53) e (54) tem-se uma descrição fenomenológica evidente: para tempos  $t \ll (2\gamma)^{-1}$ ,  $\langle \bar{v}(t) \rangle^2 \approx v_0^2$ , mas para  $t \gg (2\gamma)^{-1}$ , o valor inicial já não importa e as flutuações de velocidade dependem apenas do mecanismo de colisão, isto é,  $\langle \bar{v}(2\gamma t \gg 1) \rangle \rightarrow 0$  e  $\langle (\bar{v}(2\gamma t \gg 1))^2 \rangle \rightarrow I/m^2 \gamma$ . O valor de  $I$  é fixado pelo teorema de equipartição da energia (supondo que o movimento da partícula é tridimensional), Eq.(28),

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle (\bar{v}(t))^2 \rangle = \frac{I}{m^2 \gamma} = \frac{3kT}{m} \quad (55)$$

e usando a Eq.(47),

$$I = \int_0^{\infty} \langle \bar{F}(0) \cdot \bar{F}(t) \rangle dt = 3m\gamma kT \quad (56)$$

Os resultados acima permitem estabelecer a distribuição de velocidades para a partícula

$$f(\bar{v}, t; \bar{v}_0) = \left( \frac{m}{2\pi kT(1 - e^{-2\gamma t})} \right)^{3/2} \times \exp \left[ \frac{-m(\bar{v} - \bar{v}_0 e^{-\gamma t})^2}{2kT(1 - e^{-2\gamma t})} \right] \quad (57)$$

a qual, para  $t \rightarrow \infty$ , é a distribuição de Maxwell, Eq.(20) para  $n = 1$ . A distribuição, Eq.(57), obedece a equação de Fokker-Planck (1914,1917)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \gamma \bar{\nabla}_{\bar{v}} \cdot (\bar{v} f) + \frac{\gamma kT}{m} \nabla_{\bar{v}}^2 f \quad (58)$$

Este resultado faz a conexão entre os métodos de Einstein-Langevin e os métodos estocásticos explícitos que possibilitam a derivação formal da equação de Fokker-Planck. Em particular, supõem-se que a probabilidade de transição  $\omega(\bar{v}_3, t_3 | \bar{v}_1, t_1)$ , ou probabilidade condicionada, obedece a equação integral de Chapman-Kolmogorov<sup>21,22</sup>

$$\omega(\bar{v}_3, t_3 | \bar{v}_1, t_1) = \int d\bar{v}_2 \omega(\bar{v}_3, t_3 | \bar{v}_2, t_2) \omega(\bar{v}_2, t_2 | \bar{v}_1, t_1) \quad (59)$$

a qual caracteriza o que se denomina de processo Markoviano<sup>22,23</sup>: a probabilidade de transição entre dois estados é o produto das probabilidades de transição entre estados sucessivos no tempo, com os dois estados de interesse nos extremos do intervalo e soma sobre todos os estados intermediários. Os passos sucessivos são portanto estatisticamente independentes. Supondo que  $\omega(\bar{v}_2, t_2 | \bar{v}_1, t_1) = \omega(\bar{v}_2, t_2 - t_1 | \bar{v}_1)$ ,  $f(\bar{v}, t; \bar{v}_0)$ , Eq.(44), resulta das transições acima referidas, com  $\lim_{t \rightarrow 0} f(\bar{v}, t; \bar{v}_0) = \delta(\bar{v} - \bar{v}_0)$ .

Outro resultado importante do movimento Browniano é a distribuição de probabilidade de deslocamento da partícula<sup>18</sup> ( $\bar{x}_0 = 0, t_0 = 0$ )

$$f(\bar{x}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp \left( -\frac{\bar{x}^2(t)}{4Dt} \right) \quad (60)$$

onde  $\langle \bar{x}^2(t) \rangle = 6Dt$ ,  $D = 3kT/m\gamma$  é o coeficiente de difusão.  $f(\bar{x}(t))$  obedece a equação de difusão

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \nabla_{\bar{x}}^2 f \quad (61)$$

que é uma equação (simplificada) do tipo Fokker-Planck. A Eq.(60) é válida para  $\gamma t \gg 1$  e supõem-se uma média na distribuição de velocidades iniciais (ensemble de partículas Brownianas) tal que  $\langle \bar{x}(t) \rangle = 0$ .

O movimento Browniano pode também ser usado para exemplificar o teorema de flutuação-dissipação<sup>20,24</sup>. Neste caso, a Eq.(50) é generalizada na forma

$$m \frac{d\bar{v}(t)}{dt} = -m \int_{-\infty}^t \gamma^M(t-t') \bar{v}(t') dt' + \bar{F}(t) + \bar{F}_{\text{ext}}(t) \quad (62)$$

onde introduziu-se memória no termo de fricção e  $F_{\text{ext}}(t)$  é uma força externa. A força externa possibilita a definição da mobilidade  $\mu(\omega) : \langle \bar{x}(t) \rangle = \text{Re} \mu(\omega) \bar{F}_{\text{ext}} e^{i\omega t}$ ,  $\mu(\omega) = [m(i\omega + \gamma)]^{-1}$ , com  $\bar{F}_{\text{ext}}(t) = \bar{F}_{\text{ext}} e^{i\omega t}$  e  $\gamma(t-t') = \gamma \delta(t-t')$ .

Com estes resultados e a definição do coeficiente de difusão, Eq.(60), obtemos a relação de Einstein<sup>18</sup>

$$D = \mu(0)kT \quad (63)$$

Por outro lado, para  $\bar{F}_{\text{ext}}(t) = 0$ , o teorema de flutuação-dissipação é expresso pelas equações

$$\mu(\omega) = \frac{1}{3kT} \int_0^{\infty} dt \langle \bar{v}(t_0) \cdot \bar{v}(t_0 + t) \rangle e^{-i\omega t} \quad (64)$$

$$\gamma(\omega) = \frac{1}{3mkT} \int_0^{\infty} dt \langle \bar{F}(t_0) \cdot \bar{F}(t_0 + t) \rangle e^{-i\omega t} \quad (65)$$

Note que estas generalizam as Eqs.(55) e (56) que são válidas no limite estático ( $\omega = 0$ ). De fato,  $\int_0^t \langle \bar{v}(t_0) \cdot \bar{v}(t_0 + t) \rangle dt \sim \langle \bar{v}^2 \rangle \int_0^{\infty} e^{-\gamma t} dt = 3kT/m\gamma$ , isto é,  $\mu(0) = 1/m\gamma$ , e para  $\omega = 0$  a Eq.(65) reproduz a Eq.(56).

Finalmente, devemos mencionar que a equação de Fokker-Planck é uma versão contínua da equação master, escrita na forma<sup>23</sup>

$$\frac{\partial P}{\partial t}(x, t) = \int dx' [\omega(x|x')P(x', t) - \omega(x'|x)P(x, t)] \quad (66)$$

$$P(x_2, t_2) = \int dx_1 \omega(x_2, t_2 | x_1, t_1) P(x_1, t_1) \quad (67)$$

onde  $P(x, t)$  é a função distribuição de probabilidade, com referência a um estado inicial  $(x_0, t_0)$  e  $\omega$  satisfaz a condição de balanceamento detalhado,  $\omega(x|x') = \omega(x'|x)$ . Note que como a equação master só envolve quantidades reais e positivas, esta não é invariante sob inversão temporal,  $t \rightarrow -t$ , e consequentemente, é apropriada para descrição de processos (Markovianos) irreversíveis.

## F. TEORIA ERGÓDICA E MECÂNICA ESTADÍSTICA<sup>25,26</sup>

A hipótese ergódica motivou grande atividade por parte de físicos-matemáticos, criando posteriormente uma área ativa na matemática moderna.



A hipótese original de Boltzmann de que a trajetória de um sistema dinâmico no espaço de fase passa por todos os pontos compatíveis com as restrições mecânicas foi facilmente refutada por A. Rosenthan e M. Plancherel (1913), com base em um teorema topológico: uma trajetória unidimensional pode preencher "densamente" um espaço de dimensão maior mas não passará por todos os pontos do domínio.

Em 1923 E. Fermi introduziu a hipótese de quasi-ergodicidade, em que a trajetória do sistema passa arbitrariamente próximo (vizinhança) de todos os pontos do domínio.

Um passo fundamental foi prova do que se chama teorema ergódico, associado aos nomes de G.D. Birkhoff (1931), J. von Neumann (1932) e E. Hopf (1934,1937). O teorema afirma que, se uma função dinâmica  $A$  é integrável (finita) no espaço de fase, então

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^t dt A(x_t) = \int_{\Gamma} d\mu_0 A(x) \quad (68)$$

onde  $x(\{q_i\}, \{p_i\})$  e  $d\mu_0$  é a medida de um domínio infinitesimal em  $\Gamma$  no tempo  $t_0$  [ $\mu(\Gamma) = \int_{\Gamma} d\mu = \int_{\Gamma} dx F(x) = 1$ , onde  $F(x)$  é uma função peso.

A igualdade (68) é válida se e somente se o espaço de fase é metricamente indecomposto (fluxo metricamente transitivo), isto é, o espaço de fase não pode ser separado em duas regiões invariantes, cujas medidas sejam diferentes de zero e um. Normalmente o domínio considerado indecomposto é aquele restrito pelas condições mecânicas associadas a integrais de movimento "triviais" (energia, por exemplo).

O exemplo mais simples de um sistema ergódico é o de um oscilador harmônico, com domínio no espaço de fase restrito a superfícies de energia constante.

Entretanto, um sistema composto de osciladores harmônicos desacoplados é não-ergódico, devido às integrais de movimento (energias individuais dos modos) que não são constantes na superfície de energia total. A esperança era de que a ergodicidade apareceria através do acoplamento que permitiria troca de energia entre os modos. A negativa veio com o chamado Teorema KAM, devido a A.N. Kolmogorov (1954), V.I. Arnold (1963) e J. Moser (1962), o qual prova que se as frequências dos modos não são comensuráveis (razões não são números racionais), a introdução de uma pequena perturbação não torna o sistema ergódico (em 1955, E. Fermi, J. Pasta e S.W. Ulam comprovaram o fato através de simulação numérica). Trabalhos posteriores [M. Henon e C. Heiles (1964), G. Walker e J. Ford (1969) e J. Ford e G.H. Lunsford (1970)], usando termos de acoplamento não-lineares, mostraram que à medida que a energia do sistema aumenta, a região de não-ergodicidade diminui substancialmente. É de se supor, portanto, que em um sistema macroscópico ergodicidade seja regra e não exceção.

No caso de um gás ideal, como as energias das moléculas são integrais de movimento, o sistema seria não-ergódico. A questão que se coloca então é se um gás fracamente interagente satisfaz o teorema KAM(?) Na realidade, qualquer interação mais ou menos realista deve incluir um termo de repulsão do tipo esfera dura, que certamente não está incluída no domínio do teorema.

Na Fig.2.(a) apresentamos um esquema de um elemento de volume do espaço de fase movendo-se sem distorção e retornando ao seu estado inicial periodicamente. É o caso de osciladores harmônicos satisfazendo o teorema KAM. O sistema é não-ergódico. As trajetórias de pontos representativos no espaço de fase são curvas fechadas em um toro. Na Fig.2.(b) a forma do elemento de volume é "fracamente"

alterada e seu movimento é não-periódico. No lim  $t \rightarrow \infty$ , o elemento de volume visita todos os elementos (arbitrariamente pequenos) do domínio no espaço de fase um número infinito de vezes. Um sistema com estas características é dito ergódico.

Quando o fluxo no espaço de fase é tal que a forma inicial do elemento de volume muda "drasticamente" com o tempo, apresentando filamentos, etc, até que com o passar do tempo o elemento de volume se encontra distribuído uniformemente em todo o domínio [veja Fig.2.(c)], este é dito do tipo misturante (*mixing*). Uma visão intuitiva deste tipo de fluxo é o movimento de uma pequena quantidade de tinta azul jogada em um copo d'água. Note que todo fluxo misturante é ergódico, mas o reverso não é verdadeiro.

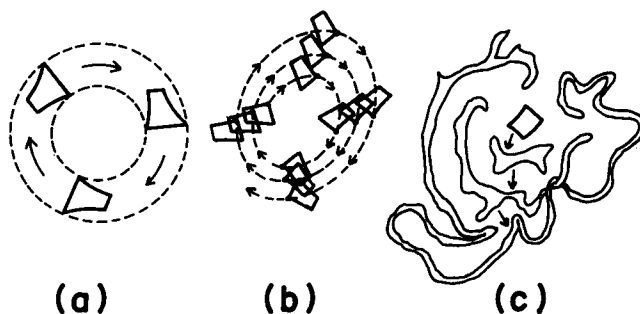


Figura 2. Ilustração de fluxos de elementos de volume no espaço de fase: (a) sistema não-ergódico; (b) sistema ergódico; (c) sistema misturante. Adaptado da Ref.21.

Um resultado surpreendente foi anunciado por Ya.G. Sinai em 1962: um sistema de esferas duras ( $N \geq 2$ ) em uma caixa de paredes duras é misturante. Este resultado destruiu uma expectativa antiga de que um fluxo misturante seria uma propriedade de sistemas de muitas partículas.

Uma forma matematicamente simples de definir um fluxo misturante é caracterizando a medida da intersecção de uma região  $A_t$ , que evolui de acordo com o fluxo misturante, e uma região  $B$ , fixa, ambos do domínio do espaço de fase. Um fluxo é dito misturante se a seguinte propriedade é verdadeira:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\mu_0(A_t \cap B)}{\mu_0(B)} = \mu_0(A_t) = \mu_0(A_0) \quad (69)$$

É possível caracterizar também o comportamento das funções de correlação e coeficientes de transporte para os dois principais casos de fluxo no espaço de fase analisados.

Para um fluxo misturante, temos

$$\lim_{|t| \rightarrow \infty} (\langle g(t)f \rangle - \langle g \rangle \langle f \rangle) \rightarrow 0 \quad (70)$$

com  $\langle g^2 \rangle < \infty$ ,  $\langle f^2 \rangle < \infty$ ; ou seja, as funções tornam-se não-correlacionadas quando  $t \rightarrow \infty$ .

No caso de fluxo ergódico

$$\lim_{t \rightarrow \pm \infty} \frac{1}{t} \int_0^t (\langle g(t')f \rangle - \langle g \rangle \langle f \rangle) dt' \rightarrow 0 \quad (71)$$

Lembrando o exemplo do movimento Browniano, mostramos que a mobilidade (ou coeficiente de difusão), Eqs.(63),

(64), para  $\omega = 0$ , é dado pela integral no tempo da correlação de velocidades da partícula. Supondo que o sistema é misturante, a Eq.(70) garante a convergência da integral (coeficiente de difusão). Entretanto, para sistemas finitos (confinados em uma caixa) Lebowitz<sup>25</sup> mostrou que no lim  $t \rightarrow \infty$  a integral é zero, ou seja, o coeficiente de difusão é nulo. Este resultado sugere que as fórmulas de transporte do tipo Einstein-Kubo (Teorema de flutuação dissipação) só possuem significado físico (dissipação não nula) no limite termodinâmico.

Finalmente, devemos observar que Gibbs<sup>8</sup> foi o primeiro a notar que a função distribuição  $f_t$  de um ensemble de um sistema misturante não tende para o limite usual do tipo “média-fina” (*fine-grained*) ou média pontual, de uma distribuição usual  $f_t(x)$ , quando  $t \rightarrow \infty$ . Estes estudos foram aprofundados por Von Neumann e Hopf. O limite é na verdade o que se denomina de “média grosseira” (*coarse-grained*) ou limite “fraco”. Este limite fraco é uma média em células do espaço de fase,  $\bar{f}_t(x)$ . Contrariamente ao caso da média fina, cuja entropia associada não varia no tempo, a entropia associada à distribuição “média-grossa” aumenta com o tempo e tende ao valor de equilíbrio.

## G. MECÂNICA ESTATÍSTICA E MECÂNICA QUÂNTICA

No último terço do século passado, período em que Boltzmann desenvolveu a maior parte de suas atividades científicas, a Física Clássica se encontrava com vários de seus alicerces já consolidados: a Mecânica Clássica [G. Galilei (1638); I. Newton (1687)], o Eletromagnetismo/Ótica [M. Faraday (1844-1855); J.C. Maxwell (1873)] e a Termodinâmica (veja item III.A).

Entre as questões de maior desafio estava a de se entender a natureza da radiação térmica, em particular usando os conhecimentos adquiridos sobre radiação eletromagnética, na versão clássica (ondulatória) do eletromagnetismo, das leis da Termodinâmica e da Mecânica Estatística. O problema proposto era então o de explicar a distribuição espectral da radiação do corpo negro (absorvedor e emissor ideal), materializado por uma cavidade com “pequena abertura”, resultando que a radiação, emitida através da abertura, depende apenas da temperatura das paredes em equilíbrio térmico com a radiação no interior da cavidade.

Para conciliar a teoria com as observações experimentais, Planck (1900) foi “forçado” a admitir que a radiação era emitida em forma de *quanta* ou energias discretas dadas por  $\epsilon_n = nh\nu$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , onde  $\nu$  é a frequência da radiação emitida e  $h$  uma constante, que posteriormente se denominou **constante de Planck**. A energia média por “oscilador”, para uma cavidade à temperatura  $T$ , é então dada por

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n e^{-\epsilon_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n/kT}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (72)$$

Este foi certamente o resultado mais importante que os métodos e conceitos da Mecânica Estatística deram à Física em geral, uma vez que a questão da “quantização da matéria” não ficou restrita à radiação, tendo a constante de Planck adquirido caráter universal.

Multiplicando a Eq.(72) pelo número de osciladores com comprimento de onda entre  $\lambda$  ( $= c/\nu$ , onde  $c$  é a velocidade da luz) e  $\lambda + \Delta\lambda$  por unidade de volume, ( $8\pi/\lambda^4$ ), temos o espectro de radiação do corpo negro (Planck, 1900)

$$u(\lambda, T)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (73)$$

A fórmula de radiação de Planck explicou os casos limites observados. Em particular, para  $\lambda kT \gg hc$ ,  $u(\lambda, T) \simeq 8\pi kT/\lambda^4$  (lei de Rayleigh-Jeans), o espectro é o previsto pela teoria clássica da radiação e pelo teorema da equipartição de energia em que cada modo em equilíbrio térmico tem energia média  $kT/2$  (lembrar que cada oscilador tem 2 modos, correspondentes às duas polarizações independentes da radiação eletromagnética). No limite oposto  $\lambda kT \ll hc$ ,  $\epsilon(\lambda, T) [\sim \exp(-hc/\lambda kT)] \rightarrow 0$ , pois a energia térmica não é mais suficiente para “estimular” os osciladores além do “ponto zero” de energia,  $h\nu/2$ .

Na Fig.3 apresentamos o espectro de radiação de fundo do universo observado em 1990<sup>27</sup>, reminescente da época ( $\sim 300.000$  anos depois de *Big Bang*) em que fótons e matéria se “desacoplaram” e os fótons entraram em equilíbrio térmico a uma “temperatura de corpo negro” de  $\sim 3000K$ . Com a expansão do universo a temperatura de corpo negro é agora de  $\simeq 2.7K$ , como previsto pelas teorias da Astrofísica. A concordância do espectro de radiação observado e o “ajuste” usando a fórmula de Planck, Eq.(73), é realmente espetacular, como mostra a Fig.3. Mais recentemente<sup>28</sup>, novas medidas indicam que a temperatura de corpo negro do universo não é uniforme, isto é, flutuações de temperatura da ordem de  $\Delta T/T \sim 6 \times 10^{-6}$  (!) foram detectadas, sugerindo pequenas variações na densidade de matéria do universo primordial, consistente, por exemplo, com a versão do *Big Bang* denominada de “universo inflacionário”.

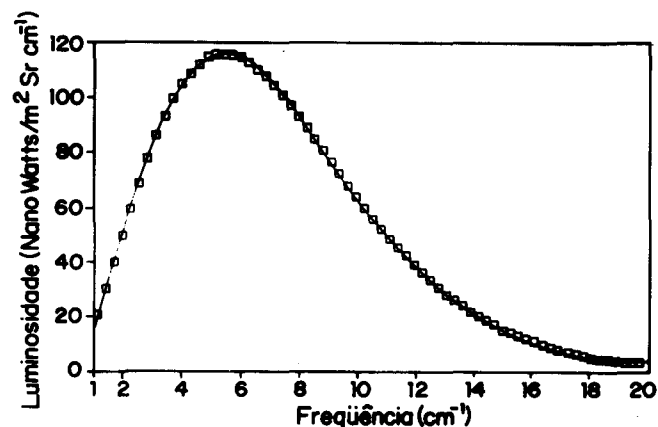


Figura 3. Espectro da radiação de fundo do Universo (Ref.27).

Embora tenha proposto a quantização dos modos na cavidade, Planck não ousou generalizar esta idéia para outras situações físicas. Isto foi feito por Einstein em 1905 (efeito fotoelétrico) para o caso de radiação eletromagnética no vácuo (fótons) e em 1906 para os modos próprios de vibração de um cristal.

Neste último caso a energia média por modo é formalmente dada pela Eq.(67), resultando no calor específico molar para o sólido dado por

$$C_V = 3N \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} = 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (74)$$

Para  $kT \gg h\nu$ , o resultado de Einstein,  $C_V \simeq 3R$ , concorda com a lei de Dulong-Petit, enquanto que em baixas

temperaturas,  $kT \ll h\nu$ ,  $C_V(\sim e^{-h\nu/kT}) \rightarrow 0$ , resolvendo um dos paradoxos da Termodinâmica devido ao uso irrestrito do teorema de equipartição da energia. O modelo de Einstein foi posteriormente aperfeiçoado por P. Debye (1912), que admitindo um *continuum* de frequências para os osciladores, encontra  $C_V(kT \ll h\nu) \sim T^3$ , de acordo com as observações experimentais.

A estatística quântica de partículas foi completada com os trabalhos de Bose e Einstein (1924) e Fermi, Dirac e Pauli (1925), em que o spin e a estatística das partículas foram diretamente correlacionados: para **bosons**, partículas de spin inteiro, a distribuição de ocupação é similar à de Planck para fótons (potencial químico nulo)

$$\bar{n}_B = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} \quad (75)$$

e para partículas de spin semi-inteiro, **fermions**,

$$\bar{n}_F = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \quad (76)$$

A estatística de Fermi e o princípio de Pauli (apenas uma partícula em cada estado quântico) são fundamentais na explicação da estabilidade dos átomos e das propriedades dos metais e sólidos em geral.

Com o desenvolvimento “completo” do formalismo da *Mecânica Quântica*<sup>29</sup> no final da década de 30 e primeiros anos da seguinte, seus conceitos foram incorporados à Mecânica Estatística dando origem à *Mecânica Estatística Quântica*<sup>30</sup>.

Neste contexto é importante a distinção entre um “sistema puro”, descrito por uma função de onda e um “sistema misto” em que não é possível assegurar com precisão qual o estado quântico do sistema. Os sistemas macroscópicos de interesse da Mecânica Estatística são enquadrados no último caso, situação em que as médias das quantidades físicas são calculadas através da definição

$$\bar{A} = \sum_{m,n} \rho_{m,n} A_{n,m} = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) \quad (77)$$

onde  $A_{n,m} = \langle m|\hat{A}|n \rangle$  é o elemento de matriz do operador quântico associado à quantidade física  $A$ , entre dois estados quânticos acessíveis ao sistema ( $\sum_n |n \rangle \langle n| = 1$ ), e  $\hat{\rho}$  é o operador **matriz densidade**<sup>29,30</sup>, ( $\hat{\rho} = \sum_{m,n} \delta_{m,n} |m \rangle \langle n|$ ,  $\text{Tr}\hat{\rho} = 1$ ), cujos elementos de matriz definem a “precisão macroscópica” com que se conhece o sistema. Em particular numa representação em que  $\hat{\rho}$  é diagonal  $\rho_{m,m}$  mede a probabilidade do sistema se encontrar no estado  $|m \rangle$ .

Em um ensemble microcanônico<sup>31</sup>

$$\hat{\rho} = \frac{1}{W} \sum_{\delta E} |E \rangle \langle E| \quad (78)$$

onde  $W(E, \delta E)$  é o número de estados quânticos com energias entre  $E$  e  $E + \delta E$ . A expressão (78) é a versão quântica do postulado de igual probabilidade *a priori*, introduzido na seção III.B. A versão quântica do *ensemble* canônico é obtida formalmente das Eqs.(34) com as substituições:

$$\mathcal{H}(q, p) \rightarrow \hat{H}, (h^{3N} N!)^{-1} \int d^{3N} q d^{3N} p \rightarrow \sum_E$$

e

$$f \rightarrow \hat{\rho} = \frac{\exp(-\beta\hat{H})}{\text{Tr}[\exp(-\beta\hat{H})]} \quad (79)$$

Com as prescrições acima toda a discussão apresentada no item II.B é também válida para a Mecânica Estatística Quântica de equilíbrio. Em particular, no contexto quântico o princípio de Nernst exige que o estado fundamental seja não-degenerado. Por outro lado, usando-se as equações de Heisenberg, pode-se obter a evolução temporal de  $\hat{\rho}$ , na forma

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] \quad (80)$$

que é o análogo quântico do teorema de Liouville, Eq.(30). Em particular, se  $\hat{\rho}$  comuta com  $\hat{H}$ ,  $\partial \hat{\rho} / \partial t = 0$ . A equivalência de (30) e (80) pode também ser notada através do princípio da correspondência  $\{ , \} \rightarrow (-i/\hbar) [ , ]$ .

Para finalizar faremos algumas observações sobre a questão de irreversibilidade a nível quântico.

Na Mecânica Quântica a evolução temporal é determinada pelo operador  $\hat{U}_t = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)$  e o valor esperado da energia em um estado  $|\psi \rangle$  é dado por  $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ . Na Mecânica Clássica, entretanto, a evolução temporal e o “processo de medida” são não-correlacionados.

A questão que se coloca é a seguinte: ao efetuarmos medidas de quantidades termodinâmicas (sistemas macroscópicos) as correlações quânticas (interferência entre estados quânticos macroscópicos) ainda persistem?

Esta questão vem sendo abordada desde os primórdios da Mecânica Quântica e pode ser materializada na metáfora do gato de Schrödinger<sup>32</sup>.

O uso da matriz densidade, como exposto neste item, nega tal possibilidade em sistemas termodinâmicos. Uma exposição recente da tentativa de se derivar uma equação master a partir da Mecânica Quântica foi feita por Van Kampen<sup>33</sup>. No processo de derivação fica claro que isto só é possível se a “média grosseira” (*coarse-grained*) dos termos de interferência é nula para sistemas termodinâmicos. Se isto é verdade (não há qualquer prova rigorosa) a distribuição de probabilidade de se encontrar um estado quântico macroscópico  $j$  satisfaz a equação master

$$\frac{\partial P_j}{\partial t} = \sum_{j'} (W_{jj'} P_{j'} - W_{j'j} P_j) \quad (81)$$

onde  $W_{jj'}$  é a probabilidade de transição entre estados, calculada **microscopicamente** em teoria de perturbação de 1<sup>o</sup> ordem (regra de ouro de Fermi).

Sendo a equação master irreversível, a “média grosseira” é a responsável pela introdução de irreversibilidade na evolução temporal do sistema quântico macroscópico (lembrar que a equação de Schrödinger é reversível no tempo). Isto implica que a evolução gerada pelo Hamiltoniano, após a “média grossa”, é mutilada e só variações com períodos menores que  $\hbar/\delta E$  são considerados. Deve-se também mencionar que no caso quântico, por exemplo um elétron propagando-se em um meio randômico<sup>34</sup>, o sistema é irreversível (ausência de recorrência de Poincaré) se  $\lim V \rightarrow \infty$  é efetuado antes de se fazer o tempo de observação muito longo. Neste caso os níveis quânticos discretos não podem ser “resolvidos” ( $\Delta E \ll \hbar/\tau$ , onde  $\Delta E$  é a diferença entre níveis e  $\tau_0$  é o tempo de observação) e tem-se na verdade uma densidade de estados mediada em um intervalo  $\hbar/\tau_0$ .

# H. L. BOLTZMANN E A INTERPRETAÇÃO MICROSCÓPICA DA 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

O termo de colisão da equação de Boltzmann, Eq.(19), pode ser escrito na forma<sup>35,36</sup>

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \int d^3 v_1 \int d\sigma |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma(\Omega) (f' f'_1 - f f_1) \quad (82)$$

onde  $\vec{v}$  e  $\vec{v}_1$  ( $\vec{v}'$  e  $\vec{v}'_1$ ) são as velocidades de duas partículas antes (depois) da colisão ( $|\vec{v} - \vec{v}_1| = |\vec{v}' - \vec{v}'_1|$ ),  $d\sigma = \sigma d\Omega$  é a seção diferencial de choque das partículas em um ângulo sólido  $\Omega$  e  $f, f_1, f'$  e  $f'_1$  são as funções distribuições associadas às velocidades  $\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{v}'$  e  $\vec{v}'_1$ , respectivamente ( $\vec{v}$  e  $\vec{v}'_1$  são funções de  $\vec{v}, \vec{v}_1$  e  $\Omega$ ). Na derivação da Eq.(77) supõe-se que antes e depois da colisão as partículas não estão correlacionadas. Esta hipótese é razoável se o caminho livre médio for muito maior que a distância média entre as partículas, sendo possível definir um intervalo de tempo satisfazendo  $\tau_c \ll \Delta t \ll \tau$ , onde  $\tau_c$  é o tempo de colisão e  $\tau$  o tempo livre médio (gás diluído). Neste caso, após uma colisão, as partículas colidem com inúmeras outras antes de voltarem a colidir, apagando da memória a colisão original. Esta é a interpretação estocástica (Markoviana) da hipótese do caos molecular.

A evolução temporal da função distribuição de uma partícula pode ser expressa, de forma geral, através de um sistema infinito de equações lineares ou hierarquia de Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon<sup>37</sup>. Em princípio a solução do sistema é reversível, como exigido pelas leis da Mecânica. Nesta hierarquia a equação de Boltzmann corresponde a "truncar" o sistema em primeira ordem, gerando uma equação não-linear (pode-se mostrar que a linearização da equação de Boltzmann gera uma equação master). Com escalas de tempo apropriadas, e no limite termodinâmico, o teorema-H pode ser demonstrado<sup>38</sup>. Este procedimento corresponde a interromper a evolução temporal natural da Mecânica, causando perda de informação, ou seja, aumento de entropia.

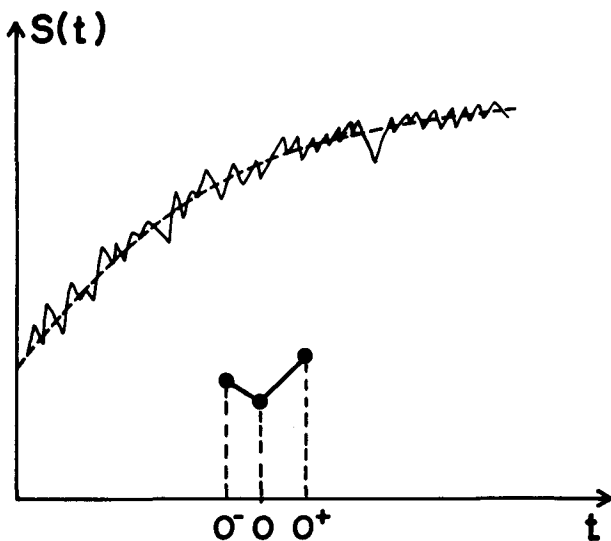


Figura 4. Ilustração da Variação da entropia de Boltzmann com o tempo na expansão livre de um gás. A figura em detalhe amplifica a variação de entropia próxima a um dos máximos locais. Adaptada da Ref.7.

Uma versão microscópica<sup>35</sup> desta interpretação é ilus-

trada na Fig.4. Antes de uma colisão temos  $dH/dt|_{t=0-} \geq 0$  e, pelo teorema-H,  $dH/dt|_{t=0+} \leq 0$ , o que implica que em  $t = 0$  (estado de caos molecular)  $H(t = 0)$  é um máximo local (ou mínimo local da entropia). A evolução temporal do sistema é tal que colisões tendem a criar o estado de caos molecular, quando este não existe, e a destruí-lo uma vez que este é estabelecido. A solução de Boltzmann estabelece uma espécie de média destas ocorrências (linha pontilhada na Fig.4), tendo como resultado um aumento da entropia no tempo.

Embora o teorema-H de Boltzmann seja válido apenas para um gás diluído, acredita-se que sua fórmula para a entropia, Eq.(29), seja válida para qualquer sistema, se escalas de tempo apropriadas foram observadas.

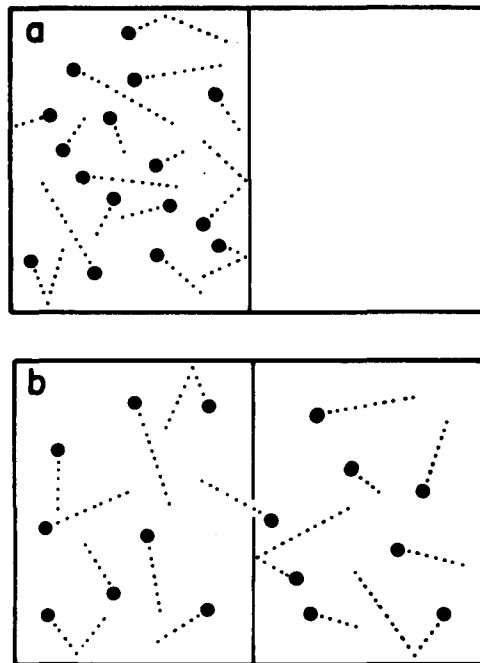


Figura 5. Ilustração de configurações típicas dos estados inicial e final na expansão livre de um gás. Adaptada da Ref.42.

Um exemplo típico é a expansão adiabática de um gás<sup>39</sup>, ilustrada na Fig.5. Inicialmente o gás está confinado em metade do volume total (Fig.5a). Se uma pequena abertura é feita na parede de separação, após um tempo suficientemente grande, todo o volume está ocupado pelo gás, com densidade uniforme (Fig.5b). O caráter irreversível do fenômeno pode ser caracterizado por duas propriedades básicas: i) a situação da Fig.5b é identificada como um estado macroscópico do gás para um tempo posterior àquele em que o estado macroscópico era o da Fig.5a; ii) uma vez no estado da Fig.5b o gás não retorna ao estado da Fig.5a.

A interpretação estatística através da fórmula de Boltzmann  $S_B(t) = k \ln W$ , procede da seguinte maneira. Para se determinar a variação da entropia no tempo,  $dS_B(t)/dt$ , o tempo de observação  $\tau_0$  deve satisfazer<sup>40</sup>

$$\left| \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \right| \ll \frac{1}{\tau_0} \ll \frac{1}{\tau} \quad (83)$$

onde  $N$  é o número de moléculas no lado esquerdo do volume. Portanto, o vazamento do gás através da pequena abertura deve ser lento o suficiente para que a entropia possa ser bem

definida, o que implica que a variação desta é acompanhada em intervalos de tempos discretos. Não é possível definir  $S_B(t)$  para intervalos de tempo arbitrariamente pequenos.

No exemplo da Fig.5, com o passar do tempo (expansão do gás) um número muito grande de novos estados microscópicos são agora acessíveis e aceitos, com enorme probabilidade, pelo sistema. Isto leva a um aumento do peso termodinâmico  $W$ , e obviamente da entropia.

Embora as leis da Mecânica não proibam uma flutuação que acarrete uma diminuição de  $W$ , a evolução do gás na escala de tempo da Eq.(78) é, com enorme precisão, tal que  $S_B(t)$  sempre aumenta com o tempo<sup>41</sup> até o sistema atingir o estado de equilíbrio termodinâmico (veja seção III.c). Neste estado a probabilidade do gás ser encontrado novamente ocupando apenas metade do volume é da ordem do inverso do tempo de recorrência de Poincaré [ $e^{-10^{23}}$  (!)].

Na Fig.6 ilustramos outro pseudo-paradoxo, denominado demônio de Maxwell, de violação da 2ª lei da Termodinâmica. Esta criatura, idealizada por Maxwell em 1871, seria encarregada de impedir o estabelecimento de equilíbrio termodinâmico entre as partes *a* e *b* de um volume contendo moléculas de um gás inicialmente em temperaturas distintas. Ao verificar que uma partícula do lado *b* iria passar para o lado *a* através da abertura (e vice-versa), o demônio só deixaria que isto ocorresse se o evento desfavorecesse o esperado equilíbrio termodinâmico [maior probabilidade de partículas de maior velocidade (lado de temperatura mais alta) trocar de lado, o mesmo ocorrendo com partículas de menor velocidade do lado oposto].

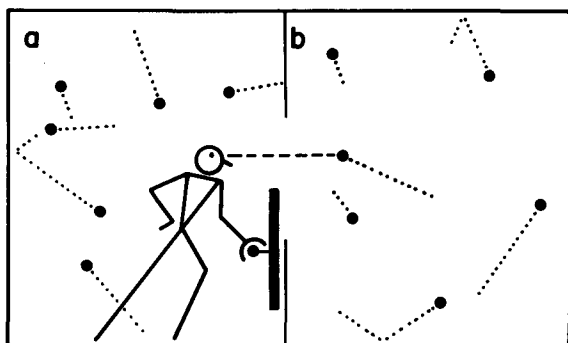


Figura 6. Ilustração do demônio de Maxwell em sua tentativa (fracassada) de violação da 2ª lei da Termodinâmica. Adaptada da Ref.42.

O esclarecimento deste pseudo-paradoxo exigiu diversas técnicas de análise e só recentemente<sup>42</sup>, através da teoria de métodos computacionais, a inexistência de tal criatura foi demonstrada. Uma explicação intuitiva decorre de se considerar que para diferenciar a velocidade das partículas o demônio teria que usar algum tipo de dispositivo energético que alteraria a entropia do sistema de acordo com a 2ª lei da Termodinâmica.

Encerraremos esta seção com uma discussão de resultados recentes que advogam a resolução do paradoxo de Loschmidt (veja seção III.A).

Usando a mecânica de Nosé (1984), B. Holian, W. Hoover e H. Posh anunciaram em 1987 que é possível conciliar o comportamento irreversível de um sistema com o caráter reversível das equações da Mecânica, desde que estas sejam modificadas para incluir temperatura de acordo com as prescrições de Nosé. As equações reversíveis de Nosé contêm um termo de fricção reversível que permite

manter um sistema misturante à temperatura  $T$ , definida através do teorema de equipartição da teoria cinética dos gases,  $3NkT = \sum_{i=1}^N p_i^2/m$ , onde  $p_i$  é o momento da  $i$ -ésima partícula. Em equilíbrio termodinâmico os resultados satisfazem o teorema de equivalência dos ensembles. Quando o tempo  $\tau$  característico do termostato tende para infinito, as equações de Nosé coincidem com as equações de Newton da Mecânica. Para situações próximas do equilíbrio, as equações de Nosé estão de acordo com a teoria de resposta linear (teorema de flutuação-dissipação).

Resultados recentes<sup>43</sup> baseados no esquema de Nosé dizem respeito à descrição de sistemas dissipativos estacionários (de muitas ou poucas partículas) através de técnicas de dinâmica molecular.

Independentemente da condição inicial, o esquema assegura fluxo de calor da região de alta temperatura para a de menor temperatura (condutividade de calor positiva). A variação de energia  $E$  do sistema satisfaz a equação

$$\frac{\partial E}{\partial t} = T \frac{\partial S}{\partial t} = -kT\zeta \quad (84)$$

onde  $S$  é a entropia e  $\tau$  é o coeficiente de fricção total do sistema [neste esquema a função distribuição no espaço de fase é  $f(\{q\}, \{p\}, \{\zeta\}, t)$  com  $\partial f/\partial t = f \sum_{i=1}^N \zeta_i$ ]. Quando o sistema dissipa energia  $\partial S/\partial t < 0$ . Neste caso o estado estacionário é caracterizado por  $f \rightarrow \infty$ , indicando um colapso da função distribuição no espaço de fase, agora restrita a um sub-espaço de volume nulo. Esta contração do espaço de fase se deve a um "atrator estranho"<sup>44</sup> estável com "dimensão fractal"<sup>45</sup>. A condutividade térmica ou os coeficientes de difusão ou viscosidade são determinados pelos expoentes de Lyapunov associados ao atrator estranho. Verifica-se que os expoentes de Lyapunov ocorrem em pares, tal que a soma é nula (conservação do volume do espaço de fase de acordo com o teorema de Liouville) para o sistema em equilíbrio e negativa no caso de estado estacionário de não-equilíbrio, evidenciando a causa do colapso da função distribuição no espaço de fase. Uma constatação importante é a de que a temperatura de Gibbs,  $1/T = \partial S/\partial E$ ,  $S = -k \langle \ln f \rangle_f$ , diverge quando  $f$  colapsa no atrator estranho (!), daí a necessidade de se definir temperatura de acordo com a teoria cinética dos gases.

Estados que poderiam violar a 2ª lei da Termodinâmica (conversão de calor de volta em trabalho no processo dissipativo) correspondem a um "repulsor" instável (objeto semelhante ao atrator estranho, porém com sinais dos momentos das partículas, coeficientes de fricção e de Lyapunov invertidos). Uma vez que o comportamento do sistema é dominado pelo atrator estranho estável no espaço de fase, a probabilidade do sistema se aproximar do repelente instável é nula.

Os resultados acima, como enfatizado recentemente por Hoover<sup>43</sup>, unificam as idéias de estabilidade termodinâmica de Boltzmann com as idéias de instabilidade mecânica de Lyapunov. Estas investigações se encontram em progresso e atestam a modernidade e a importância seminal do trabalho de Boltzmann.

#### IV. COMENTÁRIOS FINAIS

Nas seções anteriores apresentamos e comentamos sobre o desenvolvimento de conceitos e métodos da Termodinâmica e da Mecânica Estatística e suas conexões com as contribuições pioneiras de Boltzmann. Estes métodos e conceitos tiveram uma influência enorme no desenvolvimento da Física neste século, permitindo inclusive o estudo de sistemas de alta complexidade e de interesse para outros ramos

da Ciência tais como a Química, a Biologia, a Astrofísica, a Economia, a Geofísica e a tecnologia em geral.

A Mecânica Estatística Quântica deu as bases para o desenvolvimento da Teoria Quântica dos Sólidos, Líquidos Quânticos, etc, que do ponto de vista teórico se unificam sob o título de Teoria Quântica de Muitos Corpos<sup>46</sup>. Do ponto de vista fenomenológico, incluindo também fenômenos em que efeitos quânticos não são dominantes, temos a Física da Matéria Condensada<sup>17</sup>. Entre os "incontáveis" tópicos destacamos: superfluidez e supercondutividade, semicondutores, metais e ligas, magnetismo, transições de fase e fenômenos críticos, interfaces e fronteiras, polímeros e cristais líquidos, fermions pesados e redes de Kondo, mistura de valências, localização de Anderson, transição de Mott, vidros de spin, estruturas em camadas e sistemas mesoscópicos, fluidos e turbulência, ... Nos últimos anos, uma parcela considerável do esforço nesta área tem sido o de entender os efeitos de dimensionalidade, desordem e defeitos, correlação e flutuações nos mais variados fenômenos e sistemas.

Um fato de destaque do desenvolvimento teórico tem sido o intercâmbio de conceitos e métodos entre a Mecânica Estatística/Matéria Condensada e a Teoria de Campos, dando origem à Teoria Estatística de Campos<sup>48,49</sup>. Em muitos casos a conexão matemática dos formalismos é facilitada através de uma rotação de Wick,  $t = -i\beta\hbar$ , em que um "tempo imaginário" na Mecânica Quântica é associado à temperatura da Mecânica Estatística.

Por outro lado, o uso de métodos da Mecânica Estatística, combinado com novos conceitos geométricos e dinâmicos, têm permitido ampliar consideravelmente as classes de sistemas estudados. Novos mecanismos e processos associados ao crescimento e formas randômicas de sistemas complexos<sup>51</sup> foram identificados, na sua maioria unificados por conceitos da geometria fractal<sup>45</sup>, caminhadas randômicas [C. Tsallis, J. Phys. **52**, 479 (1988)], instabilidades caóticas<sup>44</sup> e teoria de escala<sup>13,14,16,17</sup>. O resultado destas investigações tem permitido, inclusive, uma proposta<sup>52</sup> de extensão do conceito de entropia para sistemas e regimes especiais. Métodos de otimização e de instabilidade, tais como os utilizados no estudo de vidros de spin<sup>53</sup> e em outros sistemas da Mecânica Estatística e da dinâmica, têm permitido também a modelagem matemática de sistemas biológicos (redes neurais e teoria da evolução), otimização e identificação de processos em problemas de engenharia, economia, geofísica (terremotos), química, etc.

Devemos mencionar que muitos dos progressos alcançados nas duas ou três últimas décadas se deve ao uso de métodos computacionais, em particular a simulação Monte Carlo<sup>54</sup> e a dinâmica molecular<sup>43</sup>, permitindo o estudo de situações "inacessíveis" à experimentação ou abordagem puramente analítica.

Muito provavelmente, nosso entendimento atual do mundo macroscópico teria sofrido considerável atraso não fora a criatividade, tenacidade e audácia de Ludwig Boltzmann. Além de um dos mais destacados cientistas do século passado, Boltzmann foi também um homem preocupado com as questões filosóficas e sociais de seu tempo<sup>55</sup>. À sua memória e exemplo, na ocasião do sesquicentenário de seu nascimento, dedico este trabalho de revisão de alguns aspectos do desenvolvimento da Mecânica Estatística.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao prof. Luiz Carlos Gomide Freitas pelo convite de contribuir para este número especial da Química Nova e a Ernesto Raposo por uma leitura crítica do manuscrito.

## REFERÊNCIAS

1. Schutzi, B.; *Geometrical Methods of Mathematical Physics*, (Cambridge University Press, 1980), cap.5.
2. Callen, H. B.; *Thermodynamics*, (John Wiley & Sons, Inc., 1960); Pippard, A. B.; *The Elements of Classical Thermodynamics*, (Cambridge University Press, edição revisada, 1966).
3. Landau, L.D.; Lifshitz, E. M.; *Statistical Physics*, (Pergamon Press, edição revisada, 1969), caps.2 e 8.
4. Stanley, H. Eugene; *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, (Oxford University Press, 1971), caps.2 e 3.
5. Brush, S. G.; *The Kind of Motion We Call Heat*, (North-Holland Publishing Company, 1976), vols.1 e 2. Trabalho monumental sobre a teoria cinética dos gases, seu desenvolvimento, seus personagens e sua influência na Física.
6. Boltzmann, L.; *Lectures on Gas Theory*, traduzido por Brush, S. G. (University of California Press, 1964); edição original: *Vorlesungen über Gastheorie*. I. Teil. (J.A. Barth, Leipzig, 1896). Veja também, Chapman, S. e Cowling, T.G.; *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, (Cambridge University Press 1970), 1ª edição, 1939.
7. Huang, K.; *Statistical Mechanics*, (Jonh Wiley & Sons, Inc. 1963), caps.2-7.
8. Gibbs, J. W.; *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (Dover Publications, Inc., 1960). Edição original: (Yale University Press, 1902).
9. Kubo, R.; *Statistical Mechanics*, (North-Holland Publishing Company, 1965), caps.1 e 2. Veja também Ref.(7), caps.7-10.
10. Fisher, M. E.; *Phase and Phase Diagrams: Gibbs Legacy Today*, in: Proc. Gibbs Symp. Yale University, May 1989, Caldi, D. G.; & Mostou, G. D.; eds. (Am. Math. Soc., Providence, Rhode Island, 1990) p.39.
11. Fisher, M. E.; *The States of Matter - a theoretical perspective*, in: Proc. Welch Foundation Conf. XXIII, (Modern Structural Methods, 1979).
12. Ref.4, cap.5.
13. Ref.4, cap.7.
14. Fisher, M. E.; Rep. Prog. Phys., (1967), **30**, 615; Lectures in Theoretical Physics, VII-C, Brittin, W. E.; ed., (University of Colorado Press, 1964).
15. Ma Coy, B.M.; Wu, T. T.; *The Two-Dimensional Ising Model* (Harvard University Press, 1973); Baxter, R. J.; *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, (Academic Press, 1982).
16. Kadanoff, L. P. et al.; Rev. Mod. Phys., (1967), **39**, 395.
17. Wilson, K. G.; Kogut, J.; Physics Report, (1974), **12C**, 75; Wilson, K. G.; Rev. M.; Zinn-Justin, J.; Phys., (1975), **47**, 773; Brezin, E.; Le Guillou, J.C.; Zinn-Justin, J.; in, vol.VI, Domb, C.; Green, M. S. eds, (Academic Press, 1976); Amit, D. J.; *Field Theory, The Renormalization Group and Critical Phenomena*, (Mac Graw-Hill, Inc., 19978). Neste contexto, as integrais de trajetória de Feynman são a base do formalismo: Feynmann,R.; Hibbs, A. P.; *Quantum Mechanics and Path Integrals*, (Mac Graw-Hill, 1965).
18. Einstein, A.; *Investigations on the Theory of The Brownian Movement*, (Dover Publications, Inc., 1956). Coleção de cinco trabalhos de A. Einstein publicados entre 1905 e 1908, com notas do editor R. Fürth.

19. Van Kampen, N.G.; *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, (North-Holland, 1981).
20. Kubo, R.; *Response, Relaxation and Fluctuations*, in: *Transport Phenomena* (Springer-Verlag, 1974).
21. Balescu, R.; *Equilibrium and Non-equilibrium Statistical Mechanics*, (Jonh Wiley & Sons, 1975), cap.11.
22. Ref.19, caps.4 e 5.
23. Reichl, L.E.; *A Modern Course in Statistical Physics*, (University of Texas Press, 1980), caps.4 e 5.
24. Foster, D.; *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions*, (W.A. Benjamin, Inc., 1975).
25. Lebowitz, J.L.; *Ergodic Theory and Statistical Mechanics*, in: *Transport Phenomena* (Springer-Verlag, 1974); *Hamiltonian Flows and Rigorous Results in Nonequilibrium Statistical Mechanics*, in: *Statistical Mechanics, New Concepts, New Problems, New Applications* (The University of Chicago Press, 1972).
26. Ref.14, Appendix, p.695.
27. Physics Today, *Search & Discovery* (Março, 1990) p.17.
28. Physics Today, *Search & Discovery* (Junho, 1992) p.17.
29. Dirac, P.A.M.; *The Principles of Quantum Mechanics*, (Oxford University Press, 2<sup>nd</sup> edition, 1936).
30. Neuman, J.von; *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, (Princeton University Press, 1955).
31. Ref.9, p.110
32. Veja, por exemplo, Leggett, A. J.; *Quantum Mechanics at the Macroscopic Level*, in: *Directions in Condensed Matter Physics*, Memorial Volume in Honor of Schang-Keng Ma, editores Grinstein, G.; & Mazenko, G.; (World Scientific, 1986); d'Espagnat, B.; *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics* (Benjamin, W. A.; Inc., 1971).
33. Kampen, N. Van; *Macroscopic Systems in Quantum Mechanics* in: *Statistical Physics*, invited papers from STATPHYSICS18, ed. Hess, S. (North-Holland, 1993).
34. Doniach, S.; and Sondheimer, E.; *Green's Function for Solid State Physicists* (W.A. Benjamin, Inc., 1974) p.104.
35. Ref.7, cap.4.
36. *The Boltzmann Equation*, Proceedings of the International Symposium "100 Years Boltzmann Equation", Vienna, 1972, Cohen, E.G.D.; Thirring, W.; eds. (Springer-Verlag, 1973); *Nonequilibrium Phenomena I, The Boltzmann Equation*, Montrol, E. W.e Lebowitz, J.L.; eds. (North-Holland, 1983).
37. Ref.21, cap.
38. Biel, J.; *Irreversibility of the Transport Equations in: Transport Phenomena* (Springer-Verlag, 1974).
39. Lebowitz, J. L.; *Macroscopic laws, microscopic dynamics, time's arrow and Boltzmann's entropy*, in *Statistical Physics*, invited papers from STATPHYSICS18, Hess, S.; ed. (North-Holland, 1993); *Physics Today* (September, 1993), p.32.
40. Shang-Keng Ma, *Statistical Mechanics*, (World Scientific, 1985), cap.VI
41. Feynman, R.; *The Character of Physical Law*, (The MIT Press, 1965) cap.5.
42. Bennett, C.H.; *Demons, Engines and the Second Law*, *Am. J. Phys.*, (1987), 257, 88; Landauer, R.; *Statistical physics of machinery: forgotten middle-ground* in: *Statistical Physics*, invited papers from STATPHYSICS18, Hess, S.; eds., (North-Holland, 1993).
43. Hoover, W.G.; *Nonequilibrium molecular dynamics: the first 25 years*; Evans, D.J.; *Statistical mechanics of systems far from equilibrium, as studied by molecular dynamics*, in: *Statistical Physics*, invited paper from STATPHYSICS18, S. Hess, ed., (North-Holland, 1993).
44. Bergé, P.; Pomeau, Y.; Vidal, Ch.; *L'ordre dans le chaos* (Hermann Éditeurs Des Sciences et Des Arts, 1988); Ruelle, D.; *Physics Today* (July, 1994), p.24.
45. Mandelbrot, B.; *The Fractal Geometry of Nature* Freeman, W.H.; & Company, 1983; Feder, J.; *Fractals* (Plenum Press, 1988).
46. Kadanoff, L.P.; Baym, G.; *Quantum Statistical Mechanics*, (W.A. Benjamin, Inc., 1962); Abrikosov, A.A.; Gorkov, L.P.; Dzyaloshinski, I.E.; *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, (Prentice-Hall, Inc., 1963); Fetter, A.L.; Walecka, J.D.; *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill, 1971); Negele, J.W.; Orland, H.; *Quantum Many-Particle Systems*, (Addison-Wesley, 1988).
47. *Men of Physics: Landau, L.D.*; ter Haar, D.; ed., (Pergamon Press, 1969), vols.I e II; Anderson, P.W.; *Basic Notions of Condensed Matter Systems*, (Benjamin/Cummings, 1984); de Gennes, P.G.; *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University, 1979).
48. Itzykson, C.; Drouffe, J.M.; *Statistical Field Theory*, (Cambridge University Press, 1989), vols.1 e 2; Parisi, G.; *Statistical Field Theory*, (Addison-Wesley, 1988). Polyakov, A.M.; *Gauge Fields and Strings*, (Harward Academic Publishers, 1987).
49. Fradkin, E.; *Field Theories of Condensed Matter Systems*, (Addison-Wesley, 1991); Kleinert, H.; *Gouge Fields in Condensed Matter Systems* (World Scientific, 1989), vols.1 e 2.
50. Para resultados rigorosos veja: Glimm, J.; Jaffe, A.; *Quantum Physics, A Functional Integral Point of View*, (Springer-Verlag, 1987); Ruelle, D.; *Statistical Mechanics*, (W.A. Benjamin, Inc., 1969).
51. *On Growth and Form*, Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics, Stanley, H.E.; Ostrowsky, N.; eds, (Martinus Nijhoff Publishers, 1986).
52. *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes*, Wax, N.; ed. (Dover Publications, Inc., 1954), Montroll, E.W.; Shlesinger, M.F.; *The wonderful world of random walks*, in: *Nonequilibrium Phenomena II, From Stochastic to Hydrodynamics*, Montroll, E.W.; and Lebowitz, J.L.; (North-Holland, 1984); Raposo, E.P.; Oliveira, S.M.; Nemirovsky, A.M.; Coutinho-Filho, M.D.; *Random Walks: A pedestrian approach to polymers, critical phenomena and field theory*, *Am. J. Phys.*, (1991), 59, 633.
53. Mezard, M.; Parisi, G.; Virassoro, M.A.; *Spin Glass Theory and Beyond*, (World Scientific, 1987); Amit, D.J.; *Modeling brain functions*, (Cambridge University Press, 1989).
54. Binder, K.; Heermann, D.W.; *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, (Springer-Verlag, 1988); Kalos, M.H.; *Monte Carlo Methods in Quantum Problems*, Kalos, M.H. ed., (D. Riedel Publishing Company, 1982).
55. Veja por exemplo, L. Boltzmann, *A German Professor's Trip to Eldorado*, *Phys. Today* (January, 1992), p.44.