



INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA ESTOCÁSTICA E MÁQUINAS TÉRMICAS MICROSCÓPICAS

Vinicius Gomes Goursand^{1*} e Prof. Dr. Marcus Vinicius Segantini Bonança¹

¹Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Palavras-chave: termodinâmica; máquinas térmicas microscópicas; teorema flutuação.

1 Introdução

O desenvolvimento técnico de miniaturização moderna alcançou patamares históricos, ultrapassando modelos físicos clássicos para a confecção e aplicação de aparelhos nanoscópicos. Sob essa perspectiva, técnicas experimentais capazes de descrever para a manipulação de moléculas e átomos únicos, com operações fora do equilíbrio [1], deram origem à área de pesquisa de máquinas térmicas microscópicas. Há dois grandes objetos de investigação nessa área: (i) a possibilidade de se atingir a eficiência de Carnot mesmo quando a máquina opera a tempo finito e produz potência finita (ou até máxima) e (ii) a procura por uma relação universal entre eficiência e potência, [2, 3].

Nesse contexto, o arcabouço da Termodinâmica estocástica foi explorado nesse trabalho, investigando a sua aplicação sobre máquinas térmicas microscópicas. Primeiramente, focou-se em descrições de partículas coloidais com equações diferenciais estocásticas simples, como a de Langevin, para o movimento Browniano, [4]. Em particular, a transcrição termodinâmica para movimento da partícula coloidal sob influência de flutuações térmicas significativas, ou seja, a partícula browniana (PB), descritas pela equação de Langevin a seguir,

$$m\ddot{x}(t) = -\frac{\partial U_{ext}(x; \lambda)}{\partial x} - \alpha\dot{x}(t) + F_a(t), \quad (1)$$

em que denota-se x a posição de PB, $\dot{x} = v$ sua velocidade, $\ddot{x} = \dot{v} = a$ sua aceleração, m sua massa, $U_{ext}(x; \lambda)$ o potencial externo aplicado em PB, α o coeficiente de fricção constante e $F_a(t)$ a força estocástica ou ruído branco gaussiano, o qual possui valor médio sobre diversas realizações, indicado pela notação $\langle \cdot \rangle$, $\langle F_a(t) \rangle = 0$ e função de autocorrelação $\langle F_a(t)F_a(t') \rangle = B\delta(t - t')$, sendo $B = 2\alpha k_B T$, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do reservatório em contato com PB, dado o teorema flutuação-dissipação [5]. Uma consequência importante da Termodinâmica estocástica está explicitada nos dois últimos termos da Eq. (1), pois são inerentes à imersão de uma partícula ao banho térmico.

Em seguida, desenvolveu-se aplicações numéricas para os modelos analíticos fornecidos pela Termodinâmica Estocástica, [6, 7]. Dessa forma, pode-se retomar as principais características da influência de flutuações térmicas atuando sobre PB e posteriormente uma análise sobre as vantagens obtidas nas simulações relacionadas ao controle, eficiência e extração de potência de ciclos termodinâmicos em escala microscópica.

2 Metodologia

A partir da revisão bibliográfica, com destaque para as Referências [5, 8–10] sobre Termodinâmica estocástica, realizou-se uma análise das propriedades características do comportamento mi-

microscópico, utilizando-a para verificar a evolução das quantidades termodinâmicas e a fidelidade do programa desenvolvido. Nessa análise, procurou-se ater à evolução temporal unidimensional de uma partícula imersa em um banho térmico sob aplicação externa de um potencial harmônico, $U_{ext} = \kappa x^2/2$, associada ao movimento Browniano.

Após assegurada a qualidade dos resultados obtidos pela simulação, investigou-se a aplicação numérica de um ciclo termodinâmico microscópico, fora do equilíbrio, segundo a dinâmica de Langevin. Estabeleceu-se maior enfoque no funcionamento do modelo semelhante ao proposto para o ciclo de Otto em [2].

3 Resultados e Discussão

3.1 Análise teórica e computacional

Expandindo a equação de Langevin (1), com aplicação de um potencial harmônico $U_{ext} = \kappa x^2/2$, voltou-se ao método de integração de meio passo – apresentado como *GJF-2GJ compacto* em [11] – da Eq. (2) para evoluir a posição e velocidade da partícula numericamente, com passo de integração dt e uma variável de distribuição gaussiana e média zero ξ_n . Define-se $\zeta_{n+1} = \int_{t_n}^{t_{n+1}} F_a(s) ds = \sqrt{B dt} \xi_{n+1}$ e $F_n = \kappa x_n = m\omega^2 x_n$, sendo ω a frequência de oscilação do potencial.

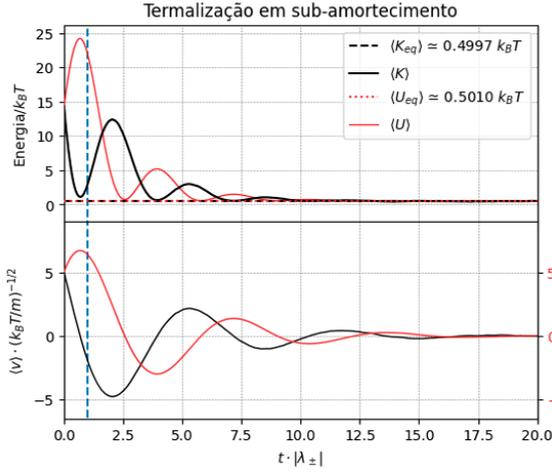
$$\begin{aligned} u_{n+1/2} &= \sqrt{b} \left[v_n + \frac{dt}{2m} F_n + \frac{1}{2m} \zeta_{n+1} \right], & a &= \frac{1 - \frac{\gamma dt}{2}}{1 + \frac{\gamma dt}{2}}, \\ x_{n+1} &= x_n + \sqrt{b} dt u_{n+1/2}, \\ v_{n+1} &= \frac{a}{\sqrt{b}} u_{n+1/2} + \frac{dt}{2m} F_{n+1} + \frac{1}{2m} \zeta_{n+1}, & b &= \frac{1}{1 + \frac{\gamma dt}{2}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Os resultados presentes na Figura 1 mostram os valores médios, dentre mil trajetórias, da posição, velocidade e energias cinética e potencial, colocadas em regime de sub e super amortecimento. A partir desses dados, é possível verificar a tendência de termalização da energia interna da partícula e os tempos de relaxação para as quais estão submetidas, relacionados com o inverso dos módulos dos autovalores relacionados à Equação (1), expressos na Eq. (3). Observando os gráficos, nota-se que os valores encontrados analiticamente para os tempos de relaxação, $|\lambda_{\pm}|^{-1}$, são condizentes com àqueles observados na simulação (Figura 1).

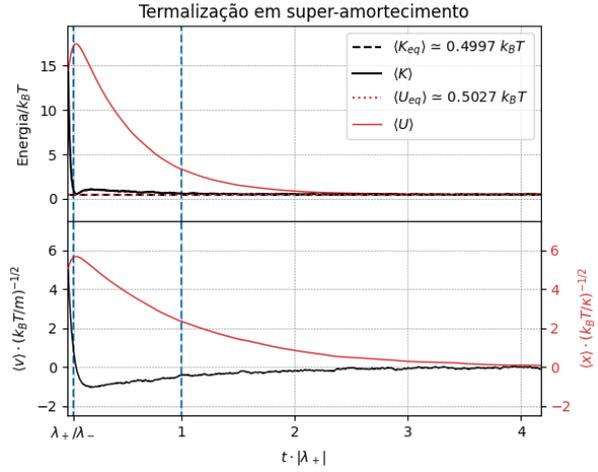
$$\lambda_{\pm} = \frac{-\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - 4\omega^2}}{2} \quad (3)$$

Além das relaxações, foram feitas algumas aplicações de trabalho em PB, para analisar o comportamento das distribuições das quantidades de calor e trabalho. Na Figura 2, fez-se um acréscimo linear da rigidez do potencial aplicado, ou seja, variou-se $\kappa(t)$ de κ_a até $\kappa_b = 2\kappa_a$ linearmente com diferentes tempos de protocolo τ_p , calculando o calor (Fig. 2a) e trabalho (Fig. 2b) oriundos dessa variação. Calculou-se ambas as quantidades termodinâmicas conforme a Eq. (4) com a convenção de Stratonovich [9, 12], evidenciada pela notação “ \circ ” como produto de Stratonovich [10].

$$\begin{aligned} d'Q &= \left(m \frac{dv}{dt} + \kappa(t)x \right) \circ dx(t) \\ d'W &= \frac{\partial U(x; \kappa(t))}{\partial \kappa} \dot{\kappa}(t) \circ dt \end{aligned} \quad (4)$$

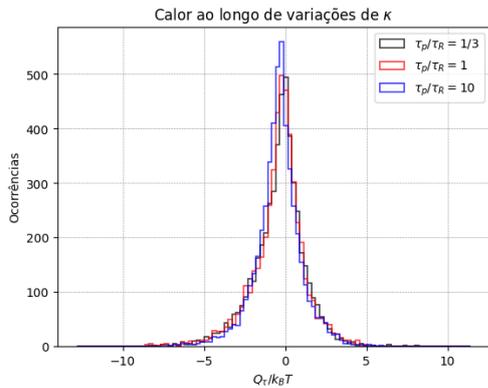


(a) Relaxação em sub-amortecimento ($\gamma = 0,5\omega$). Na metade superior, medições de Energia por $k_B T$ dos valores médios de energia cinética e potencial, ambos tendendo à termalização, $\langle K \rangle \rightarrow \langle K_{eq} \rangle$ (preto) e $\langle U \rangle \rightarrow \langle U_{eq} \rangle$ (vermelho) com mesmo tempo de relaxação, igual a $|\lambda_+|^{-1} = |\lambda_-|^{-1}$ (linha azul vertical tracejada). Abaixo, o comportamento da velocidade (preto) e da posição (vermelho) da partícula Browniana também tendendo ao equilíbrio após intervalo de tempo na ordem de $|\lambda_{\pm}|^{-1}$.

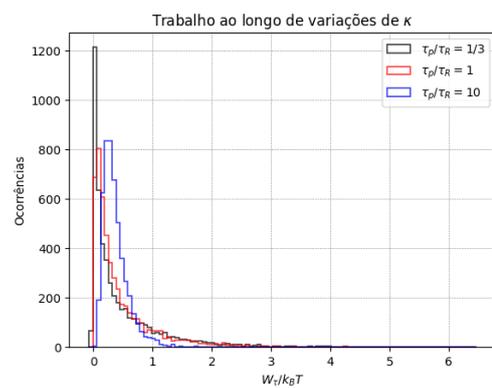


(b) Relaxação em super-amortecimento ($\gamma = 5\omega$). Na metade superior, as tendências dos valores médios de energia cinética e potencial ao equilíbrio, com $\langle K \rangle \rightarrow \langle K_{eq} \rangle$ (preto) termaliza rapidamente com tempo de relaxação $|\lambda_-|^{-1}$, enquanto $\langle U \rangle \rightarrow \langle U_{eq} \rangle$ (vermelho) termaliza mais lentamente, com maior tempo de relaxação $|\lambda_+|^{-1}$ (ambos os tempos estão desenhados pelas linhas azuis tracejadas). Na metade inferior, o comportamento médio da velocidade (preto) e posição (vermelho) em tendência ao estado estacionário, relaxando com os tempos $|\lambda_-|^{-1}$ e $|\lambda_+|^{-1}$, respectivamente.

Figura 1: Processos dissipativos da partícula browniana dos valores médios dentre 1000 trajetórias. Partiu-se, em $t = 0$, da condição de equilíbrio com um reservatório de mesmo coeficiente de fricção α , temperatura $T_0 = 3T$ e coordenadas iniciais $x_0 = 5(k_B T/\kappa)^{1/2}$ e velocidade $v_0 = 5(k_B T/m)^{1/2}$. Utilizou-se o método de integração da Eq. (2), com frequência de oscilação $\omega = (dt)^{-1}/100$.

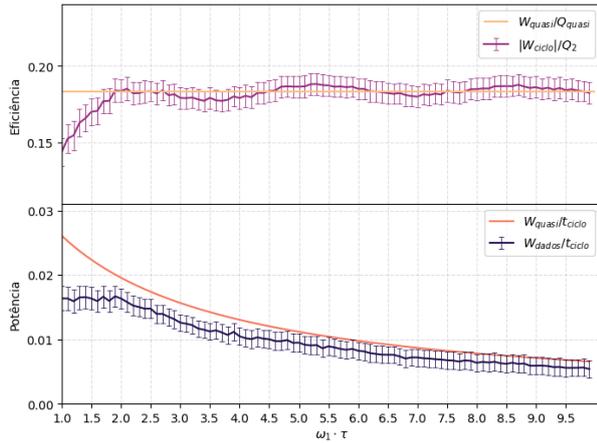


(a) Calor calculado desde o começo da aplicação do protocolo linear até o final do protocolo, no intervalo τ_p , mais o maior tempo de relaxação, $|\lambda_+|^{-1}$, para que a partícula browniana termalize com o reservatório. Pode-se notar na figura cada distribuição associada a um valor de τ_p , evidenciado que o tempo de protocolo está relacionado ao inverso da dispersão do número de ocorrências com pico em torno de $Q_\tau = 0$ e uma assimetria a favor de valores negativos de calor.

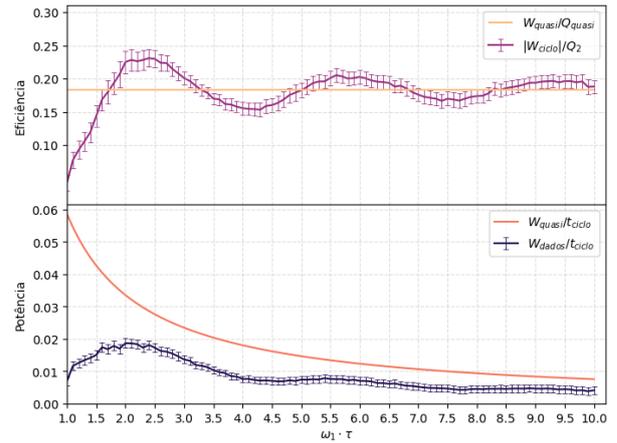


(b) Trabalho calculado desde o começo da aplicação do protocolo linear até o fim do enrijecimento da constante de mola $\kappa(t)$. O trabalho total fornecido nesse intervalo teve sua distribuição consideravelmente modificada para cada um dos tempos de τ_p ao variar $\kappa(t)$. Observa-se que muitos valores de W_τ estão próximos de zero e mais dispersos quando realizada uma rápida variação enquanto mais afastados de zero e mais concentrados para variações mais lentas de $\kappa(t)$.

Figura 2: Histogramas com os números de ocorrências dos valores de calor (Fig. 2a) e trabalho (Fig. 2b) estocásticos calculados pela Eq. (4) em um regime super-amortecido e normalizado por $k_B T$. Realizou-se 5000 trajetórias para cada valor de protocolo τ_p , nos quais variou-se adiabaticamente a frequência de oscilação do potencial harmônico de ω_a até $\omega_b = \omega_a \sqrt{2}$, com o método de integração (2), passo de integração $dt = \omega_a^{-1} \cdot 10^{-2}$, $\gamma = 5 \cdot \omega_a$, $\kappa_i = m\omega_i^2$.



(a) Regime sub-amortecido ($\gamma = 0,5 \omega_1$)



(b) Regime super-amortecido ($\gamma = 10 \omega_1$).

Figura 3: Eficiência (metade de cima) e potência extraída (metade de baixo) médias avaliadas em relação ao parâmetro que controla o tempo de protocolo da etapa de incremento da rigidez do potencial da primeira etapa, o parâmetro $\mu \in [1, 10]$, $\mu = \tau_1 \cdot \omega_1$, dentre 50 mil ciclos únicos. Em regime sub-amortecido (Fig. 3a) e super-amortecido (Fig. 3b). Nos gráficos de eficiência, desenhou-se uma linha horizontal para representar a eficiência do processo quase estático (amarelo) e outra para as eficiências encontradas da simulação (roxo). Na análise de potência, desenhou-se o trabalho quase estático do ciclo (laranja) e o trabalho total do ciclo extraído da simulação (azul) divididos pelo tempo de execução de cada ciclo, t_{ciclo} .

3.2 Simulação de um Ciclo Termodinâmico

Com a retomada dos resultados teóricos pelo método numérico aplicado, avançou-se o tema com a simulação de um ciclo termodinâmico fora do equilíbrio. Semelhante ao funcionamento de um modelo microscópico de uma partícula. Dessa forma, reproduziu-se nesse regime um caso análogo ao ciclo de Otto na partícula browniana. Partindo de [2], estabeleceu-se um ciclo de protocolo linear para variação da rigidez do potencial harmônico, semelhante ao caso da Figura 2, em regime sub e super amortecido. Em ambos os regimes, a partir do estado de equilíbrio com um reservatório térmico de temperatura T_1 e executou-se as seguintes etapas, análogas ao ciclo de Otto: 1) retirou-se a partícula do contato com esse reservatório (ou seja, adiabaticamente) incrementou-se sua rigidez de mola de κ_1 até $\kappa_2 = 1,5 \kappa_1$, em tempo $\tau_1 = \mu/\omega_1$, realizando trabalho W_1 ; 2) a partícula é colocada em contato com um segundo reservatório térmico de temperatura $T_2 = 2T_1$ e esperou-se um intervalo de tempo τ_{term_2} , trocando calor Q_2 ; 3) variou-se novamente a rigidez do potencial adiabaticamente, dessa vez retornando de κ_2 para κ_1 , em tempo $\tau_2 = \mu/\omega_2$, com trabalho W_2 ; 4) retornou-se a partícula para

o reservatório inicial, esperando mais um intervalo τ_{term_1} para encerrar o ciclo, trocando calor Q_1 .

Nessa atuação cíclica, é possível extrair trabalho da partícula, devido a interação estabelecida dela e ambos reservatórios, como em um ciclo termodinâmico idealizado. No entanto, aqui investigou-se sua atuação sob efeito de flutuações térmicas consideráveis. Dentro dessas condições fora do equilíbrio, coletou-se dados de eficiência, $\eta = |W_{\text{ciclo}}|/Q_{\text{entrada}}$, e potência, $Pot = |W_{\text{ciclo}}|/t_{\text{ciclo}}$, na Figura 3, para ciclos avaliados dentro dos regimes sub e super amortecidos.

Diante dos resultados expostos na Figura 3, fica evidente o proveitoso uso do modelo estocástico. Destaca-se nas figuras eficiências muito próximas, ou até superiores, àquelas calculadas para ciclos atuando com processos quase estáticos, “ideais”. Destaca-se o resultado em regime super-amortecido (Fig. 3b), no qual há, no intervalo $\mu \in [2, 3.1]$, um pico de eficiência do ciclo, superando a eficiência quase estática do ciclo de Otto de $\approx 0,18$.

4 Conclusões

Trabalhando com base no modelo da Termodinâmica estocástica, foi possível obter resultados

computacionais importantes acerca da física fora do equilíbrio e do aproveitamento desse modelo para o funcionamento de máquinas térmicas microscópicas, que estão sujeitas à flutuações térmicas consideráveis. Além disso, obteve-se um resultado para a atuação no ciclo de Otto, do qual foi possível extrair eficiências maiores do que as almejadas em processos quase estáticos, previstos para Termo-

dinâmica clássica da literatura[13].

Portanto, foi possível demonstrar a relevância das investigações atuais, que levam em consideração a modelagem estocástica, no progresso tecnológico dentro de escalas microscópicas, nas quais há necessidade de trabalhar com perturbações/flutuações de ordens de grandeza consideráveis.

Referências

- [1] Johannes Roßnagel *et al.* “A single-atom heat engine”. Em: *Science* 352.6283 (2016), pp. 325–329.
- [2] Marcus V S Bonança. “Approaching Carnot efficiency at maximum power in linear response regime”. Em: *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* 2019.12 (dez. de 2019), p. 123203. DOI: [10 . 1088 / 1742 - 5468 / ab4e92](https://doi.org/10.1088/1742-5468/ab4e92). Disp. em: <https://dx.doi.org/10.1088/1742-5468/ab4e92>.
- [3] Massimiliano Esposito, Katja Lindenberg e Christian Van den Broeck. “Universality of Efficiency at Maximum Power”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 102 (13 abr. de 2009), p. 130602. DOI: [10 . 1103 / PhysRevLett . 102 . 130602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.130602).
- [4] Ignacio A Martinez *et al.* “Colloidal heat engines: a review”. Em: *Soft matter* 13.1 (2017), pp. 22–36.
- [5] Luca Peliti e Simone Pigolotti. *Stochastic thermodynamics: an introduction*. Princeton University Press, 2021.
- [6] Matthias Gelbrich e Werner Römisch. “Numerical Solution of Stochastic Differential Equations (Peter E. Kloeden and Eckhard Platen)”. Em: *SIAM Review* 37.2 (1995), pp. 272–275.
- [7] Niels Grønbech-Jensen. “Complete set of stochastic Verlet-type thermostats for correct Langevin simulations”. Em: *Molecular Physics* 118.8 (2020), e1662506.
- [8] Tânia Tomé e Mário J De Oliveira. *Stochastic dynamics and irreversibility*. Springer, 2015.
- [9] K. Sekimoto. *Stochastic Energetics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [10] Naoto Shiraishi. “An Introduction to Stochastic Thermodynamics”. Em: *Fundamental Theories of Physics. Springer, Singapore* (2023).
- [11] Niels Grønbech-Jensen e Oded Farago. “A simple and effective Verlet-type algorithm for simulating Langevin dynamics”. Em: *Molecular Physics* 111.8 (2013), pp. 983–991.
- [12] Ignacio A Martinez *et al.* “Brownian carnot engine”. Em: *Nature physics* 12.1 (2016), pp. 67–70.
- [13] Herbert B Callen e HL Scott. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 1998.