Dinâmica Estocástica-Notas de aula

Carlos Eduardo Fiore dos Santos

2023

Contents

1 Eq. de Langevin e movimento Browniano

Se uma pequena partícula de massa m e movendo-se em uma dimensão está imersa num fluido, uma força resistiva atuará sobre ela. Supondo que a força resistiva seja proporcional à velocidade tal que $m\dot{v}(t) = -\alpha v(t)$, ou ainda:

$$\dot{v}(t) = -\gamma v(t), \tag{1}$$

de forma que $v(t) = v_0 e^{-\gamma t}$, onde $\gamma = \alpha/m$. Vemos que a velocidade da partícula decresce exponencialmente com o tempo até atingir o repouso. Isto ocorre porque a partícula colide com as moléculas do fluido, transferindo, portanto, momento e energia cinética.

A equação Eq.(1) é válida apenas se a massa da partícula é "grande"o suficiente de forma que as flutuações térmicas possam ser desprezadas. Podemos obter uma medida de quanto as flutuações térmicas são importantes, considerando a relação do **Teorema da equipartição**:

$$\frac{1}{2}m\left\langle v^2\right\rangle = \frac{1}{2}k_BT \leftrightarrow v^* = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{k_BT}{m}} \tag{2}$$

Quando $m \gg 1$, a equação determinística Eq.(1) é uma boa descrição. Por outro lado, quando $m \ll 1$, v^* torna-se relevante, de forma que o efeito das flutuações deve ser considerado. A fim de realizar tal análise, Langevin introduziu uma força de caráter aleatório, defido aos impactos da partícula com as moléculas do meio. Neste caso, a Eq.(1) torna-se:

$$m\dot{v}(t) = -\alpha v(t) + F_a(t) \tag{3}$$

Conforme mencionamos acima, F_a é uma força de caráter aleatório devido às colisões entre as partículas e moléculas do meio (de ordem de 10^{23}). Se fôssemos capazes de resolver as $10^{23}+1$ equações diferencias acopladas para todas as condições iniciais conhecidas, precisaríamos saber $F_a(t)$. Como isto não é possível, supomos uma partícula na presença da força aleatória e determinamos a média de F_a sobre um ensemble de valores. Com isso, temos que a equação de movimento para a evolução temporal da velocidade é tal que:

$$\dot{v}(t) = -\gamma v(t) + \xi_a(t), \tag{4}$$

em que $\xi(t) = F_a(t)/m$. A força $\xi(t)$ possui as seguintes propriedades sobre média dos ensembles de velocidades:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \tag{5}$$

Isso pode ser entendido pelo fato de que a evolução temporal da velocidade média $\langle v \rangle (t)$ deve ser dada por (1). Se multiplicarmos duas forças de Langevin em diferentes instantes, é razoável supormos que a média seja nula para $t' - t$ maior que a duração τ_0 de uma colisão, isto é:

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 0 \text{ para } |t - t'| \geq \tau_0 \tag{6}$$

Isto pode ser entendido levando-se em conta colisões de diferentes moléculas do flúido com a partícula ser aproximadamente independentes. Tipicamente, a duração de uma colisão é muito menor que o tempo de relaxação $\tau = 1/\gamma$. Portanto, podemos assumir que:

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \tag{7}$$

O termo Γ aparece a fim da energia média da partícula ser bem determinada e de acordo com o princípio da equipartição de energia. Com isso, Eq.(4),(5) e (7) juntas é determinada a Eq. de Langevin.

1.1 Velocidade quadrática média

Para a inserção de uma força dependente do tempo, utilizando o método da variação da constante $v(t) = u(t)e^{-\gamma t}$ e inserindo em Eq.(4), obtemos que:

$$\dot{v}(t) = \dot{u}(t)e^{-\gamma t} - \gamma u(t)e^{-\gamma t}$$

Inserindo de volta em Eq.(4) e integrando devidamente:

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \int_0^t dt' \ e^{-\gamma(t-t')}\xi(t'), \tag{8}$$

em que v_0 é a velocidade inicial da partícula. Essa solução é válida para qualquer $\xi(t)$. Uma vez que consideramos $\langle \xi(t) \rangle = 0$:

$$\begin{aligned}
\langle v(t) \rangle &= \left\langle v_0 e^{-\gamma t} \right\rangle + \left\langle \int_0^t dt' \ e^{-\gamma(t-t')}\xi(t') \right\rangle \\
\langle v(t) \rangle &= v_0 e^{-\gamma t} + \int_0^t dt' \ e^{-\gamma(t-t')} \underbrace{\langle \xi(t') \rangle}_{(5)}
\end{aligned}$$

$$\boxed{\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}} \tag{9}$$

Dessa forma,

$$\begin{aligned}
v(t) - \langle v(t) \rangle &= \int_0^t dt' \ e^{-\gamma(t-t')}\xi(t') \\
(v - \langle v \rangle)^2 &= \int_0^t dt' \ e^{-\gamma(t-t')}\xi(t') \int_0^t dt'' e^{-\gamma(t-t'')}\xi(t'') \\
\left\langle (v - \langle v \rangle)^2 \right\rangle &= e^{-2\gamma t} \int_0^t dt' \ \int_0^t dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \underbrace{\langle \xi(t')\xi(t'') \rangle}_{\Gamma\delta(t'-t'')} \\
\left\langle (v - \langle v \rangle)^2 \right\rangle &= \Gamma e^{-2\gamma t} \int_0^t dt' e^{2\gamma t'}
\end{aligned}$$

$$\boxed{\left\langle (v - \langle v \rangle)^2 \right\rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma}(1 - e^{-2\gamma t})} \tag{10}$$

Para tempos longos, tiramos o limite $t \to \infty$ temos que a média $\langle v(t) \rangle$ vai a zero e:

$$\left\langle v^2 \right\rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma} \tag{11}$$

A partir do balanço de energia para a partícula livre, isto é $m \left\langle v^2 \right\rangle /2 = k_B T/2$, obtemos uma relação para o Γ:

$$\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m} \tag{12}$$

1.2 Deslocamento quadrático médio

Por definição $v(t) = \dot{x}(t)$. Dessa forma:

$$\begin{aligned}
x(t) &= x_0 + \int_0^t dt' \ v(t') \\
x(t) &= x_0 + \int_0^t dt' \ \left[v_0 e^{-\gamma t'} + \int_0^{t'} dt'' \ e^{-\gamma(t'-t'')} \xi(t'') \right] \\
x(t) &= x_0 + v_0 \int_0^t dt' e^{-\gamma t'} + \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-\gamma(t'-t'')} \xi(t'')
\end{aligned}$$

Podemos inverter a ordem das integrais de tal forma que:

$$\begin{aligned}
x(t) &= x_0 + \frac{v_0}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) + \int_0^t dt'' \xi(t'') e^{\gamma t''} \int_t^{t''} dt' e^{-\gamma t'} \\
x(t) &= x_0 + \frac{v_0}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt'' \xi(t'')(1 - e^{-\gamma(t''-t)})
\end{aligned}$$

Tirando o valor médio:

$$\boxed{\langle x(t) \rangle = x_0 + \frac{v_0}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t})} \tag{13}$$

Agora, calculando a diferença:

$$\begin{aligned}
x - \langle x \rangle &= \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt'' \xi(t'') [1 - e^{-\gamma(t''-t)}] \\
(x - \langle x \rangle)^2 &= \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt'' \xi(t'') [1 - e^{-\gamma(t''-t)}] \int_0^t dt' \xi(t') [1 - e^{-\gamma(t'-t)}] \\
\left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle &= \frac{\Gamma}{\gamma^2} \int_0^t dt' [1 - e^{\gamma(t'-t)}]^2 \\
\left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle &= \frac{\Gamma}{\gamma^2} \left[t - \frac{2}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{2\gamma}(1 - e^{-2\gamma t}) \right]
\end{aligned}$$

Para tempos longos, temos o domínio to termo linear do tempo:

$$\left\langle x^2 \right\rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{\Gamma}{\gamma^2} t$$

Como o coeficiente de difusão é tal que $2D = \Gamma/\gamma^2$, podemos fazer a comparação que:

$$2D\gamma^2 = \frac{2\gamma k_B T}{m} \leftrightarrow D = \frac{k_B T}{\gamma m}$$

Como podemos determinar, para o movimento em 3 dimensões, temos que:

$$\dot{v}_i(t) = -\gamma v_i(t) + \xi_i(t), \tag{14}$$

em que $i = 1, 2, 3$ e vale que:

$$\langle \xi_i(t) \rangle = 0 \qquad\qquad \langle \xi_i(t)\xi_j(t') \rangle = \Gamma \delta_{i,j} \delta(t - t')$$

de forma que, pela isotropia do espaço:

$$\left\langle x^2 \right\rangle - \left\langle x^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{3} \left\langle (x_i - \langle x_i \rangle)^2 \right\rangle = 6Dt \tag{15}$$

em que $D = k_B T/\gamma m$.

1.3 Solução de Langevin

A solução anterior foi obtida por Langevin em 1908 de uma outra forma, conforme descrito a seguir:
Definindo que $z = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} x^2$, temos que $z = 2xv$ e, devido a isso:

$$\dot{z} = 2\dot{x}v + 2x\dot{v} = 2v^2 + 2x\dot{v}$$

Utilizando Eq.(4), temos:

$$\begin{aligned}
\dot{z}(t) &= 2v^2 + 2x \left[-\frac{\alpha}{m} v + \frac{1}{m} F_a(t) \right] \\
\dot{z}(t) &= 2v^2 - \frac{\alpha}{m} 2xv - \frac{2}{m} x F_a(t) \\
\dot{z}(t) &= 2v^2 - \frac{\alpha}{m} z(t) - \frac{2}{m} x F_a(t) \\
\dot{\langle z \rangle} &= 2 \left\langle v^2 \right\rangle - \frac{\alpha}{m} \langle z \rangle + \frac{2}{m} \langle x F_a(t) \rangle
\end{aligned}$$

Langevin em 1908, admite que $\langle x F_a(t) \rangle = 0$ para obter a relação:

$$m\dot{\langle z \rangle} = 2m \left\langle v^2 \right\rangle - \alpha \langle z \rangle \tag{16}$$

No estado estacionário, usamos a relação que $m \left\langle v^2 \right\rangle = k_B T$, de forma que:

$$\langle z \rangle = \frac{2k_B T}{m} - \gamma \langle z \rangle \tag{17}$$

em que a solução é tal que:

$$\langle z(t) \rangle = \frac{2k_B T}{\gamma} - \left[\frac{2k_B T}{\gamma} - \langle z_0 \rangle \right] e^{-\gamma t} \tag{18}$$

1.4 Distribuição das velocidades e posições

Vimos que a velocidade $v(t)$ de uma partícula num meio viscoso e sujeito a forças aleatórias varia de acordo com a equação (4) em que $\xi(t)$ é uma variável estocástica que satisfaz as propriedades (5) e (7). Podemos usar os resultados obtidos anteriormente para encontrarmos as distribuições de velocidade e posições. Nesta aula consideraremos duas abordargens distintas. Na primeira delas, discretizamos a equação $\langle v \rangle (t) = -\gamma v + \xi(t)$ em intervalos de tempos iguais $t = n\tau$:

$$v_{n+1} = \underbrace{(1-\gamma\tau)}_{a} v_n + \sqrt{\tau\Gamma}\xi_n(t), \tag{19}$$

em que:

$$\langle \xi_n \rangle = 0 \qquad \langle \xi_n \xi_{n'} \rangle = \delta_{n,n'}$$

Elevando ao quadrado:

$$\begin{aligned} v_{n+1}^2 &= (1-\gamma\tau)v_n^2 + \tau\Gamma\xi_n\xi_{n'} + 2(1-\tau\Gamma)\sqrt{\Gamma\tau}\xi_n v_n \\ \left\langle v_{n+1}^2 \right\rangle &= (1 - 2\gamma\tau + \gamma^2\tau^2)\left\langle v_n^2 \right\rangle + \tau\Gamma \left\langle \xi_n\xi_{n'} \right\rangle \end{aligned}$$

Assim:

$$\frac{\left\langle v_{n+1}^2 \right\rangle - \left\langle v_n^2 \right\rangle}{\tau} = \frac{-2\gamma\tau \left\langle v_n^2 \right\rangle + \gamma^2\tau^2 \left\langle v_n^2 \right\rangle + \Gamma\tau}{\tau}$$

Tomando o limite para $\tau \to 0$, recuperamos que:

$$\frac{\mathrm{d}\left\langle v^2 \right\rangle}{\mathrm{d}t} = -2\gamma \left\langle v^2 \right\rangle + \Gamma \tag{20}$$

Uma vez verificado que a discretização é consistente com os resultados obtidos, vemos que a partir de Eq.(19), podemos escrever v_n da seguinte forma:

$$v_n = \sum_{l=0}^{n=1} \omega_l, \text{ onde } \omega_l = a^l \sqrt{\tau\Gamma}\xi_{n-1-l} \tag{21}$$

onde consideramos $v_0 = 0$. Dessa forma, a velocidade no instante n é uma soma de variáveis independentes, de forma que para obter sua função característica:

$$\begin{aligned} g_n(k) &= \left\langle e^{ikv_n} \right\rangle \\ g_n(k) &= \left\langle e^{ik\sum_l a^l \sqrt{\Gamma\tau}\xi_{n-1-l}} \right\rangle \\ g_n(k) &= \prod_{l=0}^{n-1} \left\langle e^{ika^l \sqrt{\Gamma\tau}\xi_{n-1-l}} \right\rangle \end{aligned}$$

Para um ruído gaussiano de média 0 e variância 1 segue que ω_l obedece uma distribuição gaussiana de média 0 e variância 1. Dessa forma:

$$\begin{aligned} g_n(k) &= \prod_{l=0}^{n-1} e^{-a^{2l}\tau\Gamma k^2/2} \\ g_n(k) &= e^{-\sum_l a^{2l}\tau\Gamma k^2/2} \\ g_n(k) &= e^{-\left[\frac{1-a^{2n}}{1-a^2}\right]\tau\Gamma k^2/2} \end{aligned}$$

Realizando a transformada inversa de Fourier, recuperamos que:

$$\rho(v,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-v(t)^2/2\sigma^2} \tag{22}$$

em que $\sigma^2 = \left(\frac{1-a^{2n}}{1-a^2}\right)\tau\Gamma$.

Ao tomarmos o limite de tempos longos $n \to \infty$ para $\tau \to 0$, em que $n\tau$ é fixo, o termo $\left(\frac{1-a^{2n}}{1-a^2}\right)\tau\Gamma \to \left(\frac{1-e^{-2\gamma t}}{2\gamma\tau-\gamma^2\tau^2}\right)\tau\Gamma$ e portanto:

$$\sigma^2 = \frac{\Gamma}{2\gamma(1-\tau\gamma)}(1-e^{-2\gamma t}) \tag{23}$$

que, para $\tau \to 0$:

$$\sigma^2 = \sigma^2 = \frac{\Gamma}{2\gamma}(1-e^{-2\gamma t}) = \frac{k_B T}{m} \tag{24}$$

e, finalmente, obtemos a distribuição de Maxwell-Boltzmann:

$$\boxed{\rho(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv^2/2k_B T}} \tag{25}$$

2 Equação de Fokker-Planck

A equação de Langevin é uma equação estocástica, pois cada uma das variáveis que entram nessa equação são variáveis estocásticas, o que significa que casa uma delas possui uma distribuição de probabilidades que depende do tempo. Portanto, resolver a equação de Langevin significa determinar a distribuição de probabilidades $P(x,t)$ em cada instante $t > 0$, dada a distribuição $P(x,0)$ em $t = 0$.

Consideramos por simplicidade a equação de movimento por uma partícula num meio viscoso sujeita à força aleatória $F_a(t)$ e uma força $F(x,t)$. Dessa forma, temos que:

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = F(x,t) - \gamma\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + F_a(t) \tag{26}$$

Para um caso particular da literatura, podemos considerar o caso simples em que a inércia pode ser desprezada. Em outras palavras, temos que $m \ll 1$ e o termo de aceleração é considerado nulo. Esse regime é conhecido como **overdamped**:

$$\alpha\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = F(x,t) + F_a(t) \tag{27}$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \underbrace{\frac{F(x,t)}{\alpha}}_{f(x,t)} + \underbrace{\frac{F_a(t)}{\alpha}}_{\xi(t)} \tag{28}$$

Na forma discretizada, temos que a equação tem a seguinte forma:

$$x_{n+1} = x_n + \tau f_n + \sqrt{\tau\Gamma}\xi_n \tag{29}$$

Notemos que a variável aleatória x_{n+1} e ξ_{n+1} são independentes entre si, embora x_{n+1} dependa de ξ_n. Seja $P_n(x_n)$ a distribuição de probabilidades da variável aleatória x_n e $g_n(k)$ a correspondente função característica dada por:

$$g_n(k) = \left\langle e^{ikx_n}\right\rangle = \int dx_n e^{ikx_n} P_n(x_n) \tag{30}$$

$$g_{n+1}(k) = \left\langle e^{ikx_{n+1}}\right\rangle = \left\langle e^{ik\left[x_n+\tau f_n+\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n\right]}\right\rangle \tag{31}$$

Pela questão da independência, temos que:

$$g_{n+1}(k) = \left\langle e^{ik[x_n+\tau f_n]} \right\rangle \left\langle e^{ik\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n} \right\rangle,$$

em que, expandindo para τ pequeno:

$$\left\langle e^{ik[x_n+\tau f_n]} \right\rangle \approx \left\langle e^{ikx_n}(1+ik\tau f_n) \right\rangle \tag{32}$$

$$\left\langle e^{ik\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n} \right\rangle \approx 1 + ik\sqrt{\tau\Gamma}\left\langle \xi_n \right\rangle - \frac{k^2\tau\Gamma}{2}\left\langle \xi_n^2 \right\rangle \tag{33}$$

Dessa forma:

$$g_{n+1}(k) - g_n(k) = \left\langle e^{ikx_n} \right\rangle + ik\tau \left\langle f_n e^{ikx_n} \right\rangle \left[1 + ik\sqrt{\tau\Gamma}\underbrace{\left\langle \xi_n \right\rangle}_{=0} - \frac{k^2\tau\Gamma}{2}\underbrace{\left\langle \xi_n^2 \right\rangle}_{=1}\left\langle e^{ikx_n} \right\rangle \right] - \left\langle e^{ikx_n} \right\rangle$$

Pegando termos até a primeira ordem de τ:

$$\frac{g_{n+1}(k) - g_n(k)}{\tau} = ik\left\langle f_n e^{ikx_n} \right\rangle - \frac{k^2\Gamma}{2}\left\langle e^{ikx_n} \right\rangle$$

Tomando o limite $\tau \to 0$:

$$\frac{\partial g(k)}{\partial t} = ik\left\langle f(x,t) e^{ikx_n} \right\rangle - \frac{k^2\Gamma}{2}\left\langle e^{ikx_n} \right\rangle \tag{34}$$

Expandindo pela definição da transformada de Fourier:

$$\mathscr{F}\{f'(x)\} = -ik\mathscr{F}\{f(x)\} \tag{35}$$

$$\mathscr{F}\{f''(x)\} = -k^2\mathscr{F}\{f(x)\} \tag{36}$$

$$\int dx \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} e^{ikx} = \int dx \left\{ -\frac{\partial [f(x,t)P(x,t)]}{\partial x} \right\} e^{ikx} + \int dx \left\{ \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \right\} e^{ikx}$$

Portanto, chegamos que a Eq. de Fokker-Planck para uma partícula Browniana no regime overdamped é tal que:

$$\boxed{\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}[f(x,t)P(x,t)] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}} \tag{37}$$

2.1 Solução estacionária da Eq. de Fokker-Planck

Dada a equação de Fokker-Planck:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}[f(x,t)P(x,t)] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}, \tag{38}$$

podemos escrever da seguinte forma:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x}, \tag{39}$$

onde:

$$J(x,t) = f(x,t)P(x,t) - \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \tag{40}$$

A Eq.(39) é uma equação de continuidade, sendo $J(x,t)$ a corrente de probabilidade. Supondo que a variável x tome valores no intervalo $[a,b]$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_a^b dxP(x,t) = J(a,t) - J(b,t), \tag{41}$$

o que implica que $J(a,t) = J(b,t)$, já que $\forall t \ \int_a^b dxP(x,t) = 1$

No regime estacionário, a densidade de probabilidade é independente de t, de modo que $J(x,t)$ também é. Isto resulta da Eq.(40). Como o lado esquerdo de Eq.(39) é, nesse caso, 0, isto implica que $J(x) = \text{cte}$.

Um caso particular do regime estacionário, é aquele em que as corrente se anula nas extremidades. Nesse caso, $J(x) = 0$. DEssa forma:

$$f(x)P(x) - \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial P(x)}{\partial x} = 0$$

Fazendo com que $f(x) = -\frac{\mathrm{d}V(x)}{\mathrm{d}x}$, encontramos que:

$$P(x) = Ae^{-2V(x)/\Gamma}, \tag{42}$$

em que A é a constante de normalização.

2.1.1 Exemplo: Overdamped harmonic oscillator

Considerando a seguinte Eq. de Langevin :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -\nu x + \xi(t), \tag{43}$$

temos a Eq. de Fokker-Planck correspondente:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \nu\frac{\partial}{\partial x}[xP(x,t)] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \tag{44}$$

Tendo em vista o que vimos anteriormente, é razoável supormos que:

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b(t)}}e^{-[x-a(t)]^2/2b(t)} \tag{45}$$

Por simplicidade, podemos escrecer que $P(x,t) \to e^{\phi}$, de tal forma que:

$$\phi = -\frac{[x-a(t)]^2}{2b(t)} - \log[\sqrt{2\pi b(t)}], \tag{46}$$

em que, $\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}e^{\phi} = e^{\phi}\frac{\partial \phi}{\partial t}$.

Além disso, $\frac{\partial}{\partial x}[xe^{\phi}] = e^{\phi}\left(1 + x\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)$ e $\frac{\partial^2}{\partial x^2}[e^{\phi}] = e^{\phi}\left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)^2\right]$. Efetuando as derivadas:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \phi}{\partial t} &= \frac{[x-a(t)]}{b(t)}\frac{\mathrm{d}a(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{[x-a(t)]^2}{2b^2(t)}\frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t} - \frac{1}{b(t)}\frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t} \\
\frac{\partial \phi}{\partial x} &= -\frac{[x-a(t)]}{b(t)} \\
\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} &= -\frac{1}{b(t)}
\end{aligned}$$

Colocando todas as relações juntas:

$$\frac{[x-a(t)]}{b(t)}\frac{\mathrm{d}a(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{[x-a(t)]^2}{2b^(t)}\frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t} - \frac{1}{b(t)}\frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t} = \nu\left\{1 - x\frac{[x-a(t)]}{b(t)}\right\} + \frac{\Gamma}{2}\left\{-\frac{1}{b(t)} + \frac{[x-a(t)]^2}{b^2(t)}\right\}$$

Agora, separando as contribuições em séries de potências de x:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}a(t)}{\mathrm{d}t} = -\nu a(t) \\ \frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t} = -2\nu b(t) + \Gamma \end{cases} \tag{47}$$

Assumindo que $P(x,0) = \delta(x - x_0)$, recuperamos que $a(0) = a_0 = x_0$ e $b(0) = 0$, portanto:

$$\begin{cases} a(t) = x_0 e^{-\nu t} \\ b(t) = \frac{\Gamma}{2\nu}(1 - e^{-2\nu t}) \end{cases} \tag{48}$$

Considerando o limite para $t \to \infty$, chegamos que a distribuição estacionária é tal que:

$$\boxed{P(x) = \sqrt{\frac{\nu}{\pi\Gamma}} e^{-\nu x^2/2\Gamma}} \tag{49}$$

Alternativamente, podemos encontrar a evolução temporal dos momentos a partir da Eq. de Fokker-Planck. Para tal, começando com $\langle x \rangle$:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int dx\ xP(x,t) \\
\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} &= \int dx\ x\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} \\
\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} &= \int dx\ x\left\{-\nu\frac{\partial}{\partial x}[xP(x,t)] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}\right\} \\
\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} &= \nu\int dx\ x\frac{\partial}{\partial x}[xP(x,t)] + \frac{\Gamma}{2}\int dx\ x\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \\
\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} &= \nu x^2 P(x,t)\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \nu\int dx\ xP(x,t) + \frac{\Gamma}{2}x\frac{\partial P}{\partial x}\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{\Gamma}{2}\int dx\ \frac{\partial P(x,t)}{\partial x}
\end{aligned}$$

Nesse contexto, consideraremos que tanto a probabilidade, quanto sua derivada, anulam-se nos extremos. Dessa forma:

$$\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} = \cancelto{0}{\nu x^2 P(x,t)\Big|_{-\infty}^{+\infty}} - \nu\underbrace{\int dx\ xP(x,t)}_{\langle x\rangle} + \cancelto{0}{\frac{\Gamma}{2}x\frac{\partial P}{\partial x}\Big|_{-\infty}^{+\infty}} - \cancelto{0}{\frac{\Gamma}{2}\int dx\ \frac{\partial P(x,t)}{\partial x}}$$

$$\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} = -\nu\langle x\rangle \tag{50}$$

De maneira análoga, fazemos o processo para $\langle x^2 \rangle$:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\langle x^2\rangle}{\mathrm{d}t} &= \int dx\ x^2\left\{-\nu\frac{\partial}{\partial x}[xP(x,t)] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}\right\} \\
\frac{\mathrm{d}\langle x^2\rangle}{\mathrm{d}t} &= \nu\int dx\ x^2\frac{\partial}{\partial x}[xP(x,t)] + \frac{\Gamma}{2}\int dx\ x^2\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \\
\frac{\mathrm{d}\langle x^2\rangle}{\mathrm{d}t} &= \nu x^3 P(x,t)\Big|_{-\infty}^{+\infty} - 2\nu\int dx\ x^2 P(x,t) + \frac{\Gamma}{2}x^2\frac{\partial P}{\partial x}\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{2\Gamma}{2}\int dx\ x\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \\
\frac{\mathrm{d}\langle x^2\rangle}{\mathrm{d}t} &= -2\nu\int dx\ x^2 P(x,t) - \Gamma xP(x,t)\Big|_{-\infty}^{+\infty} + \Gamma\int dx\ P(x,t)
\end{aligned}$$

$$\frac{\mathrm{d}\left\langle x^2\right\rangle}{\mathrm{d}t} = -2\nu\left\langle x^2\right\rangle + \Gamma \tag{51}$$

Como $b(t) = \left\langle x^2\right\rangle - \langle x\rangle^2$:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d}\left\langle x^2\right\rangle}{\mathrm{d}t} - 2\langle x\rangle\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} \\
\frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t} &= -2\nu\left\langle x^2\right\rangle + \Gamma - 2\langle x\rangle\left(-\nu\langle x\rangle\right) \\
\frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t} &= -2\nu[\left\langle x^2\right\rangle - \langle x\rangle^2] + \Gamma
\end{aligned}$$

$$\frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t} = -2\nu b(t) + \Gamma \tag{52}$$

2.2 Equação de Kramers para uma partícula

Quando os efeitos de inércia são consideráveis, temos a forma completa a partir da Eq. de Kramers. As equações de movimento para a partícula são tais que:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x(t) = v(t) \\ \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}v(t) = f(x) - \gamma v(t) + \xi(t), \end{cases} \tag{53}$$

em que $f(x) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}$, $\gamma = \alpha/m$ e $\xi(t) = F_a(t)/m$. Conforme anteriormente, $\langle\xi(t)\rangle = 0$ e $\langle\xi(t)\xi(t')\rangle = \Gamma\delta(t-t')$. Vamos obter a equação para a distribuição de probabilidades nesre caso. Vamos proceder de maneira análoga ao que fizemos para o caso overdamped:

$$\begin{aligned}
x_{n+1} &= x_n + \tau v_n \\
v_{n+1} &= v_n + \tau f_n - \gamma\tau v_n + \sqrt{\Gamma\tau}\xi_n
\end{aligned}$$

em que $f_n = f(x_n)$. Desejamos encontrar $P_n(x_n, v_n)$ de onde associamos a função característica dada por:

$$g_n(k,q) = \left\langle e^{ikx_n + iqv_n}\right\rangle \equiv \int dx_n dv_n\ e^{ikx_n+iqv_n}P_n(x_n,v_n) \tag{54}$$

Analogamente:

$$\begin{aligned}
g_{n+1}(k,q) &= \left\langle e^{ik(x_n+\tau v_n)}e^{iq[v_n+\tau f_n - \gamma\tau v_n + \sqrt{\Gamma\tau}\xi_n]}\right\rangle \\
g_{n+1}(k,q) &= \left\langle e^{ikx_n+iqv_n}\left[1 + i\tau v_n k + i\tau f_n q - iq\tau\gamma v_n\right]\right\rangle\left\langle 1 + iq\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n - \frac{q^2\Gamma\tau}{2}\right\rangle \\
g_{n+1}(k,q) &= \left\langle e^{ikx_n+iqv_n}\right\rangle + i\tau\left\langle [kv_n + qf_n - \gamma qv_n]e^{ikx_n+iqv_n}\right\rangle - \frac{\tau\Gamma}{2}\left\langle q^2 e^{ikx_n+iqv_n}\right\rangle
\end{aligned}$$

Dessa forma, subtraindo $g_n(k,q)$ e tomando o limite para $\tau \to 0$:

$$\begin{aligned}
\frac{g_{n+1}(k,q) - g_n(k,q)}{\tau} &= \left\langle e^{ikx_n+iqv_n}\right\rangle + i\left\langle [kv_n + qf_n - \gamma qv_n]e^{ikx_n+iqv_n}\right\rangle - \frac{\Gamma}{2}\left\langle q^2 e^{ikx_n+iqv_n}\right\rangle \\
\frac{\partial g(k,q)}{\partial t} &= \left\langle e^{ikx+iqv}\right\rangle + i\left\langle [kv + qf(x) - \gamma qv]e^{ikx+iqv}\right\rangle - \frac{\Gamma}{2}\left\langle q^2 e^{ikx+iqv}\right\rangle
\end{aligned}$$

Utilizando as mesmas regras para as transformadas inversas:

$$ik\left\langle ve^{ikx+iqv}\right\rangle = -\mathscr{F}\left\{\frac{\partial}{\partial x}[vP(x,v)]\right\} \tag{55}$$

$$iq\left\langle [f(x)-\gamma v]e^{ikx+iqv}\right\rangle = -\mathscr{F}\left\{\frac{\partial}{\partial v}[(f(x)-\gamma v)P(x,v)]\right\} \tag{56}$$

$$-\frac{q^2\Gamma}{2}\left\langle e^{ikx}\right\rangle = \mathscr{F}\left\{\frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2 P(x,v)}{\partial v^2}\right\} \tag{57}$$

Dessa forma, temos então que:

$$\boxed{\frac{\partial P(x,v,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}[vP(x,v,t)] - \frac{\partial}{\partial v}[(f(x)-\gamma v)P(x,v,t)] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2 P(x,v,t)}{\partial v^2}} \tag{58}$$

2.3 Equação de Fokker-Planck em várias partículas

Vamos considerar aqui o caso geral de um sistema formado por n partículas, onde casa uma delas é descrita pelo conjunto de equações:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}v_i(t) = f_i - \gamma v_i + \xi(t) \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x_i(t) = v_i \end{cases} \tag{59}$$

em que $\langle \xi_i(t)\rangle = 0$ e $\langle \xi_i(t)\xi_j(t')\rangle = \Gamma_i\delta_{i,j}\delta(t-t')$ e Γ_i é, em princípio, para cada partícula. Nesse caso, a equação de Fokker-Planck assume a forma:

$$\frac{\partial P(x,v,t)}{\partial t} = -\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}[v_i P(x,v,t)] - \sum_i \frac{\partial}{\partial v_i}[(f_i(x)-\gamma v_i)P(x,v,t)] + \sum_i \frac{\Gamma_i}{2}\frac{\partial^2 P(x,v,t)}{\partial v_i^2} \tag{60}$$

sendo $x \equiv \{x_i\}$ e $v \equiv \{v_i\}$ a coleção de posições e velocidades, respectivamente. Note que, ao colocarmos $f_i = 0$ e $m \ll 1$, recuperamos que:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \gamma \sum_i \frac{\partial}{\partial v_i}[v_i P] + \sum_i \frac{\Gamma_i}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial v_i^2} \tag{61}$$

A equação acima é conhecida como Eq. de Kramers. Podemos escrevê-la como uma Eq. de continuidade:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\sum_i \left(K_i + \frac{\partial J_i}{\partial v_i}\right) \tag{62}$$

$$K_i = f_i\frac{\partial P}{\partial v_i} + v_i\frac{\partial P}{\partial x_i} \tag{63}$$

$$J_i - \left(\gamma v_i P + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial P}{\partial v_i}\right) \tag{64}$$

em que, assim como no caso anterior, vamos considerar que $P(x,v,t)$ se anula na fronteira onde $x \equiv \{x_i\}$ e $v \equiv \{v_i\}$.

2.3.1 Estado estacionário

De forma, geral, no estado estacionário:

$$\sum_i \left(K_i + \frac{\partial J_i}{\partial v_i}\right) = 0, \tag{65}$$

de forma que as "correntes" são tangenciais às superfícies e não normais, pois causaria uma variação das probabilidades.

No caso em que a soma é nula, porém cada termo individual é diferente de 0, o sistema evoluirá para um estado estacionário de não equilíbrio, Neste caso, a solução estacionária da Eq. de Fokker-Planck não é Boltzmann-Gibbs. No caso de equilíbrio termodinâmico, temos que cada termo da soma é individualmente zero, de forma que:

$$K_i + \frac{\partial J_i}{\partial v_i} = 0 \tag{66}$$

Vamos analisar as condições em que o estado estacionário seja de equilíbrio termodinâmico. Uma delas é que:

$$\frac{\partial J_i}{\partial v_i} = 0\gamma v_i P + \frac{\Gamma_i}{2}\frac{\partial P}{\partial v_i} = 0$$

Dessa forma,

$$P(x,v) = Q(x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}, x_n)e^{-\sum_i \frac{\gamma}{\Gamma_i} v_i^2} \tag{67}$$

Além disso, $K_i = f_i \frac{\partial P}{\partial v_i} + v_i \frac{\partial P}{\partial x_i} = 0$, de forma que:

$$\frac{\partial P}{\partial v_i} = -\frac{2}{\Gamma_i}\gamma v_i P \tag{68}$$

Assim: $-f_i\left(\frac{2\gamma}{\Gamma_i}v_i P\right) + v_i \frac{\partial P}{\partial x_i}$. Como $P = Q(x)\xi(v)$, temos que $\frac{\partial P}{\partial x_i} = \frac{\partial Q}{\partial x_i}\xi(v)$:

$$\frac{\partial Q}{\partial x_i} = \frac{2\gamma}{\Gamma_i} f_i Q(x)$$

Isso acarreta em que:

$$\frac{1}{\Gamma_i}\frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{1}{\Gamma_j}\frac{\partial f_j}{\partial x_i} \tag{69}$$

Se as temperaturas forem as mesmas, i.e $\Gamma_i = \Gamma_j$, então $\frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i}$, ou seja, as forças deverm ser conservativas. Nesse caso:

$$Q(x) \sim e^{-2\gamma V(x)/\Gamma}, \tag{70}$$

e, porntanto:

$$P(x,v) = \frac{1}{\mathscr{Z}} e^{-\frac{2\gamma}{\Gamma}(mv^2/2 + V(x))}, \tag{71}$$

onde $v^2 = v_1^2 + v_2^2 + \cdots + v_n^2$, $f_i \equiv f_i(x) = -\frac{\partial}{\partial x_i}V(x)$ e $\mathscr{Z}$ é a função de partição.