

Notas sobre a Interação entre a Mecânica Estatística e os Processos Estocásticos

J. Ricardo G. de Mendonça*

*Departamento de Física, C.C.E.T., Universidade Federal de São Carlos
Rodovia Washington Luís km 235, CP 676, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil*

Recebido em 30 de Julho, 1998

Neste trabalho fazemos algumas observações sobre o desenvolvimento da Mecânica Estatística fora do equilíbrio e de sua inter-relação de quase um século com a teoria dos Processos Estocásticos. Damos ênfase às aplicações da equação mestra e de sua importância em um contexto específico da Mecânica Estatística fora do equilíbrio, o da Cinética Química, comentando do ponto de vista da Física teórica o estado atual desta área e apontando os possíveis desenvolvimentos que se podem esperar para os próximos anos.

In this work we draw some observations on the development of nonequilibrium Statistical Mechanics and on its interplay of almost a century long with the theory of Stochastic Processes. We give emphasis on the applications of the master equation and its relevance in an specific context of nonequilibrium Statistical Mechanics, that of Chemical Kinetics, and comment from the point of view of theoretical Physics on the recent status of the area and also on the advances one can expect for the years to come.

I Introdução e Fundamentos

O objetivo da Mecânica Estatística é explicar e prever as propriedades da matéria macroscópica, em qualquer de seus estados, a partir das propriedades de seus constituintes microscópicos e de suas interações, e fornecer portanto a fundamentação atômica para as leis fenomenológicas da Termodinâmica, da Mecânica dos Fluidos e de áreas correlatas.

Divide-se tradicionalmente a Mecânica Estatística em uma parte que trata dos fenômenos que ocorrem na matéria em estado de equilíbrio, no sentido termodinâmico usual, e outra que trata daqueles fenômenos que ocorrem na matéria fora do equilíbrio, além da divisão entre uma parte clássica e outra quântica, conforme se considere uma ou outra a dinâmica microscópica subjacente ao sistema em estudo. Podemos dizer que a Mecânica Estatística do equilíbrio é uma teoria já bem estabelecida: as propriedades de equilíbrio de sistemas macroscópicos com uma dada função hamiltoniana microscópica podem ser obtidas como valores esperados sobre “ensembles” de Gibbs (medidas de

probabilidade) bem definidos, e mesmo que seu programa seja realizável na maior parte das vezes apenas em princípio, ele fornece um ponto de partida seguro tanto para a compreensão qualitativa quanto para aproximações quantitativas para o comportamento de equilíbrio, como no caso das teorias para o fenômeno das transições de fase. Além disso é possível investigar exatamente alguns modelos simples que no entanto apresentam comportamento termodinâmico complexo, o modelo de Ising bidimensional sendo o exemplo mais conhecido e versátil.

A Mecânica Estatística fora do equilíbrio, ao contrário, se encontra em um estágio muito menor de compreensão, uma vez que apresenta uma quantidade de dificuldades tanto matemáticas quanto conceituais bem maiores que as encontradas na sua contraparte de equilíbrio. É fácil ver que a determinação da dependência temporal de propriedades macroscópicas associadas aos processos irreversíveis que ocorrem nesses sistemas demanda uma análise fina e detalhada da dinâmica microscópica, que acaba se traduzindo em problemas matemáticos formidáveis. No nível concei-

*Endereço eletrônico: jricardo@power.ufscar.br

tual um dos maiores e mais antigos problemas reside em tentar conciliar e compreender a coexistência da irreversibilidade macroscópica, prevista pela segunda lei da Termodinâmica, com a completa reversibilidade microscópica das equações da dinâmica para as partículas do sistema. O fato de a evolução temporal de um gás em expansão livre e sua evolução reversa serem ambas consistentes com as leis da dinâmica mostra claramente que não é possível provar o alcance do equilíbrio em sistemas isolados sem fazer hipóteses adicionais acerca dessa evolução. Essas hipóteses são de caráter necessariamente não dinâmico, e segundo Nico van Kampen [1], “one cannot escape from this fact by any amount of mathematical funambulism”. Tipicamente essas hipóteses dizem respeito à taxa de decaimento das correlações entre muitas partículas ou à improbabilidade de realização, em uma situação experimental real, de condições iniciais que correspondam a conjuntos de medida nula no espaço de fases do sistema [2], e sempre estiveram cercadas de dificuldades técnicas e controvérsias [3, 4].

Um esquema formal para a Mecânica Estatística fora do equilíbrio deve atender a alguns requisitos básicos e, principalmente, deveríamos poder deduzir sistematicamente equações de transporte, compreender o alcance do equilíbrio em sistemas isolados e estudar seus estados estacionários, além de poder observar a dependência espaço-temporal de grandezas suficientes para uma especificação do estado macroscópico do sistema. Na tentativa de se formular uma abordagem alternativa à descrição microscópica direta dos fenômenos fora do equilíbrio baseada na equação de Liouville, muitas outras diferentes foram propostas, mas nenhuma prescrição geral válida sempre. Essas abordagens têm o seu escopo e utilidade avaliadas no confronto de suas predições com os resultados experimentais, e verifica-se que conforme o sistema ao qual se as aplique (e podemos estar tentando descrever de uma reação bioquímica a uma atmosfera planetária) obtemos resultados mais fidedignos ou menos. Podemos classificá-las basicamente em duas categorias [6]: umas se baseiam na teoria cinética dos gases diluídos e em suas extensões para sistemas densos, seguindo a linha inaugurada por Boltzmann, enquanto outras fazem uma generalização da teoria do movimento browniano, onde a partir de equações da dinâmica de caráter mesoscópico [5] conhecidas como de Newton-Langevin se obtém, por exemplo, o formalismo das equações mestras [1, 4, 6].

A abordagem original de Boltzmann consiste em

tentar derivar as propriedades fora do equilíbrio e o alcance dele através de sua equação de transporte para a função $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ de distribuição do número de moléculas num estado (\mathbf{x}, \mathbf{v}) no instante t no espaço de fases $\mu \equiv \mathbb{R}^6$ (μ para molécula), das hipóteses de “Stoßzahlansatz” [7] e de caos molecular, e de seu teorema H . A generalização da equação de Boltzmann para sistemas densos se faz ao considerar na descrição colisões que envolvem mais de duas partículas, isto é, colisões ternárias, quaternárias e, em última instância, colisões N -árias nas quais todas as N partículas do sistema participam. É claro que a inclusão de termos de colisão de todas as ordens corresponde à descrição microscópica do sistema, e uma descrição de caráter macroscópico se obtém pela eliminação, de alguma forma, de graus de liberdade que correspondam às suas “variáveis rápidas”, associadas a processos microscópicos com tempos de relaxação curtos em relação àqueles de observação. O formalismo dá origem a uma hierarquia de equações íntegro-diferenciais para as distribuições marginais de configuração dos estados de uma, duas, ..., N partículas, conhecida pelo nome de hierarquia BBGKY, para Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood e Yvon. Ali podemos ver que a equação de Boltzmann é apenas a primeira da hierarquia [8].

A segunda abordagem, a das equações mestras, é provavelmente a mais importante, e sua raiz mesoscópica e browniana se baseia nas seguintes observações. A posição de um ponto $\gamma(t)$ representativo do sistema no espaço de fases, $\equiv \mathbb{R}^{6N}$ (, para gás), no instante t , é uma função suave de t e da condição inicial $\gamma(0)$ nas coordenadas microscópicas. No entanto, a variação da posição de $\gamma(t)$ devido às colisões moleculares é tão rápida em , , que numa escala de observação mais grosseira, mesoscópica, ele realiza um movimento em tudo semelhante ao browniano. Na prática, implementamos essa escala de observação mesoscópica às equações de movimento macroscópicas de um observável qualquer acrescentando-lhes um termo que fie a ação de todas as muitas coordenadas que não consideramos explicitamente, e que aja introduzindo flutuações de algum caráter em torno das leis macroscópicas, transformando portanto o observável num processo estocástico. O exemplo mais conhecido de uma tal descrição é o do comportamento da velocidade de uma partícula browniana, em um processo estocástico conhecido como de Ornstein-Uhlenbeck [9].

Como não poderia deixar de ser, ao perfazermos uma eliminação de graus de liberdade microscópicos em

favor de uma descrição mais grosseira estamos fazendo também hipóteses não dinâmicas acerca da evolução do sistema no tempo, e que correspondem de alguma forma à introdução da noção de observação sobre um “ensemble”. Essas hipóteses, umas aproximadamente equivalentes às outras e conhecidas pelos nomes variados de “Stoßzahlansatz”, aproximação de fases aleatórias e outros, têm o papel importante no contexto das equações mestras de justamente fazer com que os métodos da teoria do movimento browniano se apliquem ao movimento do ponto $\gamma(t)$, e rendam com isso um processo estocástico markoviano para o observável em questão. Aqui, markoviano qualifica um processo para o qual a equação de Chapman-Kolmogorov vale para a função de probabilidade condicional de ocupação dos estados mesoscópicos, e consiste em supor que a distribuição de estados atuais, dada uma distribuição anterior, tem um papel exatamente equivalente ao de sua distribuição anterior no que tange a distribuição futura, e que esses papéis ao longo do processo sejam descorrelacionados, sem memória [1, 9].

Estabelecer uma relação entre a abordagem através das equações mestras, na qual todas as hipóteses probabilísticas estão contidas na existência de um operador de evolução ou colisão mestre, e aquela microscópica através da equação de Liouville é uma questão importante que redundava em investigar se podemos construir, de alguma maneira aproximada ou média, o operador mestre, isto é, se podemos calcular termos de colisão suficientes para uma descrição mesoscópica a partir da dinâmica microscópica. Se por um lado a equação de Liouville tem a seu favor o “status” de uma equação fundamental da Física, por outro lado as equações mestras têm um grande apelo técnico. Elas são lineares na função de distribuição $P(\{n\}, t)$ para um conjunto $\{n\}$ conveniente de variáveis mesoscópicas, contêm o caráter irreversível, no sentido de uma evolução certa rumo ao equilíbrio, implementado na própria construção do operador mestre e nas hipóteses não dinâmicas ali contidas, e uma vez que se as estabeleça, podemos utilizá-las eficientemente em modelos semi-fenomenológicos. Pode-se ainda, por exemplo, provar que as soluções das equações mestras alcançam o limite desejado no tempo, isto é, que no limite de tempos infinitos as probabilidades de ocupação dos estados mesoscópicos no espaço de fases, alcançam a expressão correta dada pelo fator microcanônico usual. Diante destes e de outros fatos bastante atraentes Max Dresden [10] declara que “it thus appears that the master equation approach allows an

in principle rigorous formulation of the original Boltzmann program”.

Estas observações acerca do problema de se estabelecer uma abordagem satisfatória para a descrição de fenômenos fora do equilíbrio e os comentários mais extensos sobre a abordagem das equações mestras têm a intenção de fazer com que esta última pareça aceitável dos pontos de vista teórico, heurístico e de resultados (devido ao seu caráter semi-fenomenológico), e dessa forma justificar, pelo lado dos fundamentos, o seu uso em Física teórica como um poderoso instrumento.

Este trabalho está organizado como segue. Na Seção II discutimos um dos problemas centrais da Cinética Química, que é o de estabelecer equações apropriadas para se estudar as velocidades de reação, isto é, as taxas de variação das concentrações de espécies interagentes, as limitações da abordagem tradicional e algumas propostas recentes na área, principalmente para processos que ocorrem em sistemas de baixa dimensionalidade e a sua relação com os avanços obtidos na Teoria do Magnetismo. Na Seção III, um pouco mais técnica, damos alguns exemplos de processos estocásticos de reação e difusão na rede que vêm recebendo bastante atenção ultimamente, uma vez que eles formam o que se poderia chamar de “conjunto mínimo” de modelos a serem estudados por quem trabalha na área. Finalmente, na Seção IV apresentamos, certamente influenciados por interesses pessoais, as perspectivas de desenvolvimento na área, tais como novos modelos que apresentem características interessantes e surpreendentes e novas técnicas matemáticas que podem vir a repercutir em toda a Física teórica. A Seção de referências, necessariamente incompleta, contém um grande número de artigos citados a fim de permitir ao leitor que prossiga no estudo dos tópicos que mais o interessarem.

II Da Cinética Química à Teoria do Magnetismo

II.1 Um Problema em Cinética Química

A Cinética Química é um dos ramos mais tradicionais e importantes da Físico-Química e, como seu próprio nome indica, se ocupa do estudo da cinética e da dinâmica das reações químicas. A sua importância é difícil de subestimar, uma vez que toda a indústria química não faz senão promover reações a fim de obter seus produtos, e nessa operação o estudo das velocidades das reações, de possíveis mecanismos de catálise e de

outros detalhes das reações adquirem importância comercial óbvia; além disso, toda forma de vida depende crucialmente de reações complexas, normalmente catalisadas por enzimas e em cascata, como no processo de coagulação do sangue. Pode-se portanto justificar amplamente o estudo da Cinética Química tanto comercialmente quanto academicamente.

A abordagem tradicional da Cinética Química ao estudo das reações consiste em estabelecer equações diferenciais para expressar a taxa de variação temporal das concentrações das espécies reagentes, as “rate equations”. Esta abordagem assume explicitamente que as concentrações dos reagentes são uniformes espacialmente, isto é, que as concentrações locais e globais coincidem a todo instante, e que as reações não introduzem correlações entre as diversas espécies que participam do processo. Essa uniformidade pode ser alcançada em sistemas nos quais os reagentes têm uma mobilidade muito grande, tendendo ao infinito, ou, equivalentemente, naqueles onde as probabilidades de haver reação quando do encontro dos reagentes são muito pequenas, tendendo a zero. Para sistemas sob essas condições, podemos garantir que cada partícula tem probabilidades iguais de reagir com qualquer outra partícula do sistema, e valem as “rate equations”. No caso de mobilidades pequenas ou probabilidades de reação grandes, estabelece-se um regime no qual se espera que as partículas tenham mais chances de reagir com outras próximas que com aquelas mais distantes, e nesse caso dizemos que a reação é limitada ou controlada por difusão. Sob esse regime, flutuações espaciais nas concentrações podem se desenvolver e se tornar importantes, determinando o comportamento da reação.

Podemos dizer que a abordagem através das equações para as velocidades de reação em Cinética Química é análoga à aproximação de campo médio em Mecânica Estatística, pois, como nesta última, ignora a existência de flutuações microscópicas nas concentrações locais, e que sabemos são de suma importância, especialmente em sistemas de baixa dimensionalidade [11, 12]. De fato, para o processo $A + A \rightarrow \emptyset$, a abordagem tradicional prevê um comportamento assintótico para a concentração de A dado por $\rho_A(t) \propto t^{-1}$, enquanto em um cálculo no qual se considera as flutuações obtém-se $\rho_A(t) \propto t^{-\alpha}$, com $\alpha = \min\{1, \frac{d}{2}\}$ onde d é a dimensionalidade espacial do sistema. Observamos de passagem que para efeitos de uma teoria de escala a dimensionalidade crítica superior para esse processo é $2+1$ [12]. Dessa forma, fica evidente que um

modelo para esses tipos de reações químicas deve se basear em um formalismo no qual se possa considerar flutuações, e aí as equações mestras são as candidatas naturais.

O primeiro a introduzir o conceito de reações limitadas por difusão em Cinética Química foi Marian von Smoluchowski [13], num trabalho em que ele considerou o processo de coagulação de colóides, uma extensão de seus interesses acerca da teoria do movimento browniano. As reações limitadas por difusão surgiram relacionadas ao fato de ele ter estudado o processo de coagulação numa fase diluída, uma solução de partículas coloidais, onde a etapa determinante da reação vem a ser o passeio browniano executado pelos reagentes até que colidam e reajam, com a reação propriamente dita correspondendo à etapa rápida do processo. Peter Debye também contribuiu para o estabelecimento desse conceito, calculando taxas de reação entre duas espécies reagentes consideradas como esferas duras, ou “esferas de influência”, através do uso de uma equação que Smoluchowski havia derivado trinta e três anos antes, ao estabelecer uma equação para a concentração de partículas brownianas evoluindo sob a ação de um campo de forças conservativo, equação que hoje é conhecida como de Smoluchowski-Fokker-Planck. Debye estava aparentemente disposto a oferecer aos químicos uma alternativa à teoria das taxas absolutas de Henry Eyring, que o incomodava com seus \hbar 's os quais, segundo ele, não deveriam ser importantes em uma reação limitada por difusão, um processo legitimamente estocástico, mesoscópico [14]. O trabalho no qual Debye se inspirou é considerado o primeiro a fazer uso de métodos estocásticos em Cinética Química, creditando portanto a Smoluchowski o papel de pioneiro absoluto da área. Infelizmente Smoluchowski morreu logo após a publicação de seus trabalhos mais relevantes, em 1917, e não pode apreciar o impacto que eles tiveram no desenvolvimento subsequente da nossa compreensão da natureza dos processos estocásticos, que foi muito grande e envolveu os nomes de pesquisadores como H. Kramers, L. D. Landau, S. Chandrasekhar, M. Kac, E. W. Montroll e muitos outros; veja [9, 14].

II.2 Teoria do Magnetismo

Paralelamente ao desenvolvimento da teoria dos Processos Estocásticos, e de forma independente desta, uma grande área da Física, a da Teoria do Magnetismo, sofreu muitos avanços e esclareceu bastante a natureza microscópica do fenômeno do magnetismo. Aos primei-

ros modelos baseados em conceitos clássicos e em raciocínio empírico e fenomenológico se sucederam, com o advento da Mecânica Quântica em sua forma praticamente definitiva na década de vinte, outros mais fundamentais, por assim dizer, baseados nas propriedades intrínsecas da matéria, os spins das partículas, e em seu comportamento coletivo. O primeiro modelo a implementar características quânticas, embora através de uma matemática ainda clássica (“c-numbers”), foi o de E. Ising em 1925 [15], que o analisou em uma dimensão e concluiu, erradamente, que ele não se prestava a uma explicação do comportamento ferromagnético em nenhuma dimensão. Ele foi corrigido onze anos depois por R. Peierls através de seu argumento de contornos, cuja versão definitiva pertence a R.B. Griffiths [16]. O primeiro modelo realmente quântico para o ferromagnetismo foi proposto em 1928 por W. Heisenberg [17], que reconheceu nas integrais de troca, que envolvem a superposição de orbitais eletrônicos, e no princípio de exclusão de Pauli a verdadeira origem do comportamento ferromagnético [18]. Logo após P. Dirac mostrou como se pode atribuir ao termo de troca um potencial efetivo que envolve a interação entre spins, agora considerados como entidades quânticas (“q-numbers”), e o modelo assim apresentado ficou conhecido como de Heisenberg. Este modelo constitui o primeiro exemplo do que viriam a se chamar depois cadeias quânticas, modelos de Heisenberg generalizados.

A fim de calcular a magnetização no modelo de Heisenberg, F. Bloch [19] dividiu o método das ondas de spin, satisfatório a baixas temperaturas e que se mostrou um instrumento conveniente para a análise perturbativa, quando não exata, de modelos de spins quânticos em geral. Um desses modelos é o antiferromagneto de Heisenberg, no qual o sinal da integral de troca vem contrário ao do caso ferromagnético, desfavorecendo o alinhamento de spins. Em uma dimensão este modelo foi analisado por H. Bethe [20], que descobriu seu estado fundamental numa generalização do tratamento em termos de ondas de spins, o seu poderoso “Ansatz” para as funções de onda do modelo, numa técnica matemática que se mostrou muito mais geral e se tornou das mais importantes no contexto dos modelos exatamente solúveis em Matéria Condensada e Teoria Quântica de Campos, embora restrita a sistemas em 1+1 dimensões.

Devido à sua origem em Física dos sólidos, maiores esforços foram concentrados na tentativa de se propor e resolver modelos magnéticos definidos sobre reti-

culados, onde resolver significa calcular algumas grandezas observáveis de tais modelos, eventualmente de maneira exata. Nesse sentido, a solução exata para a energia livre do modelo de Ising bidimensional por L. Onsager em 1944 [21] é certamente um dos resultados mais celebrados, e pode-se dizer que com ele surgiu uma nova frente de pesquisa em Mecânica Estatística, a da busca por modelos exatamente solúveis. A corrida foi grande e envolveu muitos pesquisadores, e vários modelos clássicos e quânticos se mostraram passíveis de análise exata, gerando uma grande quantidade de idéias físicas e técnicas matemáticas com implicações para toda a Física teórica [22].

Quanto aos processos estocásticos, no entanto, as idéias e técnicas desenvolvidas no contexto magnético aparentemente tiveram pouca penetração imediata. É claro que muitos problemas em ambas as áreas partilhavam das mesmas soluções, como no caso das funções de Green de rede para o problema do passeio aleatório e da interação entre ondas de spin, mas isso não foi suficiente para que se iniciasse uma investigação sistemática das possibilidades de aplicação dos métodos de uma teoria na outra. A situação mudou quando Roy Glauber, em 1963, usou uma equação mestra para descrever a evolução de uma cadeia unidimensional de spins de Ising rumo ao equilíbrio [23], introduzindo a famosa dinâmica de Glauber e inaugurando o uso de métodos estocásticos em magnetismo; além do mais, as taxas de transição por ele escolhidas permitiam a análise exata do modelo, transformando-o num clássico. Desde então o uso de processos estocásticos e de equações mestras em Teoria do Magnetismo se tornou freqüente, e surgiram diversas propostas diferentes de dinâmicas microscópicas, por exemplo de mais de um spin ou mesmo de blocos inteiros de spins, ou de dinâmicas que preservam determinadas grandezas, como magnetização ou energia [24, 25].

De uma forma ou de outra todos estes métodos se baseiam em um conhecimento prévio de propriedades de equilíbrio de sistemas magnéticos clássicos para estudar uma dinâmica, em geral artificial, de um sistema de spins em torno daquelas propriedades, com a equação mestra como instrumento de investigação. A passagem do cenário magnético de spins para o de partículas interagentes ou de gás de rede é quase imediata, e assim muitos dos resultados obtidos no primeiro contexto serviram como ponto de partida para o estudo de sistemas de partículas interagentes, “moléculas”, em processos de reação e difusão.

II.3 Processos Estocásticos de Reação e Difusão na Rede

A conexão entre os problemas das duas grandes áreas expostas acima se dá através das matrizes de transferência de modelos clássicos d -dimensionais de equilíbrio quando estas são tomadas como operadores de evolução de um sistema $[(d - 1) + 1]$ -dimensional, isto é, com uma das direções espaciais originais usada como variável temporal, passada ao contínuo ou não. É claro que no estudo de processos estocásticos interessa pensar reversamente, isto é, dada uma dinâmica em um sistema de $d - 1$ dimensões espaciais através das taxas de transição na equação mestra, reconhecer no operador de evolução um modelo clássico d -dimensional de equilíbrio.

Ocorre porém que houve, nas últimas duas décadas, um desenvolvimento muito grande na teoria de modelos clássicos bidimensionais de spins e de suas matrizes de transferência associadas, que deu origem ao estudo das chamadas cadeias quânticas [22, 26], e que possibilitou, com a abertura do horizonte dos modelos exatamente solúveis, a investigação de uma variedade cada vez maior de processos estocásticos na rede. De fato, recentemente se percebeu que para o processo de exclusão simples simétrico com dinâmica sincrônica discreta (um autômato celular), o operador de evolução corresponde à matriz de transferência, em uma direção diagonal, do modelo de seis vértices, um dos mais bem estudados da Teoria do Magnetismo [26, 27]. Assim foi que também recentemente muitos outros processos estocásticos importantes foram investigados com o auxílio de técnicas magnéticas: o processo de exclusão simples completamente assimétrico com o auxílio do “Ansatz” de Bethe [28], o processo de adsorção e dessorção de k -meros em redes d -dimensionais através do uso de técnicas de ondas de spins e argumentos de simetria [29], e também certos modelos para processos de catálise e adsorção sequencial aleatória pelo uso do formalismo de segunda quantização para variáveis fermiônicas [30, 31], entre outros. Para uma referência geral consulte [32].

O uso do formalismo magnético traz a possibilidade de se responder a questões importantes sobre o sistema de partículas associado. Uma dessas questões diz respeito ao comportamento da concentração de partículas no sistema, que pode rumar ao valor de equilíbrio algébricamente como $\rho(t) \propto t^{-\alpha}$ ou exponencialmente como $\rho(t) \propto e^{-t/\tau}$; uma análise do diagrama de fases do operador de evolução pode vir a prever o tipo de

comportamento observado. Existe também a possibilidade de se tentar repetir no caso de fenômenos fora de equilíbrio uma teoria de escala finita nos moldes daquela praticada para fenômenos de equilíbrio, e pela definição de expoentes críticos apropriados tentar uma classificação “universal” para tais fenômenos [34].

III Alguns Modelos Magnéticos Relevantes

Vamos mostrar alguns hamiltonianos magnéticos associados a processos estocásticos importantes que foram e vêm sendo estudados recentemente, sem entrar nos detalhes de sua derivação, que podem ser encontrados por exemplo em [33, 34].

Certamente, o mais simples e paradigmático deles é o processo de exclusão simples simétrico de uma espécie, no qual partículas difundem com iguais probabilidades (constante de difusão) em todas as direções, $A + \emptyset \rightleftharpoons \emptyset + A$. Para este processo o operador de evolução é dado por

$$H = -\frac{D}{2} \sum_{\ell} (\vec{\sigma}_{\ell} \cdot \vec{\sigma}_{\ell+1} - 1),$$

com D a constante de difusão e $\vec{\sigma} = (\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z)$ operadores de Pauli. Uma maneira de se ver que este é realmente o operador de evolução do processo é reparar que podemos representar a difusão simétrica através do operador de permutação $P_{\ell, \ell+1} |\sigma_{\ell}, \sigma_{\ell+1}\rangle = |\sigma_{\ell+1}, \sigma_{\ell}\rangle$, e requerendo a estocasticidade da evolução, isto é, que a soma dos elementos de cada uma das colunas de H se anule para que haja conservação de probabilidades, chegamos a

$$H = -D \sum_{\ell} (P_{\ell, \ell+1} - 1).$$

Uma vez que podemos escrever $P_{\ell, \ell+1} = \frac{1}{2}(\vec{\sigma}_{\ell} \cdot \vec{\sigma}_{\ell+1} + 1)$, recobramos a expressão para H .

O operador H nada mais é que o hamiltoniano de Heisenberg ferromagnético isotrópico com a energia do estado fundamental subtraída. O espaço de autoestados deste operador se divide em $L + 1$ setores indexados pelo valor esperado da magnetização total $S^z = \sum_{\ell} \sigma_{\ell}^z$, que é uma grandeza conservada. No cenário de partículas este fato está associado à conservação do número de partículas ao longo do processo, já que $N = \frac{1}{2}(L + M)$, $M = \langle S^z \rangle$. Em cada um dos setores de H , o estado fundamental ou estacionário é

composto de uma soma de todas as $L!/N!(L-N)!$ possíveis combinações de estados compatíveis com o valor de M . Como se sabe [35], o ferromagneto de Heisenberg isotrópico tem seus estados excitados dados por ondas de spin. Dado o setor de magnetização M , aplicamos ao seu estado fundamental o operador $S_q^+ = L^{-1/2} \sum_{\ell} \exp(iq\ell) \sigma_{\ell}^+$ obtendo assim um estado dito uma onda de spin de momento q , naturalmente no setor de magnetização $M+1$. As ondas de spin apresentam um espectro com as energias de excitação dadas por $E_q = D(1 - \cos q)$, que no limite termodinâmico $L \rightarrow \infty$ é um espectro sem “gap”, comportando-se para comprimentos de onda q^{-1} muito grandes como $E_q \simeq Dq^2/2$. Também se sabe que grandezas conservadas, simetrias contínuas e decaimento algébrico das funções de correlação em sistemas de partículas interagentes estão intimamente ligados. Uma simetria contínua implica em uma grandeza conservada, uma vez que o gerador dessa simetria comuta com o operador de evolução do sistema. Quando um estado fundamental quebra essa simetria, isto é, quando a despeito de a dinâmica preservar a simetria o estado fundamental não a possuir, surgem no sistema modos normais com uma relação de dispersão sem “gap” conhecidos como bósons de Goldstone; veja por exemplo a exposição elementar em [36]. Assim, as ondas de spin são bósons de Goldstone, mágnons, oriundos da simetria do operador H com relação às rotações de todos os spins do sistema em torno de um eixo arbitrário na direção \hat{n} , produzida pelo operador $\vec{S} \cdot \hat{n}$, $\vec{S} = \sum_{\ell} \vec{\sigma}_{\ell}$, $[H, \vec{S}] = 0$, simetria que não é compartilhada pelo estado fundamental composto de todos os spins paralelos (no setor de $M = L$). De fato, para uma dada concentração de partículas $\rho = N/L$, obtém-se a função de autocorrelação no limite termodinâmico dada por [29]

$$G(t) = \rho(1 - \rho) \exp(-2Dt) I_0(2Dt) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} t^{-1/2},$$

onde $I_0(z)$ é uma função de Bessel modificada, mostrando comportamento difusivo típico.

É importante reparar que o hamiltoniano de Heisenberg ferromagnético isotrópico é também, após uma transformação de similaridade envolvendo subredes, o operador de evolução do processo de adsorção e desorção de dímeros com taxas iguais, $A + A \rightleftharpoons \emptyset + \emptyset$, e portanto as observações acima se aplicam igualmente neste caso [29]. Na verdade, os argumentos de Goldstone relativos a grandezas conservadas e comportamento algébrico das correlações podem ser aplicados ao caso mais geral de adsorção e desorção assimétricas de

k -meros, $k \geq 2$, em redes que admitem partição em k subredes tais que os processos de adsorção e desorção envolvam sempre um sítio de cada subrede, como por exemplo ocorre com trimeros na rede triangular, num resultado muito importante para a compreensão do comportamento difusivo observado nesses modelos [29].

Um outro processo muito estudado é a versão assimétrica da exclusão simples. Fisicamente podemos pensar na assimetria entre os processos de difusão à esquerda e à direita como resultado de um gradiente de potencial, por exemplo elétrico ou de temperaturas. Recentemente [28], o espectro do operador deste processo,

$$H(\varepsilon) = -\frac{1}{4} \sum_{\ell} [(\vec{\sigma}_{\ell} \cdot \vec{\sigma}_{\ell+1} - 1) + i\varepsilon(\vec{\sigma}_{\ell} \times \vec{\sigma}_{\ell+1}) \cdot \hat{z}],$$

com ε a assimetria relativa das taxas, foi investigado com relação a um processo de discretização do campo de velocidades da equação de Burgers com ruído para a evolução de um fluido,

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial u(x, t)^2}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} + \eta(x, t),$$

onde ν é a viscosidade do fluido e $\eta(x, t)$ um ruído branco para introduzir uma certa turbulência ao longo do mesmo, no espaço e no tempo. O operador acima contém um termo de Dzialoshinski-Moriya (DM) do tipo $(\vec{\sigma}_{\ell} \times \vec{\sigma}_{\ell+1}) \cdot \hat{z}$ bastante curioso. Os termos de DM foram primeiramente propostos como um mecanismo de competição entre acoplamentos planares e interplanares de sinais opostos em antiferromagnetos que apresentam ferromagnetismo fraco nos planos [37], e como se pode ver induzem uma orientação no espaço através do produto vetorial, quebrando a simetria quiral do sistema. No cenário de partículas interagentes isto é exatamente o que uma difusão assimétrica faz.

Em [28] os autores utilizaram o “Ansatz” de Bethe na determinação dos primeiros estados excitados do operador $H(\varepsilon)$ e mostraram que o “gap” entre os estados estacionário e primeiro excitado escala com o comprimento da rede como $L^{-3/2}$, enquanto no outro extremo do espectro o “gap” entre os dois maiores autovalores escala como L^{-1} . Estas relações são importantes porque elas fornecem o expoente crítico dinâmico do modelo, revelando o comportamento assintótico do sistema no tempo de acordo com o “gap” de energia, uma vez que $\tau^{-1} \sim E \sim q^z \sim L^{-z}$, de forma que $\tau \sim L^z$. Acredita-se que as funções de correlação de dois pontos na criticalidade (na fase sem “massa”) escalem com os

comprimentos característicos do sistema como

$$G(\lambda r, \lambda^z t) = \lambda^{-2x} G(r, t) = t^{-2x/z} \Phi(u),$$

com x uma dimensão de escala e na última igualdade com $u = r^z/t$ a variável de escala. Para o processo de exclusão simples completamente assimétrico ($\varepsilon = 1$) no setor de $M = L/2$, os autores em [28] encontraram $z = 3/2$, isto é, que ele pertence à mesma classe de universalidade do processo de Kardar-Parisi-Zhang [38].

Os processos estocásticos que apresentamos acima foram investigados com auxílio de duas técnicas típicas da Teoria do Magnetismo, as ondas de spin e o “Ansatz” de Bethe. A primeira destas técnicas não se restringe ao caso de sistemas unidimensionais, podendo ser utilizada com igual proveito em sistemas de qualquer dimensionalidade, ao contrário da segunda, que só funciona em uma dimensão. Para sistemas unidimensionais de dois estados existe ainda uma outra técnica que se mostrou bastante poderosa em magnetismo e que pode ser utilizada no contexto dos sistemas de partículas, a fermionização ou bosonização das relações de comutação dos operadores de Pauli. Para partículas esferas duras usa-se a fermionização, e com o operador de evolução escrito em termos de férmions interagentes pode-se lançar mão de métodos bem estabelecidos nestes casos, como por exemplo teoria de perturbação. É possível, no entanto, como nos casos acima, encontrar alguns modelos que são exatamente solúveis em termos de férmions, os chamados modelos de férmions livres, para os quais se pode diagonalizar exatamente o operador de evolução, uma forma quadrática. De fato, os modelos de férmions livres são os únicos dos quais se conhece todos os detalhes da dinâmica, como seus autoespectros e todas as funções de correlação, estas pelo menos em princípio.

IV Perspectivas

As perspectivas de desenvolvimento na área são muito amplas. Virtualmente qualquer novo método ou resultado em uma das duas grandes áreas, Teoria do Magnetismo ou de sistemas de partículas interagentes, pode ter relevância para a outra. Isto abre a perspectiva de interdisciplinaridade, e com isso uma mistura saudável de métodos e conceitos e também de dados experimentais das duas áreas, que contam com muitos resultados teóricos e com uma vasta fenomenologia indo do estudo de sais magnéticos a biomembranas, passando pela formulação de problemas de trânsito e outros. Esses processos têm em comum o fato de serem

todos eles passíveis de abordagem através de equações mestras e portanto do formalismo de “hamiltonianos quânticos”.

Recentemente houve muitos avanços nas técnicas de diagonalização de operadores hamiltonianos unidimensionais, mais geralmente ditos cadeias quânticas, de origens magnéticas. Entre estas técnicas estão o “Ansatz” de Bethe e os grupos quânticos, além de técnicas numéricas cada vez mais refinadas em máquinas cada vez mais velozes e disponíveis. O “Ansatz” de Bethe, por exemplo, foi utilizado com sucesso no estudo do processo de exclusão simples assimétrico sob diversas condições de contorno [28, 41]. Pelo lado da teoria de grupos, reconheceu-se recentemente um grande número de processos estocásticos que em cadeias abertas têm por operadores de evolução geradores de álgebras invariantes pela ação de certos grupos quânticos [34, 42, 43, 44], para as quais se conhecem vários resultados relevantes [45, 46]. Por exemplo, o processo de difusão assimétrica e aniquilação de pares $A + A \rightarrow \emptyset$ tem o operador de evolução invariante pela ação do grupo $U_q[SU(2)]$ com $q \in \mathbb{R}$ [34, 42].

O processo de exclusão simples completamente assimétrico com termos de injeção e retirada de partículas em seus extremos numa cadeia aberta é capaz de sofrer transições de fase no estado estacionário. Havendo injeção numa extremidade com uma taxa α e retirada na outra com uma taxa β , o modelo apresenta três fases distintas no plano $\alpha\beta$: uma de altas densidades na região $\alpha > \beta$, $\beta < 1/2$, uma de densidades baixas na região $\alpha < 1/2$, $\beta > \alpha$, e uma fase de corrente máxima na região de $\alpha > 1/2$ e $\beta > 1/2$. Entre as fases de densidades altas e baixas existe a linha $\alpha = \beta \leq 1/2$ de transição de fases de primeira ordem, enquanto entre estas fases e a fase de corrente máxima há uma linha de segunda ordem. Estes resultados puderam ser obtidos exatamente utilizando uma técnica de matrizes que funciona como um “Ansatz” para o estado estacionário do operador de evolução [39], numa adaptação de uma técnica previamente desenvolvida no contexto magnético. A técnica consiste em construir um conjunto de matrizes não comutativas, em geral de dimensão infinita, cujos valores esperados entre um par de vetores especificados pelas condições de contorno fornece observáveis no estado estacionário do sistema. Por exemplo, para o processo de exclusão simples completamente assimétrico descrito acima, obtemos uma álgebra definida por duas matrizes D e E , representando sítios ocupados ou não, com as quais se pode escrever o estado

estacionário do sistema como

$$P(\{n\}) = \frac{1}{Z} \langle W | \prod_{\ell} [n_{\ell} D + (1 - n_{\ell}) E] | V \rangle,$$

$n_{\ell} = 0$ ou 1 , observando as relações $DE = D + E$, $D|V\rangle = \beta^{-1}|V\rangle$ e $\langle W|E = \alpha^{-1}\langle W|$ [47]. Com este formalismo se pôde calcular exatamente os perfis de densidade, as correntes e várias outras funções de correlação no estado estacionário, e assim levantar exatamente o diagrama de fases do processo. Atualmente se discute a possibilidade de estender esse “Ansatz” para o regime dinâmico do processo, não o limitando apenas ao regime estacionário, bem como a possibilidade de que o método forneça resultados exatos não obteníveis de outra forma, por exemplo através do “Ansatz” de Bethe, ampliando assim um pouco mais os conceitos atuais de integrabilidade de um dado modelo [40].

Percebeu-se também que sistemas de partículas interagentes podem vir a exibir fenômenos bastante interessantes em (1+1) dimensões, tais como transições de fases induzidas por defeitos ou termos de superfície [48, 49, 50]. Mais ainda, percebeu-se que muitas dessas transições de fases são acompanhadas por uma quebra espontânea de simetria [48, 51], na qual algum observável macroscópico do sistema se comporta no estado estacionário de maneira assimétrica com relação ao que seria de se esperar a partir das regras microscópicas que regem sua dinâmica. Esses fenômenos são bem pouco usuais no contexto dos sistemas unidimensionais de partículas que interagem apenas através de forças de curto alcance, e tem havido tentativas sérias no sentido de se compreender esses fenômenos, em particular o de quebra espontânea de simetria. Aparentemente, entre os muitos ingredientes que favorecem o aparecimento de uma fase de simetria quebrada, a presença de ruído “unbounded”, isto é, ruído que não pode ser re-normalizado, é um componente importante, venha ele de termos de superfície, da presença de defeitos ou de alguma dinâmica microscópica que não apresente balanceamento detalhado.

Como se pode ver do que foi dito acima, há ainda muito que fazer nesta área de interface entre a Teoria do Magnetismo e os Processos Estocásticos, tanto do ponto de vista puramente técnico, desenvolvendo métodos e algoritmos eficientes para determinadas classes de modelos ou tentando entender as condições matemáticas que fazem um modelo ser exatamente integrável, quanto do ponto de vista de fundamentos, tentando por exemplo entender o fenômeno da quebra espontânea de simetria ou ainda buscando classes de

universalidade para transições de fase fora do equilíbrio, todos esses problemas grandemente em aberto.

Esperamos com esta revisão ter apresentado uma grande área da Física contemporânea e ter atraído para ela a atenção de jovens estudantes, para que fiquem atentos ao que certamente será uma das áreas mais ativas da Mecânica Estatística dos próximos anos.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao Prof. Dr. Mário J. de Oliveira, que nos introduziu ao “mundo maravilhoso dos processos estocásticos” e cujas conversas sempre instrutivas nos forneceram a iniciativa para escrever este trabalho, e também ao Prof. Dr. Nelson Studart, que leu o manuscrito e fez inúmeras observações que contribuíram bastante para a sua forma final. Este trabalho contou com o financiamento do CNPq e da FAPESP.

References

- [1] Veja os artigos de B.R.A. Nijboer, “General introduction”, e de N.G. van Kampen, “Fundamental problems in statistical mechanics of irreversible processes”, em E.G.D. Cohen (ed.), *Fundamental Problems in Statistical Mechanics*, North Holland (Amsterdam, 1962).
- [2] Pode-se mostrar que a maioria esmagadora, “erdrückende Mehrzahl”, das soluções das equações de movimento que no instante inicial estão em algum estado longe do equilíbrio vão evoluir para estados mais próximos dele. As outras soluções são exceções, e correspondem a grandes flutuações, que se não são impossíveis de ocorrerem, são ao menos bastante improváveis. O problema consiste justamente em dizer o quão bastante improváveis são essas exceções; veja [1, 3].
- [3] J.L. Lebowitz e O. Penrose, “Modern ergodic theory”, *Phys. Today* **26**, 23 (1973); J.L. Lebowitz, “Boltzmann’s entropy and time’s arrow”, *Phys. Today* **46**, 32 (1993); para uma revisão mais matemática.
- [4] Veja o volume especial de *Química Nova*, **17** (Nov/Dez 1994), dedicada ao sesquicentenário do nascimento de L. Boltzmann, para uma boa coletânea de artigos de cientistas brasileiros sobre o tema.
- [5] Por mesoscópica entendemos uma escala de observação do espaço de fases que não distingue suas celas a ponto de podermos fazer observações de estados microscópicos individuais, porém também não tão grosseira a ponto de podermos desprezar flutuações termodinâmicas em prol de uma descrição determinística para as probabilidades de ocupação dessas celas. Em termos numéricos, se considerarmos flutuações de 0.1% nas grandezas termodinâmicas já não desprezíveis,

- então estamos entrando no regime mesoscópico sempre que nosso sistema tiver menos de $\sim 10^6$ partículas (isso em \mathbb{R}^3); neste caso, ou fazemos uma descrição microscópica, o que significa resolver 10^6 equações de movimento acopladas, ou usamos métodos estocásticos. Repare que em sistemas de baixa dimensionalidade esse regime é facilmente alcançado.
- [6] R. Luzzi e A.R. Vasconcellos, “Statistical mechanics of dissipation and order: an overview”, *Ciência e Cultura* **43**, 423 (1991); R. Luzzi, A.R. Vasconcellos e L.S. Garcia-Colin, “Statistical mechanics of dissipative systems: an information-theoretic approach”, *Braz. J. Phys.* **25**, 20 (1995); estes autores advogam uma abordagem cinética generalizada, variacional, diferente do das equações mestras.
- [7] A hipótese de “Stoßzahlansatz” diz que o número de colisões binárias do tipo $(a, b) \rightarrow (c, d)$ por unidade de tempo é dado por $\sum_{cd} n_a n_b$, com \sum_{cd} determinado unicamente pela lei de força, que Boltzmann supunha clássica, e os n 's números de ocupação para celas de tamanho finito no espaço de fases , , .
- [8] E.G.D. Cohen, “The Boltzmann equation and its generalization to higher densities”, em E.G.D. Cohen (ed.), *Fundamental Problems in Statistical Mechanics*, North Holland (Amsterdam, 1962).
- [9] N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, edição revista e ampliada, North-Holland (Amsterdam, 1992).
- [10] M. Dresden, “A study of models in non-equilibrium statistical mechanics”, em J. de Boer e G.E. Uhlenbeck (eds.), *Studies in Statistical Mechanics I*, North-Holland (Amsterdam, 1962).
- [11] A.A. Ovchinnikov e Ya.B. Zeldovich, “Role of density fluctuations in bimolecular reaction kinetics”, *Chem. Phys.* **28**, 215 (1978); D. Toussaint e F. Wilczek, “Particle-antiparticle annihilation in diffusive motion”, *J. Chem. Phys.* **78**, 2642 (1983).
- [12] K. Kang e S. Redner, “Scaling approach for the kinetics of recombination processes”, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 955 (1984); “Fluctuation-dominated kinetics in diffusion-controlled reactions”, *Phys. Rev. A* **32**, 435 (1985).
- [13] M. von Smoluchowski, “Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen”, *Z. f. physik. Chemie* **92**, 129 (1917).
- [14] E. Montroll, “Some historical remarks on the catalytic process and on stochastic models of chemical kinetics”, em Uzi Landman (ed.), *AIP Conf. Proc.* **61**, La Jolla Institute 1979, AIP (N. York, 1980).
- [15] E. Ising, “Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus”, *Z. f. Physik* **31**, 253 (1925).
- [16] R. Peierls, “On Ising’s model of ferromagnetism”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **32**, 477 (1936); R.B. Griffiths, “Peierls proof of spontaneous magnetization in a two-dimensional Ising ferromagnet”, *Phys. Rev.* **136**, 437 (1964).
- [17] W. Heisenberg, “Zur Theorie des Ferromagnetismus”, *Z. f. Physik* **49**, 619 (1928).
- [18] Na verdade, o modelo de Heisenberg se aplica a elementos que apresentam seus elétrons responsáveis pelo magnetismo razoavelmente ligados, oferecendo spins localizados, como ocorre com os elétrons dos orbitais $4f$ dos elementos do grupo das terras-raras, por exemplo Ce, Eu e Gd.
- [19] F. Bloch, “Zur Theorie des Ferromagnetismus”, *Z. f. Physik* **61**, 206 (1930).
- [20] H. Bethe, “Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette”, *Z. f. Physik* **71**, 205 (1931).
- [21] L. Onsager, “Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition”, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944); B. Kaufman, “Crystal statistics. II. Partition function evaluated by spinor analysis”, *Phys. Rev.* **76**, 1232 (1949).
- [22] P.W. Kasteleyn, “Exactly solvable lattice models”, em E.G.D. Cohen (ed.), *Fundamental Problems in Statistical Mechanics III*, North Holland (Amsterdam, 1975).
- [23] R.J. Glauber, “Time-dependent statistics of the Ising model”, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
- [24] L.P. Kadanoff e J. Swift, “Transport coefficients near the critical point: a master equation approach”, *Phys. Rev.* **165**, 310 (1968).
- [25] K. Kawasaki, “Kinetics of Ising models”, em C. Domb e M.S. Green (eds.), *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Academic Press (London, 1972), Vol. 2.
- [26] R.J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press (London, 1982).
- [27] D. Kandel, E. Domany e B. Nienhuis, “A six-vertex model as a diffusion problem: derivation of correlation functions”, *J. Phys. A: Math. Gen.* **23**, L755 (1990).
- [28] L.-H. Gwa e H. Spohn, “Six-vertex model, roughened surfaces, and an asymmetric spin hamiltonian”, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 725 (1992); “Bethe solution for the dynamical-scaling exponent of the noisy Burgers equation”, *Phys. Rev. A* **46**, 844 (1992).
- [29] M. Barma, M.D. Grynberg e R.B. Stinchcombe, “Jamming and kinetics of deposition-evaporation systems and associated quantum spin models”, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1033 (1993); R.B. Stinchcombe, M.D. Grynberg e M. Barma, “Diffusive dynamics of deposition-evaporation systems, jamming, and broken symmetries in related quantum-spin models”, *Phys. Rev. E* **47**, 4018 (1993); N.N. Chen, M.D. Grynberg e R.B. Stinchcombe, “Deposition-evaporation stochastic systems in two and higher dimensions”, *J. Stat. Phys.* **78**, 971 (1995).
- [30] M.D. Grynberg, T.J. Newman e R.B. Stinchcombe, “Exact solutions for stochastic adsorption-desorption models and catalytic surface processes”, *Phys. Rev. E* **50**, 957 (1994); M.D. Grynberg e R.B. Stinchcombe, “Dynamic correlation functions of adsorption stochastic systems with diffusional relaxation”, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1242 (1995); M.D. Grynberg e R.B. Stinchcombe, “Dynamics of adsorption-desorption processes as a soluble problem of many fermions”, *Phys. Rev. E* **52**, 6013 (1995); M.D. Grynberg e R.B. Stinchcombe, “Autocorrelation functions of driven reaction-diffusion processes”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 851 (1996).

- [31] G.M. Schutz, “Diffusion-annihilation in the presence of a driving field”, *J. Phys. A: Math. Gen.* **28**, 3405 (1995); “Nonequilibrium correlation functions in the $A + A \rightarrow \emptyset$ system with driven diffusion”, *Phys. Rev. E* **53**, 1475 (1996).
- [32] V. Privman (ed.), *Nonequilibrium Statistical Mechanics in One Dimension*, Cambridge Univ. Press (Cambridge, 1997).
- [33] M. Doi, “Second quantization representation for classical many-particle system”, *J. Phys. A: Math. Gen.* **9**, 1465 (1974).
- [34] F.C. Alcaraz, M. Droz, M. Henkel e V. Rittenberg, “Reaction-diffusion processes, critical dynamics, and quantum chains”, *Ann. Phys. (N.Y.)* **230**, 250 (1994).
- [35] D.C. Mattis, *The Theory of Magnetism I: Statics and Dynamics*, Springer Ser. Solid State Sci. **17**, Springer-Verlag (Berlin, 1981).
- [36] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2^a ed., John Wiley & Sons (N. York, 1987).
- [37] T. Moriya, “Weak ferromagnetism”, em G.T. Rado e H. Suhl (eds.), *Magnetism*, Academic Press (N. York, 1963), Vol. I.
- [38] M. Kardar, G. Parisi e Y.-C. Zhang, “Dynamic scaling of growing interfaces”, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 889 (1986). A equação de KPZ é uma equação de movimento para a altura $h(x, t)$ de superfícies cujas velocidades locais de crescimento dependem não-linearmente da inclinação local, e é equivalente à equação de Burgers com ruído pela substituição de $\partial_x h(x, t)$ por $u(x, t)$.
- [39] B. Derrida, E. Domany e D. Mukamel, “An exact solution of a one-dimensional asymmetric exclusion model with open boundaries”, *J. Stat. Phys.* **69**, 667 (1992); B. Derrida, M.R. Evans, V. Hakim e V. Pasquier, “Exact solution of a 1D asymmetric exclusion model using a matrix formulation”, *J. Phys. A: Math. Gen.* **26**, 1493 (1993).
- [40] R.B. Stinchcombe e G.M. Schütz, “Application of operator algebras to stochastic dynamics and the Heisenberg chain”, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 140 (1995); “Operator algebra for stochastic dynamics and the Heisenberg chain”, *Europhys. Lett.* **29**, 663 (1995).
- [41] G.M. Schütz, “Generalized Bethe Ansatz solution of a one-dimensional asymmetric exclusion process on a ring with blockage”, *J. Stat. Phys.* **71**, 471 (1993).
- [42] F.C. Alcaraz e V. Rittenberg, “Reaction-diffusion processes as physical realizations of Hecke algebras”, *Phys. Lett. B* **314**, 377 (1993).
- [43] S. Sandow e G.M. Schütz, “On $U_q[SU(2)]$ -symmetric driven diffusion”, *Europhys. Lett.* **26**, 7 (1994).
- [44] S.R. Dahmen, “Reaction-diffusion processes described by three-states quantum chains and integrability”, *J. Phys. A: Math. Gen.* **28**, 905 (1995).
- [45] F.C. Alcaraz, D. Arnaudon, V. Rittenberg e M. Scheunert, “Finite chains with quantum affine symmetries”, *Int. J. Mod. Phys. A* **9**, 3473 (1994).
- [46] P.P. Martin e V. Rittenberg, “A template for quantum spin chain spectra”, *Int. J. Mod. Phys. A* **7** Suppl. 1B, 707 (1992).
- [47] B. Derrida, M.R. Evans, V. Hakim e V. Pasquier, “Exact solution of a 1D asymmetric exclusion model using a matrix formulation”, *J. Phys. A: Math. Gen.* **26**, 1493 (1993).
- [48] M.R. Evans, D.P. Foster, C. Godrèche e D. Mukamel, “Spontaneous symmetry breaking in a one dimensional driven diffusive system”, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 208 (1995).
- [49] J. Krug, “Boundary induced phase transitions in driven diffusive systems”, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1882 (1991).
- [50] D. Kandel e D. Mukamel, “Defects, interface profiles and phase transitions in growth models”, *Europhys. Lett.* **20**, 325 (1992).
- [51] U. Alon, M.R. Evans, H. Hinrichsen e D. Mukamel, “Roughening transition in a one-dimensional growth process”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2746 (1996).