



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dinâmica de Langmuir e exclusão de volume em cadeias lineares via formalismo do espaço de Fock

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Luis Davi Santos Silva

São Cristóvão/SE

Julho/2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Luis Davi Santos Silva

**Dinâmica de Langmuir e exclusão de volume em
cadeias lineares via formalismo do espaço de Fock**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Gerson Cortês Duarte Filho

São Cristóvão/SE

Julho/2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

“Dinâmica de Langmuir e exclusão de volume em cadeias lineares via formalismo do espaço de Fock”

por

Luis Davi Santos Silva

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e um de julho do ano dois mil e vinte e cinco perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Documento assinado digitalmente
 **GERSON CORTES DUARTE FILHO**
Data: 21/07/2025 12:32:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Gerson Cortês Duarte Filho
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 **NELSON ORLANDO MORENO SALAZAR**
Data: 22/07/2025 12:36:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 **ANDRE LUIS DA MOTA VILELA**
Data: 22/07/2025 09:04:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. André Luis da Mota Vilela
(PPGES-UPE)

Agradecimentos

Agradeço a minha família, meus pais, Severino e Rita, minha segunda mãe, Anarlene. Meus irmãos e primos quase irmãos, Crislane, Gabriel, Luana, José, Júlia e Rafael. Que estão sempre comigo me dando forças a todo momento.

Agradeço ao corpo docente da UFS, em especial meu e amigo, o professor Dr. Gerson Cortês Duarte Filho, por toda a paciência e ter me acompanhado por todos esse anos desde o começo da graduação. Também agradeço aos professores da pós graduação, Nelson Orlando Moreno Salazar, José Joatan Rodrigues Junior e Mario Ernesto Giroldo Valério por todos os ensinamentos e paciência nesse ciclo de mestrado.

Agradeço a minha namorada Nathalia Paiva, que tem estado ao meu lado desde o começo da pós, aturado todas as minhas reclamações e dividido inúmeros momentos felizes. Agradeço ao colega de grupo e amigo, Arthur Matheus, que me ajudou em absolutamente tudo e foi com certeza uma das pessoas mais importantes para a realização deste trabalho. Agradeço aos demais amigos do DFI, Alex, Cleverton, Enoque, João Predo, Lucas, Marcelo, Maria, Otávio, Pedro Ítalo e Vinícius, por todo a força, companheirismo e os pasteis da quinta-feira à tarde.

Resumo

O processo de difusão com exclusão simples totalmente assimétrica (TASEP) e a dinâmica de Langmuir (LK) são classicamente estudados via métodos estocásticos como aproximações de campo médio ou simulações de Monte Carlo. Neste trabalho, propomos uma abordagem alternativa baseada no mapeamento da equação mestra para uma equação tipo Schrödinger no espaço de Fock, utilizando operadores de segunda quantização. Este formalismo permite uma descrição exata da dinâmica estocástica em cadeias lineares finitas, capturando flutuações negligenciadas por métodos tradicionais. Investigamos regimes competitivos entre TASEP e LK que podem levar o sistema a um estado estacionário não trivial de densidade de ocupação da rede, com parâmetros controlados por taxas de entrada, saída, e difusão. Nossos resultados revelam formação de paredes de domínio, separando regiões de alta e baixa densidade, cuja localização difere de previsões de campo médio. Assinaturas estatísticas nas cumulantes (média, variância, assimetria, curtose) e momentos conjuntos ($\langle n_i n_j \rangle$), destacando flutuações amplificadas em sítios centrais quando existe LK. Transições de fase em sistemas puramente TASEP, consistentes com resultados conhecidos. A implementação numérica, baseada na diagonalização do operador quasi-Hamiltoniano ($2^k \times 2^k$ para $k = 10$ sítios), evidenciou desafios computacionais inerentes ao método. Este trabalho não apenas valida a aplicabilidade do espaço de Fock em problemas de difusão combinada, mas também abre caminho para estudos de sistemas com interações não-Markovianas ou geometrias bidimensionais. Além disso, nosso método oferece perspectivas para sistemas biológicos (por exemplo, transporte de ribossomos com ligação estocástica de tRNA) e materiais (adsorção de nanopartículas em nanotubos), onde efeitos de exclusão espacial e adsorção competitiva são críticos.

Palavras-chave: Cinética de Langmuir. Difusão totalmente assimétrica. Equação mestra. Espaço de Fock. Mecânica estocástica.

Abstract

The totally asymmetric simple exclusion process (TASEP) and Langmuir dynamics (LK) are classically studied via stochastic methods such as mean field approximations or Monte Carlo simulations. In this work, we propose an alternative approach based on mapping the master equation to a Schrödinger-type equation in Fock space, using second quantization operators. This formalism allows an exact description of stochastic dynamics in finite linear chains, capturing fluctuations neglected by traditional methods. We investigate competitive regimes between TASEP and LK that can lead the system to a non-trivial steady state of lattice occupation density, with parameters controlled by input, output, and diffusion rates. Our results reveal the formation of domain walls, separating regions of high and low density, whose location differs from mean field predictions. Statistical signatures in cumulants (mean, variance, skewness, kurtosis) and joint moments ($\langle n_i, n_j \rangle$), highlighting amplified fluctuations in central sites when LK exists. Phase transitions in purely TASEP systems, consistent with known results. The numerical implementation, based on the diagonalization of the quasi-Hamiltonian operator ($2^k \times 2^k$ for $k = 10$ sites), highlighted computational challenges inherent to the method. This work not only validates the applicability of Fock space in combined diffusion problems, but also paves the way for studies of systems with non-Markovian interactions or two-dimensional geometries. In addition, our method offers perspectives for biological systems (e.g., ribosome transport with stochastic binding of tRNA) and materials (adsorption of nanoparticles in nanotubes), where spatial exclusion effects and competitive adsorption are critical.

Keywords: Langmuir Kinetics. Totally asymmetric diffusion. Master equation. Fock space. Stochastic Mechanics.

Lista de ilustrações

Figura 1	– Representação da difusão simples em cadeia com dois sítios.	25
Figura 2	– Gráficos da evolução número médio de partículas e variância em sistema com difusão simples com dois sítios e uma única partícula.	28
Figura 3	– Esquema da representativo da cinética de Langmuir. Os traços horizontais são os sítios da cadeia, círculos contínuos são as partículas e os círculos pontilhados são os espaços vazios disponíveis. As setas representam as taxas de que partículas entrem ou saiam das cadeias.	30
Figura 4	– Esquema representativo do processo de exclusão simples totalmente assimétrico. Os traços horizontais são os sítios da cadeia, círculos contínuos são partículas, círculos pontilhados são espaços vazios e as setas representam as taxas.	32
Figura 5	– Esquema ilustrativo TASEP e LK.	33
Figura 6	– Fluxograma do algoritmo principal: definição de parâmetros, geração de estados, construção do operador quasi-Hamiltoniano e cálculo da evolução temporal.	37
Figura 7	– Fluxograma do subalgoritmo de construção da matriz quasi-hamiltoniana: regras de transição, pesos probabilísticos e ortogonalidade dos estados. . . .	37
Figura 8	– Ilustração de exemplo para mapa de calor genérico.	38
Figura 9	– Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , o painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2	41
Figura 10	– Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 20$	42

Figura 11 – Densidade média de ocupação de uma cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita a direita, para $t = 20$, em função dos parâmetros α e β . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais a direita.	43
Figura 12 – Diagramas de fase obtidos pela solução exata da solução estacionária por meio da MFA no limite para $\omega_D = 0, 1$ e $\omega_A = 1$. A inserção mostra a dependência da amplitude da parede domínio (<i>Domain Wall</i> - DW) para diferentes valores de α e β . Gráfico retirado da referência [Parmeggiani <i>et al.</i> 2003].	44
Figura 13 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK na difusão sem viés. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, painel superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2	45
Figura 14 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK na difusão sem viés. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 20$	46
Figura 15 – Densidade média de ocupação de uma cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK e difusão sem viés, para $t = 20$, em função dos parâmetros α e β . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais a direita.	47
Figura 16 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com apenas TASEP e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, painel superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2	49

- Figura 17 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com apenas TASEP e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 45$ 49
- Figura 18 – Densidade média de ocupação da cadeia de 10 sítios com apenas TASEP e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita, para $t = 45$, em função dos parâmetros α e β . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais à direita. 51
- Figura 19 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, painel superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2 52
- Figura 20 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 15$ 53
- Figura 21 – Densidade média de ocupação da cadeia de 10 sítios com LK dominando sobre TASEP e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita, para $t = 10$, em função dos parâmetros ω_A e ω_D . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais à direita. 54
- Figura 22 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão sem viés. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, painel superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2 56

Figura 23 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão sem viés. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 20$	56
Figura 24 – Densidade média de ocupação da cadeia de 10 sítios com LK dominando sobre TASEP, e difusão sem viés, para t da ordem de 10, em função dos parâmetros ω_A e ω_D . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais a direita.	58
Figura 25 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, painel superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2	60
Figura 26 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 20$	60
Figura 27 – Densidade média de ocupação da cadeia de 10 sítios com LK dominando sobre TASEP, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita, para t da ordem de 10, em função dos parâmetros ω_A e ω_D . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais a direita.	61
Figura 28 – Evento aleatório	69

Lista de abreviaturas e siglas

EDE	Equação diferencial estocástica
TASEP	Processo de exclusão simples totalmente assimétrico - Totally asymmetrical simple exclusion process
LK	Cinética de Langmuir - Langmuir kinetics
DW	Paredes de domínio - Domain walls

Sumário

Lista de ilustrações	5
1 Introdução	12
2 Métodos estocásticos	15
2.1 A teoria de Langevin do movimento Browniano	15
2.2 Equação de Fokker-Planck	16
2.3 Equação Mestra	19
2.4 Operadores de segunda quantização	21
2.5 Mapeamento da equação mestra	22
3 Difusão em cadeias lineares com TASEP e LK	25
3.1 Difusão simples	25
3.1.1 Difusão entre dois sítios	25
3.1.2 Caso geral e exclusão de volume	28
3.2 Cinética De Langmuir (LK)	30
3.2.1 Dessorção	30
3.2.2 Adsorção	31
3.3 Processo de exclusão simples totalmente assimétrico - TASEP	31
3.4 TASEP e LK	33
3.5 Implementação computacional	34
4 Resultados	40
4.1 Difusão enviesada com TASEP dominante sobre LK	40
4.1.1 Cumulantes e momentos conjuntos	40
4.1.2 Densidade média de partículas na cadeia	42
4.2 Difusão sem viés com TASEP dominante sobre LK	44
4.2.1 Cumulantes e momentos conjuntos	45
4.2.2 Densidade média de partículas na cadeia	46
4.3 Difusão enviesada com apenas TASEP	48
4.3.1 Cumulantes e momentos conjuntos	48
4.3.2 Densidade média de partículas na cadeia	50
4.4 Difusão enviesada com LK dominante sobre TASEP	52
4.4.1 Cumulantes e momentos conjuntos	52
4.4.2 Densidade média de partículas na cadeia	54
4.5 Difusão sem viés com LK dominante sobre TASEP	55

4.5.1	Cumulantes e momentos conjuntos	55
4.5.2	Densidade média de partículas na cadeia	57
4.6	Difusão enviesada com apenas LK	59
4.6.1	Cumulantes e momentos conjuntos	59
4.6.2	Densidade média de partículas na cadeia	59
5	Conclusão e perspectivas	62
	 Referências	 64
	 Apêndices	 68
APÊNDICE A	Método alternativo para obtenção da quase-Hamiltoniana	69
APÊNDICE B	Expansão de cumulantes	70
APÊNDICE C	Obtenção dos valores esperados de partículas partindo da equação mestra	74

1 Introdução

Sistemas que evoluem com o tempo são chamados de sistemas dinâmicos. Quando o conjunto de variáveis que determina a evolução temporal do sistema é aleatório, chamamos essa dinâmica de processo estocástico [Taylor e Karlin 1998]. Esse tipo de evento é abundante no nosso cotidiano, desde simples arremessos sucessivos de dados, a eventos mais complexos como, por exemplo, a taxa de infecção com que uma nova doença vai se espalhar em uma determinada população; as flutuações do mercado de ações; reações químicas; decaimento radioativo; o transporte celular, etc [Kampen 2007, Redner 2007].

O estudo moderno dos sistemas estocásticos teve seu início em 1827, quando o botânico inglês Robert Brown analisou o movimento irregular de grãos de pólen imersos em um fluido [Brown 1828]. Diversos experimentos subsequentes provaram que o fenômeno é bem mais geral e pode acontecer em diversos tipos de partículas e em fluidos de viscosidades variadas. Porém, Brown não foi capaz de explicar esse fenômeno; apenas Einstein, em 1905, e Smoluchowski em 1906 [Einstein 1905, Smoluchowski 1906], por meio de trabalhos independentes, elaboraram uma solução matemática para o problema do movimento Browniano.

O movimento irregular dos grãos de pólen deve-se a sucessivos choques entre os grãos e as moléculas de água. Em 1908, Paul Langevin desenvolveu uma teoria matemática para o movimento de partículas sob a ação de forças aleatórias [Langevin 1908]. Essa teoria resultou na célebre equação de Langevin, que é uma equação diferencial estocástica que descreve diretamente a evolução temporal da posição e da velocidade de uma partícula. A partir de sua solução e análise estatística, é possível obter a densidade de probabilidade de encontrar a partícula em determinada posição e velocidade, que frequentemente assume uma distribuição gaussiana sob condições específicas. Por meio desta abordagem, Langevin obteve o mesmo coeficiente de viscosidade já obtido por Einstein. Porém, a descrição da evolução das probabilidades em si só foi possível com a equação de Fokker-Planck, desenvolvida por Adriaan Fokker em 1914 e Max Planck em 1917 [Fokker 1914, Planck 1927]. Além do tratamento de Fokker-Planck, existe a equação mestra [Nordsieck *et al.* 1940], proposta em 1940. A equação mestra governa a evolução temporal de todos os processos estocásticos Markovianos¹, neste trabalho todos os processos serão Markovianos.

Um dos fenômenos mais ricos, apesar de muito simples, que desperta interesse entre os físicos é a difusão simples em cadeias lineares [Spitzer 1970]. Pensando no caso unidimensional, a difusão em cadeias pode ser idealizada como o estudo da posição de partículas que podem saltar entre os sítios da cadeia. Para cada salto, existe uma probabilidade de que a partícula se mova para a esquerda e outra de que se mova para a direita. Esse processo é muito

¹ Uma sequência de eventos aleatórios é conhecida como Markoviana quando a probabilidade de ocorrência do estado subsequente depende apenas do estado atual. Em outras palavras, o sistema não tem memória.

semelhante ao clássico problema do caminhante aleatório [Salinas 2018, Pathria e Beale 2011]. Existem duas dinâmicas em especial que são de grande importância [Grüne *et al.* 2020, Islam *et al.* 2021, Ergun *et al.* 2021, Kuniba 2022, Essler e Krauth 2024], o processo de exclusão simples totalmente assimétrico (*Totally Asymmetrical Simple Exclusion Process* - TASEP) e a cinética de Langmuir (*Langmuir kinetics* - LK). O primeiro, TASEP, foi introduzido em 1968 por Nordsieck, Lamb e Uhlenbeck [MacDonald *et al.* 1968]. Nesse processo, as partículas podem fazer saltos unidirecionais numa cadeia com exclusão do tipo núcleo-duro². Já o LK, introduzida em 1918 por Irving Langmuir. Esse modelo foi empregado para descrever a dinâmica de adsorção em cadeias [Langmuir 1918]. Nesses sistemas, partículas podem ser adsorvidas por sítios vazios da cadeia, ou então partículas já adsorvidas em sítios ocupados podem sofrer dessorção. Neste trabalho, estudaremos a inter-relação entre TASEP e LK na difusão de partículas em cadeias lineares. Esses modelos difusivos podem ser aplicados para o entendimento de diversos sistemas reais, como, por exemplo, o transporte celular [Bressloff e Newby 2013, Panman *et al.* 2010].

Além de transporte celular, sistemas combinando TASEP e LK também modelam fenômenos como, síntese de proteína e ribossomos [Sharma e Chowdhury 2011] (TASEP para movimento, LK para ligação/desligação de tRNA). Em modelos de tráfego, TASEP com regras de entrada/saída (análogas a LK) descreve congestionamentos em vias estreitas [Chowdhury *et al.* 2000, Kanai *et al.* 2006] (TASEP para movimento unidirecional, LK para entrada/saída em pontos específicos). Neste trabalho, exploramos a interação entre esses mecanismos via espaço de Fock, uma abordagem que captura flutuações negligenciadas por métodos de campo médio.

Estudaremos esses fenômenos por meio da equação mestra, porém não utilizaremos as usuais técnicas de aproximação de campo médio (*Mean Field Approximation* - MFA) ou simulação de Monte Carlo (*Monte Carlo simulation* - MCS) [Parmeggiani *et al.* 2003, Parmeggiani *et al.* 2004]. Ao invés disso, estudaremos o mapeamento da equação mestra em uma equação do tipo de Schrödinger por meio de operadores de segunda quantização definidos no espaço de Fock [Doi 1976, Fock 1932, Baez e Biamonte 2018]. Dessa forma, vamos utilizar as ferramentas matemáticas da mecânica quântica para resolver problemas de natureza estocástica [Knebel 2010, Santos *et al.* 2015, Vollmayr-Lee *et al.* March 2018, Duarte-Filho *et al.* 2020, Souza *et al.* 2022, Carvalho 2023]. Diferentemente da abordagem determinística de MFA e MCS, a equação mestra via espaço de Fock permite uma abordagem totalmente estocástica, possibilitando mais precisão nos tratamentos analíticos e numéricos para cadeias pequenas.

Temos três objetivos principais: Apresentar os métodos estocásticos e o mapeamento da equação mestra em uma equação de Schrödinger. Estudar a evolução temporal das cumulantes e momentos conjuntos do número de ocupação. Por fim, estudar as densidades médias de ocupação das cadeias e as dinâmicas das paredes de domínio.

Iniciamos o segundo capítulo com uma breve apresentação de alguns métodos esto-

² Exclusão do tipo núcleo-duro (ou interação do tipo núcleo-duro) refere-se a interação entre partículas tratadas como objetos impenetráveis, de modo que não podem ocupar o mesmo espaço simultaneamente.

cásticos, como o tratamento de Langevin e de Fokker-Planck para o movimento Browniano, introduziremos também a equação mestra bem como o mapeamento numa equação de Schrödinger. No terceiro capítulo faremos a construção mais precisa dos fenômenos e obteremos o operador quasi-Hamiltoniano. Primeiramente, vamos tratar um caso de difusão simples com apenas dois sítios e uma única partícula, onde é possível obter resultados analíticos simples. Depois, apresentaremos a implementação numérica da difusão em cadeias lineares com TASEP e LK, utilizando a linguagem de programação Python. Dessa maneira, podemos estudar cadeias maiores sem a preocupação com as dificuldades técnicas impostas pelo método analítico.

Já no quarto capítulo, apresentaremos os principais resultados obtidos por meio de análises algébricas e numéricas. Estudaremos a evolução temporal das cumulantes e momentos conjuntos do número de ocupação para as cadeias com 10 sítios. Também estudaremos as densidades de ocupação das cadeias e suas paredes de domínio. A variação dos parâmetros que governam a entrada, saída de partículas e o viés da difusão permite a exploração de diferentes regimes de operação, possibilitando o estudo das propriedades inerentes aos modelos TASEP e LK. Por fim, no último capítulo, apresentamos nossas conclusões e perspectivas.

2 Métodos estocásticos

Este capítulo dedica-se à apresentação dos fundamentos teóricos dos métodos estocásticos empregados para descrever sistemas físicos que exibem comportamento aleatório ou flutuante. Iniciaremos com a teoria de Langevin do movimento Browniano (2.1), que introduz a descrição do movimento de partículas sob a influência de forças aleatórias. A partir disso, avançaremos para a equação de Fokker-Planck (2.2), que fornece uma abordagem equivalente para a evolução temporal da densidade de probabilidade no espaço de estados contínuos. Em seguida, discutiremos a equação mestra (2.3), um formalismo mais geral para descrever a dinâmica de processos Markovianos em espaços de estados discretos ou contínuos. Finalmente, introduziremos os operadores de segunda quantização (2.4) e detalharemos o mapeamento da equação mestra em uma equação do tipo de Schrödinger (2.5), um método poderoso que será fundamental para a análise dos modelos de difusão explorados nos capítulos subsequentes.

2.1 A teoria de Langevin do movimento Browniano

Como discutimos na introdução, Langevin foi capaz de formular uma teoria sobre o movimento de uma partícula sob ação de forças aleatórias. A equação de Langevin tem a forma [Langevin 1908]:

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v(t) + A(t), \quad (2.1)$$

onde $\gamma = \frac{\alpha}{m}$, α é o coeficiente de atrito viscoso, $A(t) = \frac{F_a(t)}{m}$, $F_a(t)$ é a força aleatória, m é a massa e v é a velocidade da partícula. Devido à força aleatória, essa equação deixa de ser uma simples equação diferencial ordinária (EDO) e torna-se uma equação diferencial estocástica (EDE), onde em cada realização teremos um resultado diferente. Por isso, não buscaremos uma única solução e sim uma densidade de probabilidades $p(v, t; v_0)$ de que a solução esteja entre v e $v + dv$ no instante de tempo t , quando $v = v_0$ no instante inicial $t = 0$. Ou seja, v_0 é a velocidade inicial da partícula [Salinas 2018].

Supondo que a força aleatória tem valor esperado nulo:

$$\langle A(t) \rangle = 0, \quad (2.2)$$

também que o valor esperado das forças combinadas aos pares $\langle A(t')A(t'') \rangle$ tem um caráter extremamente localizado. A partir disso, podemos supor também que os momentos conjuntos de ordem superior obedecem as seguintes relações:

$$\langle A(t_1)A(t_2) \cdots A(t_{2n+1}) \rangle = 0, \quad (2.3)$$

e

$$\langle A(t_1)A(t_2) \cdots A(t_{2n}) \rangle = \sum_{\text{pares}} \langle A(t_k)A(t_j) \rangle \langle A(t_F)A(t_l) \rangle \quad (2.4)$$

Segundo o teorema do limite central, para uma distribuição suficientemente grande, com $(t \rightarrow \infty)$, podemos obter uma distribuição de probabilidades gaussianas da forma:

$$p(x, t; x_0, v_0) = [2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle]^{-1/2} \exp \left[-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2 \langle (\Delta x)^2 \rangle} \right], \quad (2.5)$$

onde podemos obter:

$$p(x, t; x_0, v_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x - x_0 - \frac{v_0}{\gamma})^2}{4Dt} \right], \quad (2.6)$$

onde o coeficiente de difusão:

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma}, \quad (2.7)$$

deduzido primeiramente de maneira independente por Einstein e Smoluchowski [Einstein 1905, Smoluchowski 1906], e comprovado experimentalmente por Jean Perrin [Langevin 1908, Perrin 2012].

2.2 Equação de Fokker-Planck

O tratamento de Langevin buscou resolver a equação diferencial estocástica do movimento de uma partícula sob a ação de uma força aleatória. Como solução, obtemos uma densidade de probabilidades $p(v, t; v_0)$ de que a solução esteja entre v e $v + dv$. A equação de Fokker-Planck trata da evolução das distribuições de probabilidades de um evento acontecer em um determinado intervalo de tempo.

Para deduzir a equação de Fokker-Planck,¹ vamos considerar primeiramente a equação de movimento para a densidade de probabilidade $\rho(x, v, t)$ de encontrar a partícula Browniana em um intervalo $(x, x + dx)$ e $(v, v + dv)$ num tempo t para uma realização de força aleatória $A(t)$. Nós obtemos, então, uma equação para:

$$P = \langle \rho(x, v, t) \rangle_A, \quad (2.8)$$

ou seja, a média de $\rho(x, v, t)$ em várias realizações de força aleatória. A densidade de probabilidade $\rho(x, v, t)$ é a densidade de probabilidade observada macroscopicamente para a partícula Browniana.

Para obter a probabilidade de encontrar a partícula browniana no intervalo $(x, x + dx)$ e $(v, v + dv)$ num tempo t vamos considerar o espaço das coordenadas $\mathbf{u} = (x, v)$. A partícula Browniana vai estar localizada na área infinitesimal $dx dv$ com probabilidade $\rho(x, v, t) dx dv$. A velocidade da partícula no ponto (x, y) é dada por $\dot{\mathbf{u}} = (x, v)$, e a densidade de corrente é dada

¹ Seguiremos os passos das notas de aula do professor Lennart Sjögren [Sjögren 2010].

por $\dot{x}\rho$. Já que a partícula Browniana deve estar em algum lugar do espaço de fase, ou seja, entre $-\infty < x < \infty$ e $-\infty < v < \infty$; temos então a condição de normalização:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dv \rho(x, v, t) = 1.$$

Seja V_0 um elemento de volume arbitrário e finito nesse espaço de fase. Já que a partícula Browniana não pode ser destruída, uma mudança da probabilidade contida em V_0 deve acontecer devido a um fluxo de probabilidade que rodeia o volume V_0 através da superfície S_0 . Logo,

$$\frac{d}{dt} \int \int_{V_0} dx dv \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, v, t) = - \int_{S_0} \rho(x, v, t) \dot{\mathbf{u}} \cdot d\mathbf{s}.$$

Vamos aplicar o teorema de Gauss na integral da direita para transformá-la em uma integral de volume:

$$\int \int_{V_0} dx dv \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, v, t) = - \int \int_{V_0} dx dv \nabla \cdot (\dot{\mathbf{u}} \rho(x, v, t)).$$

Igualando os integrandos de ambos os lados, obtemos a equação de continuidade:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, v, t) &= -\nabla \cdot (\dot{\mathbf{u}} \rho(x, v, t)) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} (\dot{x} \rho(x, v, t)) - \frac{\partial}{\partial v} (\dot{v} \rho(x, v, t)). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Vamos reescrever a Equação (2.9) com o auxílio da equação de Langevin, (2.1):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, p, t) &= -\frac{\partial}{\partial x} (v \rho(x, v, t)) - \frac{\partial}{\partial v} (((-\gamma v + A(t)) \rho(x, v, t)) \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, p, t) &= -\frac{\partial}{\partial x} (v \rho(x, v, t)) + \gamma \frac{\partial}{\partial v} (v \rho(x, v, t)) - \frac{\partial}{\partial v} (A \rho(x, v, t)), \end{aligned}$$

fazendo as derivadas dos produtos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, p, t) &= -\frac{\partial v}{\partial x} \rho(x, v, t) - v \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, v, t) + \gamma \rho(x, v, t) - A(t) \frac{\partial}{\partial v} \rho(x, v, t) + \\ &\quad + \gamma \frac{\partial}{\partial v} \rho(x, v, t) - \frac{\partial A}{\partial v} \rho(x, v, t), \end{aligned}$$

com $\partial A / \partial v = 0$ e $\partial v / \partial x = 0$, vamos definir os seguintes operadores diferenciais:

$$\begin{aligned} L_0(t) &\equiv -v \frac{\partial}{\partial x} + \gamma + \gamma v \frac{\partial}{\partial v} \\ L_1(t) &\equiv A(t) \frac{\partial}{\partial v}; \end{aligned} \quad (2.10)$$

podemos então reescrever a equação de continuidade como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, v, t) = -L_0(t) \rho(x, v, t) - L_1(t) \rho(x, v, t). \quad (2.11)$$

A força aleatória, $A(t) = F_a(t)/m$, vai nos retornar um valor diferente para cada realização. Porém, ao observarmos uma partícula Browniana estamos, na verdade, observando o efeito

da média da força aleatória nela. Por isso, se faz necessário introduzir uma densidade de probabilidade observável, $P(x, v, t) = \langle \rho(x, v, t) \rangle_A$. Seja

$$\rho = \exp(-L_0 t) \sigma(t), \quad (2.12)$$

essas funções não dependem somente o tempo, mas irei omitir as outras variáveis temporariamente por simplicidade de notação, vamos substituir ρ em (2.11):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\exp(-L_0 t) \sigma(t)) &= -L_0(t) \exp(-L_0 t) \sigma(t) - L_1(t) \exp(-L_0 t) \sigma(t) \\ \frac{\partial}{\partial t} \sigma(t) &= -\exp(L_0 t) L_1(t) \exp(-L_0 t) \sigma(t) = -V(t) \sigma(t), \end{aligned}$$

com $V(t) = -\exp(L_0 t) L_1(t) \exp(-L_0 t)$. A solução de $\sigma(t)$ é:

$$\sigma(t) = \exp \left[- \int_0^t V(t') dt' \right] \sigma(0), \quad (2.13)$$

que podemos expandir em série [Sjögren 2010],

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma(0) - \int_0^t dt_1 V(t_1) \sigma(t_1) \sigma(0) + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 V(t_1) V(t_2) \sigma(0) + \dots \\ &+ (-1)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n V(t_1) V(t_2) \dots V(t_{n-1}) \sigma(0) + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left[\int_0^t dt_1 V(t_1) \right]^n \sigma(0) = \exp \left[\int_0^t dt' V(t') \right] \sigma(0). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Tomando a média $\langle \dots \rangle_A$ sobre o ruído gaussiano $A(t)$, vemos que $\langle \sigma(t) \rangle_A$ é a função característica da variável aleatória $X(t) = \int_0^t dt_1 V(t_1)$, isso é uma variável Gaussiana com $\langle X(t) \rangle_A = 0$ e variância:

$$\langle X(t)^2 \rangle = \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle V(t_1) V(t_2) \rangle_A. \quad (2.15)$$

Já que a função característica para a variável gaussiana $X(t)$ é $\exp(iX(t)) = \exp(i\mu_X - \langle X(t)^2 \rangle / 2)$ encontramos [Sjögren 2010]:

$$\langle \sigma(t) \rangle_A = \exp \left(\frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle V(t_1) V(t_2) \rangle \right) \sigma(0). \quad (2.16)$$

A integral torna-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle V(t_1) V(t_2) \rangle_A &= \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \left\langle \exp(L_0 t_1) A(t_1) \frac{\partial}{\partial v} \exp(-L_0 t_1) \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp(L_0 t_2) A(t_2) \frac{\partial}{\partial v} \exp(-L_0 t_2) \right\rangle_A \\ &= \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \exp(L_0 t_1) \frac{\partial^2}{\partial v^2} \exp(-L_0 t_1) \int_0^t dt_2 \langle \exp(L_0 t_2) A(t_1) A(t_2) \exp(-L_0 t_2) \rangle_A \\ &= g \int_0^t dt_1 \exp(L_0 t_1) \frac{\partial^2}{\partial v^2} \exp(-L_0 t_1) g. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Portanto:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \sigma(x, v, t) \rangle_A = g \exp(L_0 t) \frac{\partial^2}{\partial v^2} \exp(-L_0 t) \langle \sigma(x, v, t) \rangle_A,$$

substituindo de volta o $\langle \rho(x, v, t) \rangle$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho(x, v, t) \rangle_A = -L_0 \langle \rho(x, v, t) \rangle_A + g \frac{\partial^2}{\partial v^2} \langle \rho(x, v, t) \rangle_A \quad (2.18)$$

e para a distribuição de probabilidades:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, v, t) = -v \frac{\partial}{\partial x} P(x, v, t) - \frac{\partial}{\partial v} (\gamma P(x, v, t)) + g \frac{\partial^2}{\partial v^2} P(x, v, t). \quad (2.19)$$

Essa é a equação de Fokker-Planck para a probabilidade $P(x, v, t)$ de encontrar a partícula Browniana no intervalo $(x, x + dx)$ e $(v, v + dv)$ no tempo t .

A equação de Fokker-Planck ainda pode ser reescrita como uma equação de continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, v, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}, \quad (2.20)$$

onde

$$\begin{aligned} \nabla &= \hat{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \hat{e}_v \frac{\partial}{\partial v}, \\ \mathbf{j} &= \hat{e}_x v P - \hat{e}_v \left[\gamma P + \frac{g}{2m^2} \frac{\partial}{\partial v} P \right]. \end{aligned}$$

Podemos também deduzir a Equação de Fokker-Planck por meio da relação de Chapman-Kolmogorov².

2.3 Equação Mestra

Com o tratamento de Fokker-Planck fomos capazes de estudar a evolução temporal das probabilidades. Iremos além disso por meio da equação mestra, uma equação fundamental que governa a evolução temporal dos processos estocásticos Markovianos [Salinas 2018, Toral e Colet 2014, Nordsieck *et al.* 1940].

Vamos primeiro entender o conceito da equação mestra com um exemplo simples. Considere uma situação em que algo pode alternar entre dois estados $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$. Podemos representar as transições entre esses estados como eventos aleatórios que acontecem respeitando taxas probabilísticas. Denotamos por $\omega(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b})$ a taxa com que uma partícula salta de um estado $\mathbf{a}$ para um estado $\mathbf{b}$ e assumimos que todas essas transições acontecem uniformemente a uma taxa constante. Ou seja, existe uma probabilidade $\omega(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b})dt$ de que a partícula saia do estado $\mathbf{a}$ para o estado $\mathbf{b}$ no intervalo de tempo $(t, t + dt)$. O processo inverso pode, ou não, acontecer. Quando ele acontece, temos a taxa relacionada $\omega(\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{a})$, que pode ou não estar relacionada com a taxa $\omega(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b})$. Um processo desse tipo pode ser representado como:

$$\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{b}, \quad (2.21)$$

² Essa dedução pode ser encontrada de maneira completa e didática em [Salinas 2018, Pathria e Beale 2011].

onde as setas representam as trocas entre os estados a e b.

Queremos determinar as probabilidades $P_a(t)$ e $P_b(t)$ em um tempo inicial t_i de que a partícula esteja no estado a ou b, respectivamente. Vamos obter uma equação diferencial para $P_a(t)$. A probabilidade $P_a(t + dt)$ de que a partícula esteja no estado a no tempo $t + dt$ tem duas contribuições: estar no estado a no tempo t e não pular para o estado b no intervalo $(t, t + dt)$, e também de estar no estado b e saltar para o estado a no intervalo $(t, t + dt)$. A probabilidade nesse intervalo é dada por [Torale e Colet 2014]:

$$P_a(t + dt) = P_a(t) \text{Prob}(\text{ficar em a}) + P_b(t) \text{Prob}(\text{saltar de b para a}). \quad (2.22)$$

Definimos anteriormente a probabilidade de saltar entre os estados, porém a probabilidade de ficar no estado a é de um menos a probabilidade de sair do estado a nesse intervalo de tempo, ou seja:

$$P_a(t + dt) = P_a(t) [1 - \omega_{a \rightarrow b} dt] + P_b(t) \omega_{b \rightarrow a} dt + O(dt^2), \quad (2.23)$$

onde $\omega_{i \rightarrow j} \equiv \omega(i \rightarrow j)$. Os termos de ordem $O(dt^2)$ podem surgir devido aos múltiplos saltos que as partículas eventualmente executam no processo. Por exemplo, existe a possibilidade de que, nesse intervalo, a partícula comece no estado a, depois mude para o estado b e por fim volte para o estado a. Dessa forma, pode ser que acabe novamente no estado a e contribua com $\text{Prob}(\text{ficar em a})$. Isso acontece com probabilidade $\omega_{a \rightarrow b} dt \times \omega_{b \rightarrow a} dt = O(dt^2)$. Rearranjando e tomando o limite $dt \rightarrow 0$, temos a equação diferencial [Torale e Colet 2014]:

$$\frac{dP_a(t)}{dt} = -\omega_{a \rightarrow b} P_a(t) + \omega_{b \rightarrow a} P_b(t). \quad (2.24)$$

Seguindo a mesma sequência lógica, podemos obter uma equação equivalente para $P_b(t)$:

$$\frac{dP_b(t)}{dt} = -\omega_{b \rightarrow a} P_b(t) + \omega_{a \rightarrow b} P_a(t). \quad (2.25)$$

Essas duas equações são exemplos simples de equações mestras: equações para a probabilidade de que uma partícula salte entre diferentes estados de maneira estocástica. Da condição de normalização, temos $P_a(t) + P_b(t) = 1$.

A forma geral da equação mestra pode ser obtida por meio da relação de Chapman-Kolmogorov³:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(y, t) = \sum_{y'} [P(y', t) w(y' \rightarrow y) - P(y, t) w(y \rightarrow y')], \quad (2.26)$$

onde $w(y' \rightarrow y)$ é a probabilidade, por unidade de tempo, de que o sistema mude do estado y' para o estado y , e $w(y \rightarrow y')$ é o inverso [Salinas 2018].

No regime estacionário, a probabilidade $P(y, t)$ não deve ser uma função explícita do tempo, ou seja,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 0, \quad (2.27)$$

³ A dedução completa é demonstrada de forma minuciosa em [Carvalho 2023, Salinas 2018].

substituindo na equação mestra:

$$p(y', t)\omega(y' \rightarrow y) = p(y, t)\omega(y \rightarrow y'), \quad (2.28)$$

que é conhecido como o princípio do balanço detalhado, condição suficiente para o equilíbrio. Essa condição implica que devemos ter o mesmo número de transições de y para y' e vice-versa. Usualmente escolhemos as taxas $\omega(y_1 \rightarrow y_2)$ que satisfazem a equação do balanço detalhado no equilíbrio:

$$p(y', t \rightarrow \infty)\omega(y' \rightarrow y) = p(y, t \rightarrow \infty)\omega(y \rightarrow y'). \quad (2.29)$$

Essa escolha garante que atingiremos um estado final de equilíbrio para tempos suficientemente longos, e, em geral, a escolha das taxas não é única. De modo que existem diversas taxas que podem fazer o sistema alcançar o estado de equilíbrio [Salinas 2018, Pathria e Beale 2011].

A principal dificuldade é determinar as probabilidades de transição $w(y_1 \rightarrow y_2)$, que é praticamente impossível por primeiros princípios. Mesmo que a equação mestra possa ser resolvida por meio de métodos usuais de equações diferenciais parciais, Masao Doi provou que é possível mapear a equação mestra em uma equação do tipo de Schrödinger por meio dos operadores de segunda quantização [Doi 1976, Doi 1976] no espaço de Fock. Dessa forma, todas as ferramentas matemáticas da mecânica quântica tornam-se disponíveis para resolvermos os problemas de difusão [Duarte-Filho et al. 2020, Santos et al. 2015, Baez e Biamonte 2018, Carvalho 2023, Souza et al. 2022, Vollmayr-Lee et al. March 2018, Knebel 2010]. Veremos uma breve discussão acerca desses operadores⁴.

2.4 Operadores de segunda quantização

Considere um sistema com N partículas idênticas, onde q_i é o conjunto de coordenadas que especifica o estado de cada molécula: posição, momento ou qualquer outra coordenada necessária. Vamos então considerar o problema: dado que a equação de evolução temporal para a função de distribuição de probabilidade $f^{(N)}(q_1, q_2, \dots, q_N; t) = f^{(N)}(q^N, t)$ [Doi 1976],

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(N)}(q^N; t) + \mathcal{G}^{(N)} f^{(N)}(q^N; t) = 0, \quad (2.30)$$

onde, $\mathcal{G}^{(N)}$ é o operador de evolução, junto com a condição inicial $f^{(N)}(q^N; 0)$, o valor esperado de uma quantidade física $A(q^N)$ no tempo t é:

$$\langle A(t) \rangle = \int dq^N A(q^N) f^{(N)}(q^N; t); \quad dq^N = dq_1 dq_2 \dots dq_N, \quad (2.31)$$

onde $F^{(N)}(q^N, t)$ é a probabilidade de encontrar o sistema no estado q^N .

Vamos designar um vetor de estado $|F(t)\rangle$ para a função distribuição $F(t)$:

$$|F(t)\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int dQ^N F^{(N)}(q^N; t) \hat{a}^\dagger(q_1) \hat{a}^\dagger(q_2) \dots \hat{a}^\dagger(q_N) |0\rangle, \quad (2.32)$$

⁴ Para uma discussão mais aprofundada do tema veja [Carvalho 2023], ou o artigo original [Doi 1976].

onde

$$\int dQ^N \dots \equiv \int_{q_1 \leq q_1 \leq \dots \leq q_N} dq^N \dots = \frac{1}{N!} \int dq^N \dots, \quad (2.33)$$

e $|0\rangle$ é o estado de vácuo:

$$\hat{a}(0)|0\rangle = 0, \quad \langle 0|\hat{a}^\dagger(q) = 0. \quad (2.34)$$

Os operadores $\hat{a}^\dagger(q)$ e $\hat{a}(q)$ são os operadores de criação e aniquilação que satisfazem as relações de comutação:

$$[\hat{a}(q), \hat{a}^\dagger(q')] = \delta(q - q'), \quad [\hat{a}(q), \hat{a}(q')] = [\hat{a}^\dagger(q), \hat{a}^\dagger(q')] = 0. \quad (2.35)$$

Em particular, operadores de densidade (ou número) podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} \hat{n}(\mathbf{r}) &= \hat{a}^\dagger(\mathbf{r})\hat{a}(\mathbf{r}) \\ \hat{n}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \hat{a}^\dagger(\mathbf{r})\hat{a}^\dagger(\mathbf{r}')\hat{a}(\mathbf{r})\hat{a}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.36)$$

Denotamos $\hat{\mathcal{G}}$ como o operador quântico associado com o operador de evolução temporal $\mathcal{G}$. Partindo da equação:

$$\frac{\partial}{\partial t} |F(t)\rangle + \hat{\mathcal{G}} |F(t)\rangle = 0, \quad (2.37)$$

que tem a solução:

$$|F(t)\rangle = \exp(-\hat{\mathcal{G}}t) |F(t=0)\rangle. \quad (2.38)$$

Podemos generalizar toda essa situação para o caso em que sistema inclua uma quantidade grande de moléculas de vários tipos. Considerando que o sistema é constituído de dois tipos de moléculas A e B , a função de distribuição de probabilidade do sistema é da forma $F^{(N,M)}(q_{A_1}, \dots, q_{A_N}, q_{B_1}, \dots, q_{B_M}) = F^{(N,M)}(q_A^N, q_B^M)$. A representação em segunda quantização é construída em termos dos operadores, $\hat{a}_A^\dagger(q)$, $\hat{a}_A(q)$, $\hat{a}_B^\dagger(q)$ e $\hat{a}_B(q)$, similar aos construídos anteriormente [Doi 1976].

O desenvolvimento dessa seção partiu de uma equação de evolução temporal para a probabilidade (Equação 2.30), descrevendo um sistema de muitas partículas clássicas por meio de operadores de segunda quantização. A Equação (2.37) é similar a uma equação de Schrödinger (desde que adotemos $i\hbar = 1$), onde o operador de evolução temporal $\mathcal{G}$ faz o papel de um operador Hamiltoniano.

2.5 Mapeamento da equação mestra

A equação mestra (2.26) pode ser escrita na forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\eta, t) = \sum_{\eta'} \{T_{\eta' \rightarrow \eta} P(\eta', t) - T_{\eta \rightarrow \eta'} P(\eta, t)\}. \quad (2.39)$$

Essa equação descreve a evolução da probabilidade de encontrar o sistema em um determinado estado $\eta(t) = \{n_1, n_2, \dots, n_k\}$ em um instante de tempo t , onde $T_{\eta' \rightarrow \eta}$ é a taxa com que o

sistema transita entre os estados η' e η , já $T_{\eta \rightarrow \eta'}$ é a taxa de transição entre os estados η e η' . Nesta dissertação, estamos interessados no caso em que o vetor η representa os números de ocupação dos sítios de uma cadeia linear. Por exemplo, para uma cadeia com 3 sítios, $\eta(t) = \{n_1, n_2, n_3\}$ onde n_1, n_2 e n_3 representam a quantidade de partículas em cada sítio em um instante t .

Na Seção 2.4, mostramos que a equação mestra pode ser representada por meio de operadores de segunda quantização definidos no espaço de Fock. O espaço de Fock, por sua vez, é formado por somas diretas entre os produtos tensoriais dos espaços de Hilbert:

$$\mathcal{F}_\nu(\mathcal{H}) = \bigoplus_{n=0}^{\infty} S_\nu \mathcal{H}^{\otimes n}, \quad (2.40)$$

onde S_ν é o elemento de simetria (+1 para bósons e -1 para férmions), a soma direta é realizada sobre o produto tensorial do espaço de Hilbert com um número total de partículas n .

Na mecânica quântica, as funções de onda são definidas em espaços de Hilbert, onde sistemas de muitas partículas são descritos por produtos tensoriais de estados — porém, com um número fixo de partículas [Sakurai 1994, Griffiths 2011]. Em contraste, o espaço de Fock é construído a partir de produtos tensoriais de espaços de estados sem essa restrição, permitindo a descrição de sistemas com número variável de partículas. Essa flexibilidade justifica a escolha do método de M. Doi para o estudo de difusão, já que processos como TASEP e LK envolvem flutuações no número de partículas.

Vamos fazer algumas alterações na notação e definir então um espaço de Fock para o processo estocástico de interesse. Um elemento do espaço de Fock pode ser representado na notação de Dirac como $|n\rangle$, que caracteriza um estado puro de Fock. A probabilidade $P(\eta, t)$ pode ser escrita como $P(n, t)$, o vetor que caracteriza totalmente o sistema estocástico pode ser definido por [Carvalho 2023, Santos et al. 2015]:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n P(n, t) |n\rangle. \quad (2.41)$$

Da mesma forma que fizemos na Seção 2.4 com a Equação (2.32), definimos também, os operadores de criação e aniquilação no espaço de Fock:

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger |n_i\rangle &\equiv |n_i + 1\rangle, \\ \hat{a}_i |n_i\rangle &\equiv n_i |n_i - 1\rangle, \\ \hat{n}_i |n_i\rangle &= \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Podemos ainda escrever um estado puro no espaço de Fock como:

$$|n\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle \equiv \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2} \dots |0\rangle, \quad (2.43)$$

onde cada entrada do ket representa o número de ocupação de um sítio da rede. Considere novamente cadeia com 3 sítios, um estado puro é definido como: $|n\rangle = |n_1, n_2, n_3\rangle$, onde n_1, n_2

e n_3 representam a quantidade de partículas em cada sítio da rede. Esses operadores obedecem regras de comutação, similares às definidas na Equação (2.35):

$$\begin{aligned} [\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] &= \delta_{ij}, \\ [\hat{a}_i, \hat{a}_j] &= [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Esses operadores, apesar de similares, não são os mesmos operadores escada da mecânica quântica [Sakurai 1994, Griffiths 2011] já que temos coeficientes diferentes.

A equação mestra pode ser reescrita como uma equação do tipo de Schrödinger com $i\hbar = 1$ [Doi 1976, Doi 1976, Baez e Biamonte 2018]

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = -\hat{H}(\hat{a}_1^\dagger, \hat{a}_1, \dots, \hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_k) |\Psi(t)\rangle, \quad (2.45)$$

o operador H é conhecido como quasi-Hamiltoniano, que é um operador não hermitiano e não tem dimensão de energia [Schuetz 2001, Kampen 2007, Blythe e Evans 2007, Täuber 2014]. Temos que a solução dessa equação em termos de H é:

$$|\Psi(t)\rangle = \exp(-\hat{H}(\hat{a}_1^\dagger, \hat{a}_1, \dots, \hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_k)t) |\Psi(0)\rangle, \quad (2.46)$$

onde $|\Psi(0)\rangle$ é a configuração inicial do sistema.

O operador $\hat{H}$ age nos estados do sistema de acordo com as regras usuais da mecânica quântica. A evolução temporal de um estado, que é dada pela Equação (2.46), pode ser escrita como a exponencial da matriz $\hat{H}$. Existem diversas formas de se obter a exponencial de uma matriz analiticamente. As mais conhecidas são a forma normal de Jordan [Callioli *et al.* 1983, Coelho e Lourenço 2018] e o teorema de Cayley-Hamilton⁵. Nessa dissertação, vamos obter a evolução temporal dos sistemas por meio de ferramentas computacionais, mas antes disso, é necessário ainda obter o operador quasi-Hamiltoniano para a difusão de partículas em uma cadeia linear com TASEP e LK.

Uma característica que vale a pena ser mencionada sobre o operador $\hat{H}$ é que deve ser uma matriz estocástica (ou *left stochastic*) [Baez e Biamonte 2018]. Podemos verificar se uma matriz é estocástica através das seguintes propriedades: a soma de todas as colunas precisa sempre ser nula; a diagonal principal precisa ter o sinal invertido do resto da matriz; e, ao determinamos a forma exponencial da matriz, a soma das colunas precisa sempre ser igual a um. Veremos que essas propriedades são facilmente observadas (ou podem ser facilmente implementadas computacionalmente) nos problemas a seguir.

⁵ Exemplos simples e didáticos são apresentados em [Silva 2023, Carvalho 2023] [McCarthy 1975] onde os dois métodos são aplicados.

3 Difusão em cadeias lineares com TASEP e LK

A construção do operador quasi-Hamiltoniano para os sistemas difusivos seguirá uma abordagem incremental. Começaremos com a difusão livre em cadeias (Seção 3.1), passando pelo caso didático de uma partícula em dois sítios (Seção 3.1.1), cuja solução será generalizada para n sítios. Posteriormente, incluiremos as dinâmicas de Langmuir (Seção 3.2) e TASEP (Seção 3.3), culminando no operador quasi-Hamiltoniano para cadeias com TASEP e LK (Seção 3.4).

3.1 Difusão simples

3.1.1 Difusão entre dois sítios

Como primeiro exemplo para nos familiarizarmos com a notação, vamos considerar a difusão de uma partícula em uma cadeia com somente dois sítios [Baez e Biamonte 2018, Knebel 2010, Silva 2023]. Vamos considerar inicialmente o caso em que a partícula pode apenas ir do primeiro para o segundo sítio com uma taxa de difusão constante D . Na Figura 1 temos a representação da situação:

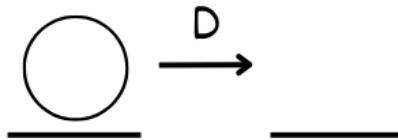


Figura 1 – Representação da difusão simples em cadeia com dois sítios.

Para escrever a equação mestra que descreve esse processo, é preciso analisar os termos de ganhos e perdas de probabilidade $P(n_1, n_2, t)$. Uma partícula inicialmente no sítio 1 e salta para o sítio 2 por meio da difusão. Ao analisar a derivada temporal da probabilidade de encontrar o sistema na configuração (n_1, n_2) no instante t consideramos que a probabilidade de estar no estado (n_1, n_2) aumenta se o sistema estava na configuração $(n_1 + 1, n_2 - 1)$ e uma das $n_1 + 1$ partículas do sítio 1 salta para o sítio 2, ocorrendo a uma taxa proporcional a $(n_1 + 1)D$. Por outro lado, essa probabilidade diminui se uma partícula salta do sítio 1 para o sítio 2 quando o sistema já se encontra na configuração (n_1, n_2) , ocorrendo a uma taxa proporcional a D . A equação mestra é então construída somando-se todas as contribuições de ganho e perda para cada possível transição:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(n_1, n_2, t) = D(n_1 + 1)P(n_1 + 1, n_2 - 1, t) - Dn_1 P(n_1, n_2, t). \quad (3.1)$$

Temos que o vetor de estado para esse exemplo é:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1, n_2} P(n_1, n_2, t) \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2} |0\rangle, \quad (3.2)$$

tomando a derivada temporal:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1, n_2} \frac{\partial}{\partial t} P(n_1, n_2, t) \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2} |0\rangle, \quad (3.3)$$

substituindo a Equação (3.1) em (3.3):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= \sum_{n_1, n_2} [D(\hat{n}_1 + 1)P(n_1 + 1, n_2 - 1, t) - D\hat{n}_1 P(n_1, n_2, t)] \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2} |0\rangle \\ &= D \sum_{n_1, n_2} \left[P(n_1 + 1, n_2 - 1, t)(\hat{n}_1 + 1) \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2} |0\rangle - \right. \\ &\quad \left. - P(n_1, n_2, t)\hat{n}_1 \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2} |0\rangle \right] \\ &= D \sum_{n_1, n_2} \left[P(n_1 + 1, n_2 - 1, t)\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1+1} \left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2-1} |0\rangle - \right. \\ &\quad \left. - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 P(n_1, n_2, t) \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2} |0\rangle \right] \\ &= D \left[\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \right] \sum_{n_1, n_2} P(n_1, n_2, t) \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2} |0\rangle = D \left[\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \right] |\Psi(t)\rangle \\ &\quad \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}_{1 \rightarrow 2}(\hat{a}_2^\dagger, \hat{a}_1^\dagger, \hat{a}_1) |\Psi(t)\rangle, \end{aligned}$$

onde fizemos uso de:

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1 \therefore \hat{a}\hat{a}^\dagger = 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a}, \\ a(\hat{a}^\dagger)^{n+1} &= \hat{a}\hat{a}^\dagger(\hat{a}^\dagger)^n = (1 + \hat{a}^\dagger\hat{a})(\hat{a}^\dagger)^n = (\hat{n} + 1)(\hat{a}^\dagger)^n \\ &\therefore (\hat{n} + 1)(\hat{a}^\dagger)^n = a(\hat{a}^\dagger)^{n+1}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Finalmente, definimos $\hat{H}_{1 \rightarrow 2} \equiv -D(\hat{a}_2^\dagger - \hat{a}_1^\dagger)\hat{a}_1$ [Knebel 2010, Silva 2023], que é o operador de difusão entre o primeiro e o segundo sítio. Seguindo a mesma linha de pensamento, podemos obter $\hat{H}_{2 \rightarrow 1} \equiv -D(\hat{a}_1^\dagger - \hat{a}_2^\dagger)\hat{a}_2$, que conta a transição do sítio 2 para o sítio 1. O termo completo da quasi-Hamiltoniano (com ida e volta) é dado pela soma¹:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{1 \leftrightarrow 2}(\hat{a}_1^\dagger, \hat{a}_2^\dagger, \hat{a}_1, \hat{a}_2) &= -D(\hat{a}_2^\dagger - \hat{a}_1^\dagger)\hat{a}_1 - D(\hat{a}_1^\dagger - \hat{a}_2^\dagger)\hat{a}_2 \\ \hat{H}_{1 \leftrightarrow 2}(\hat{a}_1^\dagger, \hat{a}_2^\dagger, \hat{a}_1, \hat{a}_2) &= D \left[-\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \right] \\ \hat{H}_{1 \leftrightarrow 2}(\hat{a}_1^\dagger, \hat{a}_2^\dagger, \hat{a}_1, \hat{a}_2) &= D(\hat{a}_2^\dagger - \hat{a}_1^\dagger)(\hat{a}_2 - \hat{a}_1). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Como mencionamos na Seção 2.5, o operador $\hat{H}$ pode ser representado na forma matricial. Por motivos didáticos, nesse primeiro exemplo, vamos determinar a evolução temporal por

¹ Existe também uma maneira alternativa de definir o operador quasi-Hamiltoniano, veja o anexo A para mais detalhes.

meios analíticos. Começando por meio da determinação dos estados permitidos, vamos usar a notação Dirac, conforme proposto na Seção 2.5. No caso de dois sítios e apenas uma partícula, temos dois estados possíveis:

$$|1\rangle = |10\rangle, \quad |2\rangle = |01\rangle. \quad (3.6)$$

Vamos reescrever o operador $\hat{H}_{1\leftrightarrow 2}$ da seguinte forma:

$$\hat{H}_{1\leftrightarrow 2} = D \left(\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \right),$$

e então aplicá-los aos estados, por meio das regras dos operadores definidos na Equação (2.42):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{1\leftrightarrow 2} |10\rangle &= D \left(\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \right) |10\rangle \\ \hat{H}_{1\leftrightarrow 2} |10\rangle &= D \left(\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 |10\rangle - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 |10\rangle - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 |10\rangle + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 |10\rangle \right) \\ \hat{H}_{1\leftrightarrow 2} |10\rangle &= D (0 - |01\rangle - 0 + |10\rangle) = D (|10\rangle - |01\rangle) = D (|1\rangle - |2\rangle), \end{aligned} \quad (3.7a)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{1\leftrightarrow 2} |01\rangle &= D \left(\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \right) |01\rangle \\ \hat{H}_{1\leftrightarrow 2} |01\rangle &= D \left(\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 |01\rangle - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 |01\rangle - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 |01\rangle + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 |01\rangle \right) \\ \hat{H}_{1\leftrightarrow 2} |01\rangle &= (|01\rangle - 0 - |10\rangle + 0) = D (|01\rangle - |10\rangle) = D (|2\rangle - |1\rangle). \end{aligned} \quad (3.7b)$$

A representação matricial vai ter a forma:

$$\hat{H}_{1\leftrightarrow 2} = \begin{pmatrix} \langle 1 | \hat{H}_{1\leftrightarrow 2} | 1 \rangle & \langle 1 | \hat{H}_{1\leftrightarrow 2} | 2 \rangle \\ \langle 2 | \hat{H}_{1\leftrightarrow 2} | 1 \rangle & \langle 2 | \hat{H}_{1\leftrightarrow 2} | 2 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D & -D \\ -D & D \end{pmatrix}, \quad (3.8)$$

podemos verificar que o sinal da diagonal principal é invertido e que a soma das colunas é nula. A forma exponencial dessa matriz é dada por:

$$e^{-\hat{H}_{1\leftrightarrow 2}t} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}e^{-2Dt} + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{-2Dt} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{-2Dt} & \frac{1}{2}e^{-2Dt} + \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

onde a soma dos elementos de cada uma das colunas é igual a um, logo, essa é de fato uma matriz estocástica. Dessa forma, por meio da Equação (2.46) obtemos a solução da equação de Schrödinger:

$$|\Psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}e^{-2Dt} + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{-2Dt} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{-2Dt} & \frac{1}{2}e^{-2Dt} + \frac{1}{2} \end{pmatrix} |\Psi(0)\rangle, \quad (3.10)$$

onde $|\Psi(0)\rangle$ é o estado inicial. Essa solução é uma combinação linear de estados puros do espaço de Fock, ou seja, $|\Psi(t)\rangle = P_1(t) |1\rangle + P_2(t) |2\rangle$. Escolhendo $|\Psi(0)\rangle = |1\rangle$:

$$|\Psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}e^{-2Dt} + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{-2Dt} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{-2Dt} & \frac{1}{2}e^{-2Dt} + \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}e^{-2Dt} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{-2Dt} \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

temos as probabilidades $P_1(t) = \frac{1}{2}e^{-2Dt} + \frac{1}{2}$ e $P_2(t) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{-2Dt}$, tal que $P_1(t) + P_2(t) = 1$. O l -ésimo valor esperado do número de ocupação do j -ésimo sítio pode ser calculado por meio de:

$$\langle n_j^l \rangle = \sum_{\eta} (b_j^{\eta})^l P_{\eta}(t), \quad (3.12)$$

onde (b_j^{η}) representa o número de partículas no j -ésimo sítio dado que o sistema está no estado η [Duarte-Filho *et al.* 2020]. A variância, ou segunda cumulante, é dada por²:

$$\sigma^2 = \langle n_j^2 \rangle_c = \langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2 = \sum_{\eta} (b_j^{\eta})^2 P_{\eta}(t) - \left(\sum_{\eta} b_j^{\eta} P_{\eta}(t) \right)^2. \quad (3.13)$$

O valor esperado de ocupação dos sítios e a variância são apresentados na Figura 2.

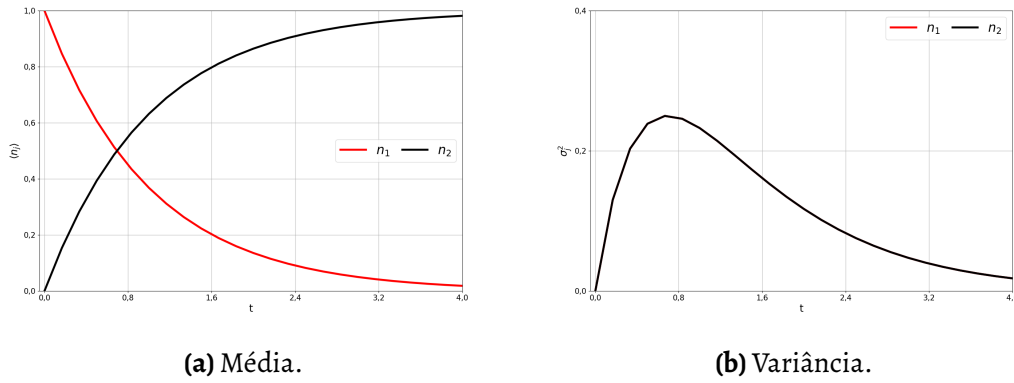


Figura 2 – Gráficos da evolução número médio de partículas e variância em sistema com difusão simples com dois sítios e uma única partícula.

Para obtermos a Figura 2, fizemos $D = 1$ e $|\Psi(0)\rangle = |10\rangle$, ou seja, a partícula começa da esquerda. No painel 2(a) da Figura 2, temos a evolução temporal do número esperado de partículas em cada sítio em função do tempo. No painel 2(b) da Figura 2, temos a evolução temporal da variância, os índices n_i representam os sítios. Por se tratar de uma cadeia com apenas dois sítios e só uma partícula, os resultados são bem óbvios, o valor esperado do número de ocupação é 0,5 para cada partícula. Já a variância, atinge o valor máximo possível para dois sítios: 0, 25³. Nas próximas seções estudaremos casos mais interessantes.

3.1.2 Caso geral e exclusão de volume

A generalização para cadeias maiores é trivial, basta supor que as partículas podem realizar saltos somente para o sítio vizinho imediato:

$$\hat{H}_{\text{difusão}}(\{\hat{a}_j^{\dagger}, \hat{a}_j\}) = D \sum_{j=1}^k (\hat{a}_{j+1}^{\dagger} - \hat{a}_j^{\dagger})(\hat{a}_{j+1} - \hat{a}_j), \quad (3.14)$$

² Veja mais sobre expansão de cumulantes em B.

³ Esse valor é máximo pois a probabilidade de ambos os estados acontecerem (sítio 1 ou 2 estar ocupado) é sempre de 0,5. Logo, $\langle n_i^2 \rangle = n_i^2 \cdot P = 1^2 \cdot 0,5 = 0,5$ e $\langle n_i \rangle = n_i \cdot P = 0,5 \cdot 1 = 0,5$; dessa forma, a variância é: $\sigma^2 = \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = 0,25$.

onde k é a quantidade total de sítios da cadeia. Porém um detalhe importante ainda não foi discutido. Até o momento não nos importamos com o tipo de partícula que está difundindo. Não existe nada que impeça que mais de uma partícula entre no mesmo sítio no mesmo instante de tempo. Ou seja, no momento estamos tratando de uma difusão sem restrição ao número de ocupação de um sítio da rede, vamos nos referir a essa situação como *difusão bosônica*. Vamos considerar agora um mecanismo capaz de verificar se o sítio para o qual a partícula deseja realizar um salto está vazio ou não. Essa verificação é importante quando queremos estudar difusão com exclusão de volume. Nesse caso, um sítio só pode ser ocupado por uma única partícula em um instante de tempo t . Vamos nos referir a essa difusão como *difusão fermiônica*.

Vamos retornar para a equação mestra (2.39)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\eta, t) = \sum_{\eta'} \{T_{\eta' \rightarrow \eta} P(\eta', t) - T_{\eta \rightarrow \eta'} P(\eta, t)\},$$

e escrever a taxas como:

$$\begin{aligned} & \sum_{\eta'} T_{\eta' \rightarrow \eta} P(\eta', t) \\ &= \sum_{j=1}^{k-1} D_{j \rightarrow j+1} (n'_j + 1) P(n'_j + 1, n'_{j+1} - 1, t) \\ &+ D_{j+1 \rightarrow j} (n'_{j+1} + 1) P(n'_j - 1, n'_{j+1} + 1, t), \end{aligned} \quad (3.15)$$

e

$$\begin{aligned} & \sum_{\eta'} T_{\eta \rightarrow \eta'} P(\eta, t) \\ &= \sum_{j=1}^{k-1} (D_{j \rightarrow j+1} n_j + D_{j+1 \rightarrow j} n_{j+1}) P(n_j, n_{j+1}, t) \\ &- \gamma (D_{j \rightarrow j+1} + D_{j+1 \rightarrow j}) n_j n_{j+1} P(n_j, n_{j+1}, t). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Onde, $D_{j \rightarrow j+1}$ é a taxa de difusão para a direita e, $D_{j+1 \rightarrow j}$, é a taxa de difusão para a esquerda. Isso é basicamente o que já tínhamos feito, porém agora incluindo os termos de ida e volta de uma vez. Além disso, temos também um termo com γ e dois operadores número, que servem para verificar se os sítios adjacentes estão ambos ocupados ou não. Vamos definir o parâmetro de exclusão de volume $\gamma \in \{0, 1\}$. Quando $\gamma = 0$ não existe limite de partículas por sítio (difusão bosônica). Quando $\gamma = 1$, cada sítio só pode ser ocupado por uma partícula (difusão fermiônica) [Duarte-Filho *et al.* 2020]. Para o caso de difusão fermiônica temos que os sítios têm apenas dois valores possíveis de ocupação, 0 ou 1. Isso implica que, na Equação (3.12), $\langle n_j^l(t) \rangle = \langle n_j(t) \rangle$ [Duarte-Filho *et al.* 2020].

Seguindo o mesmo procedimento do exemplo anterior, podemos determinar o operador quasi-Hamiltoniano para o sistema de difusão (com $D_{j \rightarrow j+1} = D_{j+1 \rightarrow j} = D$):

$$\hat{H}_\gamma = D \sum_{j=1}^{k-1} (\hat{a}_{j+1}^\dagger - \hat{a}_j^\dagger)(\hat{a}_{j+1} - \hat{a}_j) - 2\gamma D \sum_{j=1}^{k-1} \hat{a}_{j+1}^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_{j+1} \hat{a}_j. \quad (3.17)$$

O procedimento de obtenção da forma matricial, as probabilidades e as demais grandezas físicas ocorre da mesma forma que o exemplo anterior, e vai ser assim para todos os demais exemplos. Como mencionado, estudaremos a combinação das dinâmicas TASEP e LK. Em ambos os modelos, a exclusão de volume — caracterizada por uma repulsão do tipo núcleo duro entre partículas — é um requisito fundamental para todos os casos que serão estudados. A seguir, detalharemos essas dinâmicas de interesse.

3.2 Cinética De Langmuir (LK)

Em 1918, Irving Langmuir propôs um modelo para a adsorção de partículas em superfícies adsorvedoras. Nesse modelo, a adsorção e a dessorção são processos reversíveis [Langmuir 1918]. Considerando cadeias unidimensionais, supomos que as partículas podem ser adicionadas à cadeia caso exista um sítio vazio disponível, ou se destacar, deixando sítio vazio onde antes existia partícula.

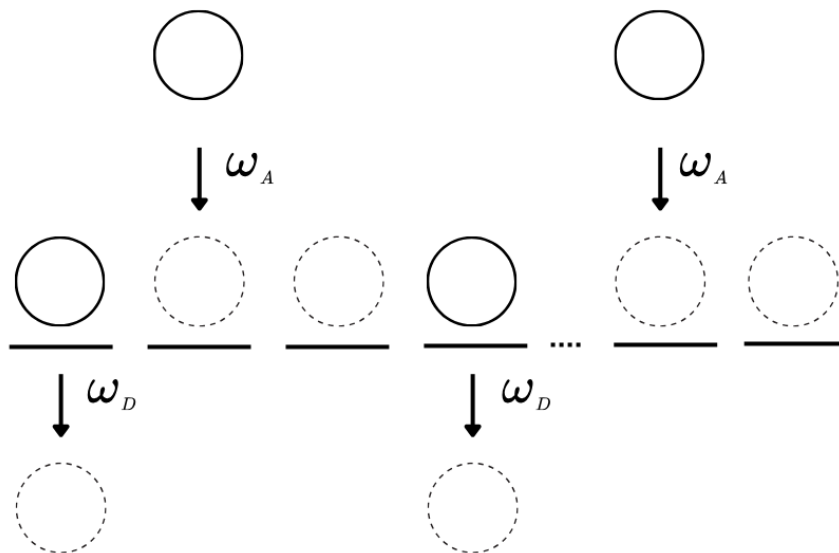


Figura 3 – Esquema da representativo da cinética de Langmuir. Os traços horizontais são os sítios da cadeia, círculos contínuos são as partículas e os círculos pontilhados são os espaços vazios disponíveis. As setas representam as taxas de que partículas entrem ou saiam das cadeias.

Na Fígura 3, temos o esquema representativo da dinâmica de Langmuir. A ideia é que partículas podem entrar na cadeia (desde que o sítio esteja vazio) por meio de uma probabilidade ω_A e sair do sistema com uma probabilidade ω_D (deixando o sítio vazio). Vamos representar adsorção e dessorção em termos de operadores de segunda quantização.

3.2.1 Dessorção

No processo de dessorção as partículas têm uma probabilidade ω_D de deixar a cadeia. O procedimento para determinar a representação em termos de operadores de segunda quantização desse processo é similar ao que foi feito em 3.1.1. Uma partícula encontra-se inicialmente

localizada em um sítio e deixa a cadeia a uma taxa ω_D . Ou seja, originalmente o sistema estava na configuração $\eta = n + 1$ e vai para configuração $\eta' = n$. Podemos escrever a equação mestra para esse processo:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(n, t) = \omega_D(n + 1)P(n + 1, t) - \omega_D n P(n, t), \quad (3.18)$$

seguindo a mesma metodologia da Seção 3.1.1, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \omega_D(\hat{a} - \hat{a}^\dagger \hat{a}) |\Psi(t)\rangle, \quad (3.19)$$

considerando k sítios, temos

$$\hat{H}_{\omega_D} = \omega_D \sum_{j=1}^k (1 - \hat{a}_j^\dagger) \hat{a}_j. \quad (3.20)$$

3.2.2 Adsorção

Utilizando a técnica demonstrada no apêndice A podemos obter o hamiltoniano para a entrada de partículas em um sítio qualquer:

$$\hat{H}_{\omega_A} = \omega_A \sum_{j=1}^k (\hat{a}_j^\dagger - 1), \quad (3.21)$$

onde ω_A é a taxa com que as partículas entram em um sítio da cadeia e k o número total de sítios na cadeia. Similar ao caso da difusão simples, necessitamos descartar adsorções a sítios já ocupados. Isso é feito ao incluirmos o operador número de ocupação dos k sítios multiplicado pela taxa ω_A na Equação (3.21). Excluimos todos os termos espúrios da Equação (3.21) relacionados ao processo de adsorção em sítios já ocupados. O termo de adsorção fica:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\omega_A} &= \omega_A \sum_{j=1}^k (\hat{a}_j^\dagger - 1) + \omega_A \sum_{j=1}^k \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j, \\ \hat{H}_{\omega_A} &= \omega_A \sum_{j=1}^k (\hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j - 1), \\ \hat{H}_{\omega_A} &= \omega_A \sum_{j=1}^k (1 - \hat{a}_j) \hat{a}_j^\dagger, \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde utilizamos a anticomutação fermiônica $\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{i,j}$ da segunda para a terceira linha. Temos então as contribuições devido à adsorção e dessorção que podemos incluir ao operador quasi-Hamiltoniano de um processo de difusão em cadeias lineares.

3.3 Processo de exclusão simples totalmente assimétrico - TASEP

Essencialmente, o processo de exclusão simplesmente totalmente assimétrico TASEP é uma difusão com exclusão de volume. Além disso, nesse processo há um sítio numa extremidade

da cadeia onde partículas são inseridas (fonte) e um sítio na outra extremidade onde partículas são retiradas da cadeia (sorvedouro) [MacDonald *et al.* 1968, Spitzer 1970, Derrida *et al.* 1993].

Na Figura 4, apresentamos de maneira esquemática o TASEP em uma cadeia linear. O sítio mais à esquerda funciona como uma fonte de partículas, que podem adentrar a cadeia a uma taxa α . Além disso, não é permitida a saída de partículas do sistema por esse sítio. Já o sítio mais à direita é o oposto, funciona como um sorvedouro de partículas, de maneira que as partículas podem apenas sair da cadeia por ele, a uma taxa β . A difusão com exclusão de volume ocorre na cadeia como um todo. Vamos também considerar taxas de difusão assimétricas. Assim, D_L é a taxa de difusão para a esquerda e D_R a taxa de difusão para a direita.

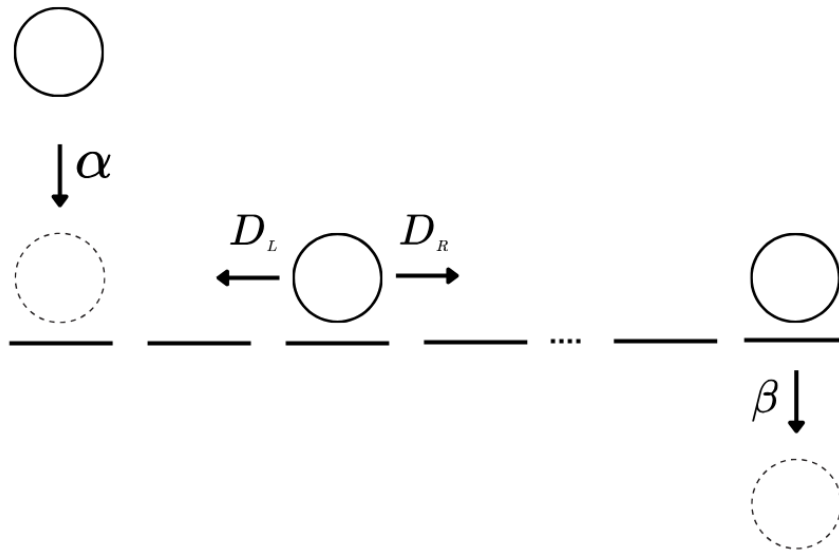


Figura 4 – Esquema representativo do processo de exclusão simples totalmente assimétrico. Os traços horizontais são os sítios da cadeia, círculos contínuos são partículas, círculos pontilhados são espaços vazios e as setas representam as taxas.

Uma das grandes vantagens de utilizar a formulação da segunda quantização é a modularidade com que podemos escrever os operadores. Basicamente já temos tudo o que precisamos para escrever o operador quasi-Hamiltoniano para o TASEP. Vamos considerar que as partículas entram na cadeia pelo sítio mais à esquerda por meio de um processo de adsorção a uma taxa α , e saem pelo sítio mais à direita por meio da dessorção a uma taxa β . A difusão com exclusão de volume vai ser da mesma forma que vimos na Equação (3.17), porém com as taxas de difusão distintas para um salto à direita D_R e para um salto à esquerda D_L . Podemos escrever o operador quasi-Hamiltoniano da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\alpha, D_R, D_L, \beta} = & \alpha(1 - \hat{a}_1)\hat{a}_1^\dagger + D_R \sum_{j=1}^k \left(\hat{a}_{j+1}^\dagger \hat{a}_j - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_{j+1}^\dagger \hat{a}_{j+1} \right) + \\ & + D_L \sum_{j=1}^k \left(\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_{j+1} - \hat{a}_{j+1}^\dagger \hat{a}_{j+1} - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_{j+1}^\dagger \hat{a}_{j+1} \right) + \beta(1 - \hat{a}_k^\dagger)\hat{a}_k. \end{aligned} \quad (3.23)$$

3.4 TASEP e LK

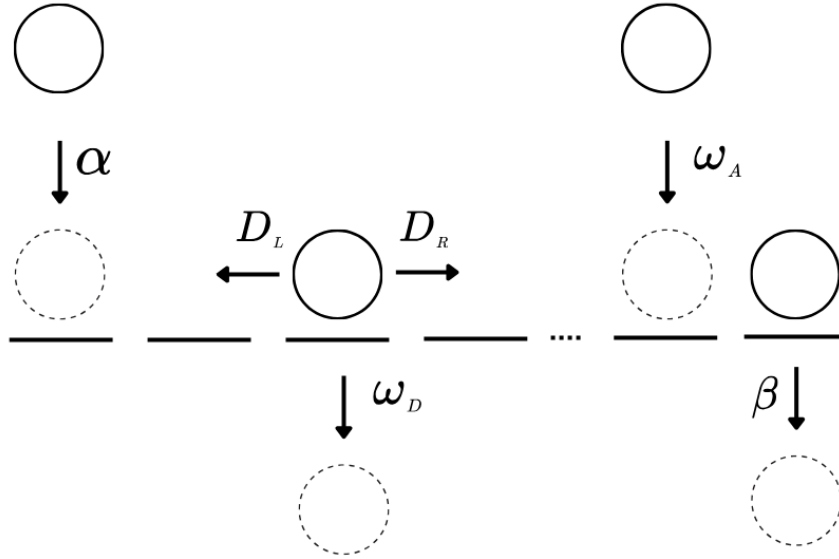


Figura 5 – Esquema ilustrativo TASEP e LK.

A Figura 5 representa a combinação das dinâmicas. Excluímos a dinâmica de Langmuir dos sítios da extremidade. Temos partículas entrando pelo sítio mais à esquerda a uma taxa α , difusão assimétrica em com exclusão de volume por toda a cadeia, com taxa D_R para a direita e D_L para a esquerda. O mecanismo de adsorção nos sítios intermediários ocorre a uma taxa ω_A e a dessorção ocorre a uma taxa ω_D e partículas podem sair da cadeia pelo sítio mais à direita a uma taxa β . O operador quasi-Hamiltoniano de uma difusão com TASEP e LK para cadeias lineares é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \alpha(1 - \hat{a}_1)\hat{a}_1^\dagger + D_R \sum_{j=1}^k \left(\hat{a}_{j+1}^\dagger \hat{a}_j - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_{j+1}^\dagger \hat{a}_{j+1} \right) + \omega_A \sum_{j=2}^{k-1} (1 - \hat{a}_j) \hat{a}_j^\dagger + \\ & + D_L \sum_{j=1}^k \left(\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_{j+1} - \hat{a}_{j+1}^\dagger \hat{a}_{j+1} - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_{j+1}^\dagger \hat{a}_{j+1} \right) + \omega_D \sum_{j=2}^{k-1} \left(1 - \hat{a}_j^\dagger \right) \hat{a}_j + \beta(1 - \hat{a}_k^\dagger) \hat{a}_k. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Finalmente obtivemos a principal equação do trabalho, o operador que dá conta das dinâmicas de TASEP e LK. Partindo disso, podemos obter a representação matricial da mesma forma que foi feito na Seção 3.1.1 e estudar todas as quantidades de interesse, as cumulantes e momentos conjuntos do número de ocupação dos sítios da cadeia, além de estudar a dinâmica de formação de paredes de domínios.⁴

Porém, temos uma dificuldade técnica, quantas configurações possíveis pode-se ter para uma cadeia com k sítios? Vamos supor uma cadeia de apenas um sítio, como estamos tratando de férmions, temos apenas dois estados possíveis: $|1\rangle$ e $|0\rangle$. Um sistema com dois

⁴ Também foi feita uma dedução alternativa partindo diretamente da equação mestra afim de determinar a média de ocupação do i -ésimo sítio, veja o apêndice B.

sítios pode ser encontrado nas seguintes configurações: $|1, 0\rangle$, $|0, 1\rangle$, $|1, 1\rangle$ e $|0, 0\rangle$, ou seja, quatro configurações possíveis. É possível ver o padrão, cada sítio contribui multiplicando por 2 o número de configurações possíveis. Dessa forma, temos que o número total de estados acessíveis ao sistema é 2^k , onde k é o número total de sítios. Que é a mesma multiplicidade do paramagneto de spin 1/2. Como foi mostrado no exemplo 3.1.1, a dimensão da matriz $\hat{H}$ depende da quantidade de possíveis configurações do sistema. Mesmo em cadeias pequenas, a obtenção da forma explícita da exponencial da matriz $\hat{H}$ pode ser uma tarefa árdua sem o apoio de ferramentas de computação algébrica. Para estudarmos essas cadeias de forma eficiente, faz-se necessário desenvolver uma rotina computacional que permita executar eficientemente as manipulações algébricas necessárias.

3.5 Implementação computacional

Decidimos implementar nossa rotina na linguagem de programação Python por ser uma linguagem amplamente adotada no meio científico. Além disso, ela possui uma vasta coleção de bibliotecas totalmente gratuitas. A rotina precisa executar três passos principais: primeiro, precisa determinar configurações do sistema; construir a representação matricial do operador quasi-Hamiltoniano; por fim, obter exponencial dessa matriz.

Um ponto chave que facilita a implementação desses passos, é que estamos interessados apenas em difusão com exclusão de volume, onde podemos ter no máximo uma partícula por sítio, portanto, a dimensão do nosso espaço é 2^k , onde k é o número de sítios na cadeia. Como dissemos anteriormente, os estados do sistema podem ser descritos por vetores no espaço de Fock. Supondo, por exemplo, um sistema com 3 sítios e apenas uma partícula, temos os seguintes estados disponíveis:

$$|1\rangle = |100\rangle; \quad |2\rangle = |010\rangle; \quad |3\rangle = |001\rangle.$$

No Python temos uma grande facilidade de trabalhar com listas, e podemos representar essas configurações possíveis como listas:

$$[1] = [1, 0, 0]; \quad [2] = [0, 1, 0]; \quad [3] = [0, 0, 1].$$

Dessa forma, as dinâmicas de difusão, adsorção e dessorção de partículas serão simples operações com listas. Por exemplo, se o sistema está no estado $[1, 0, 0]$ e queremos fazer a difusão para a direita, basta apenas subtrair um da primeira entrada da lista e depois adicionar um da segunda entrada:

$$[1, 0, 0] \rightarrow [1 - 1, 0 + 1, 0] \rightarrow [0, 1, 0].$$

Claro que precisamos verificar se a operação é permitida ou não, se o sítio já está ocupado não pode haver difusão/adsorção de partículas. Isso é facilmente implementado por meio de simples condicionais, como por exemplo:

```

lista = [1,0,0]
se lista[1]==0:
    lista[0]-1
    lista[1]+1
lista = [0,1,0].

```

Seguindo essa mesma lógica de listas e condicionais, conseguimos aplicar todos os processos descritos na Equação (3.24). As configurações permitidas para uma cadeia de k sítios são geradas utilizando a função `combinations` da biblioteca `Itertools`. Também poderíamos ter implementado rotinas para obtenção das configurações permitidas por meio de outras linguagens de programação ou ainda softwares completos, como [Duarte-Filho *et al.* 2020, Santos *et al.* 2015] fizeram utilizando o software MAPLE.

Como foi mostrado na Seção 3.1.1, a representação matricial do operador quasi-Hamiltoniano é obtida por meio das regras usuais de mecânica quântica:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \langle 1 | \hat{H} | 1 \rangle & \langle 1 | \hat{H} | 2 \rangle & \dots & \langle 1 | \hat{H} | j \rangle \\ \langle 2 | \hat{H} | 1 \rangle & \langle 2 | \hat{H} | 2 \rangle & \dots & \langle 2 | \hat{H} | j \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle i | \hat{H} | 1 \rangle & \langle i | \hat{H} | 2 \rangle & \dots & \langle i | \hat{H} | j \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Já mostramos como as listas podem representar os estados e como podemos simular as operações da quasi-Hamiltoniano. A ação de $\hat{H}$ em um estado $|n\rangle$ gera uma combinação linear de estados: $\hat{H} |n\rangle = \sum_{n'} h_{n'}^n |n'\rangle$, onde $h_{n'}^n = \langle n | \hat{H} | n' \rangle$. O operador quasi-Hamiltoniano é construído em termos dos operadores de criação e aniquilação, que agem nos estados conforme foi mostrado na Equação (2.42). A representação matricial de $\hat{H}$ é:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \sum_{1'} h_{1'}^1 \langle 1 | 1' \rangle & \sum_{2'} h_{2'}^1 \langle 1 | 2' \rangle & \dots & \sum_{M'} h_{M'}^1 \langle 1 | M' \rangle \\ \sum_{1'} h_{1'}^2 \langle 2 | 1' \rangle & \sum_{2'} h_{2'}^2 \langle 2 | 2' \rangle & \dots & \sum_{M'} h_{M'}^2 \langle 2 | M' \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{1'} h_{1'}^M \langle M | 1' \rangle & \sum_{2'} h_{2'}^M \langle M | 2' \rangle & \dots & \sum_{M'} h_{M'}^M \langle M | M' \rangle \end{pmatrix}, \quad (3.26)$$

sabemos que:

$$\langle M | M' \rangle = \delta_{M,M'}, \quad (3.27a)$$

onde

$$\delta_{M,M'} = \begin{cases} 1, & \text{se } M = M' \\ 0, & \text{se } M \neq M' \end{cases}. \quad (3.27b)$$

Portanto,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \sum_{1'} h_{1'}^1 \delta_{1,1'} & \sum_{2'} h_{2'}^2 \delta_{1,2'} & \dots & \sum_{M'} h_{M'}^1 \delta_{1,M'} \\ \sum_{1'} h_{1'}^2 \delta_{2,1'} & \sum_{2'} h_{2'}^2 \delta_{2,2'} & \dots & \sum_{M'} h_{M'}^2 \delta_{2,M'} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{1'} h_{1'}^M \delta_{M,1'} & \sum_{2'} h_{2'}^M \delta_{M,2'} & \dots & \sum_{M'} h_{M'}^M \delta_{M,M'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1^1 & h_1^2 & \dots & h_1^M \\ h_2^1 & h_2^2 & \dots & h_2^M \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_M^1 & h_M^2 & \dots & h_M^M \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Na prática, primeiro definimos as possíveis configurações do sistema, aplicamos o quasi-hamiltoniano no estado atual e depois comparamos com o estado original. Por fim, obteremos um array com os elementos da matriz.

A última etapa da rotina é calcular a evolução temporal das probabilidades por meio da Equação (2.46), através do cálculo da exponencial da matriz que representa o quasi-Hamiltoniano (3.28). Isso é feito no Python utilizando a biblioteca SciPy⁵. Com a probabilidade em mãos, podemos calcular as cumulantes do número de ocupação do j -ésimo sítio. As cumulantes que analisaremos serão a média, variância, assimetria (*skewness*) e a curtose (*kurtosis*). Vamos analisar também os momentos conjuntos, que é o produto no número de ocupação do i -ésimo sítio com o j -ésimo sítio. As cumulantes podem ser determinadas por meio das seguintes equações:

$$\langle x \rangle_c = \langle x \rangle, \quad (3.29a)$$

$$\langle x^2 \rangle_c = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) = \sigma^2, \quad (3.29b)$$

$$\langle x^3 \rangle_c = (\langle x^3 \rangle - 3 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2 \langle x \rangle^3) = \gamma_1, \quad (3.29c)$$

$$\langle x^4 \rangle_c = (\langle x^4 \rangle - 4 \langle x^3 \rangle \langle x \rangle - 3 \langle x^2 \rangle^2 + 12 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 - 6 \langle x \rangle^4) = \gamma_2, \quad (3.29d)$$

lembrando que para a difusão com exclusão de volume temos: $\langle n_j^l(t) \rangle = \langle n_j(t) \rangle$, dessa forma, as cumulantes dos números de ocupação podem ser escritas de maneira simplificada como:

$$\langle n(t) \rangle_c = \langle n(t) \rangle, \quad (3.30a)$$

$$\sigma^2 = \langle n(t) \rangle (1 - \langle n(t) \rangle), \quad (3.30b)$$

$$\gamma_1 = \langle n(t) \rangle (1 - 3 \langle n(t) \rangle + 2 \langle n(t) \rangle^2), \quad (3.30c)$$

$$\gamma_2 = \langle n(t) \rangle (1 - 7 \langle n(t) \rangle + 16 \langle n(t) \rangle^2 - 6 \langle n(t) \rangle^3). \quad (3.30d)$$

O momento conjunto é definido por:

$$\langle n_i(t) n_j(t) \rangle = \langle n_i(t) \rangle_c \langle n_j(t) \rangle_c + \langle n(t)_i n(t)_j \rangle_c. \quad (3.31)$$

Veja o apêndice B para as deduções das equações (3.29) e (3.31). A implementação dessas equações em nossa rotina é muito simples.

⁵ A matriz vai ser, na maioria das vezes, esparsa. Por isso usaremos a parte de álgebra linear de matrizes esparsas da biblioteca SciPy.

Até então, foram discutidos os detalhes algébricos que permitiram a implementação da rotina em Python. Para reduzir o tempo de computação em cadeias maiores, o código precisou ser separado em três partes. Neste trabalho, temos três resultados principais: expansão em cumulantes do número de ocupação, momentos conjuntos e média de densidade total de ocupação da cadeia (dada pela Equação (3.30a)). Na Figura 6 apresentamos um fluxograma do algoritmo da rotina principal, definimos o tamanho da cadeia; as taxas $\alpha, \beta, \omega_A, \omega_D, D_R$ e D_L , o tempo total de evolução e quantas vezes esse tempo vai ser particionado. Depois, define-se as configurações possíveis por meio da biblioteca Itertools do Python. Posteriormente, a obtenção da forma matricial do operador quasi-Hamiltoniano é obtida e, por fim, a obtenção da forma exponencial do mesmo.

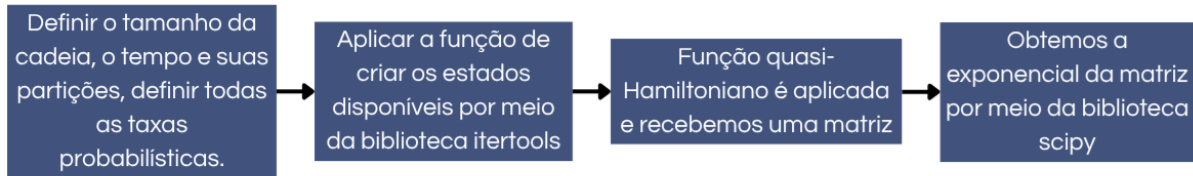


Figura 6 – Fluxograma do algoritmo principal: definição de parâmetros, geração de estados, construção do operador quasi-Hamiltoniano e cálculo da evolução temporal.

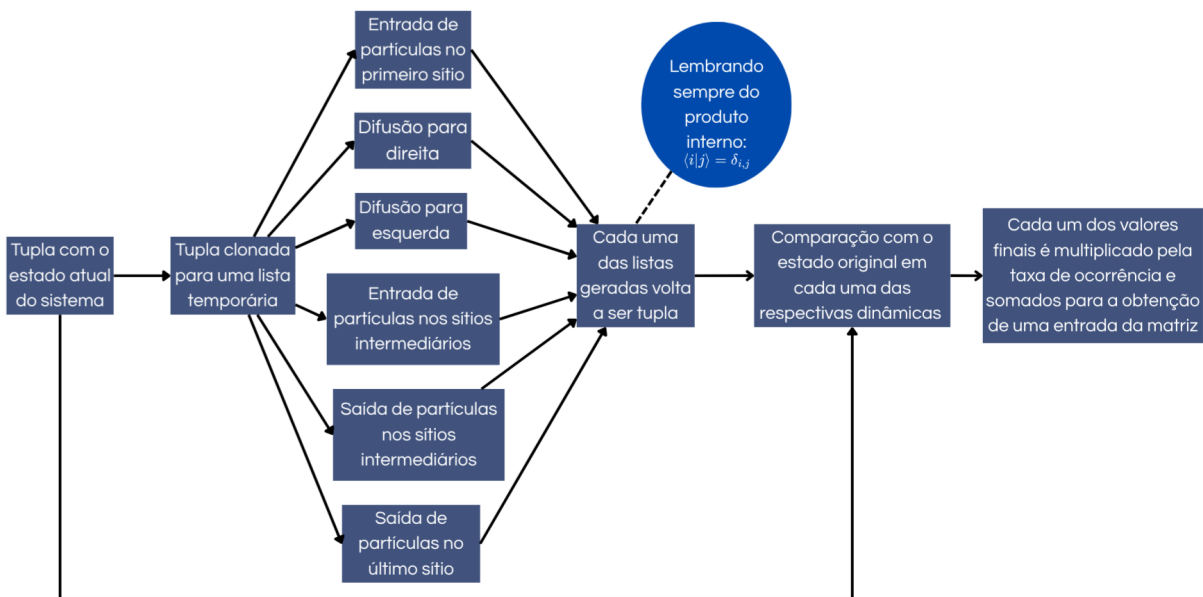


Figura 7 – Fluxograma do subalgoritmo de construção da matriz quasi-hamiltoniana: regras de transição, pesos probabilísticos e ortogonalidade dos estados.

A Figura 7 detalha o subalgoritmo responsável pela construção da matriz do operador quasi-Hamiltoniano. Cada entrada da matriz é calculada combinando as taxas físicas com os pesos probabilísticos associados aos processos elementares: entrada/saída de partículas nos sítios extremos (α, β) e intermediários (ω_A, ω_D), além dos saltos (D_R, D_L) garantindo a correta representação dos termos de interação. As operações são implementadas mediante manipulação de listas e tuplas⁶, como mostramos na Seção 3.5. O produto interno entre estados ($\langle i | j \rangle = \delta_{i,j}$) assegura a ortogonalidade da base. A matriz resultante é então utilizada no algoritmo principal (Figura 6) para obter a evolução temporal via exponenciação, conforme a Equação (2.46). Um detalhe muito importante é que calculamos a exponencial variando o tempo, ou seja, precisamos definir um vetor (lista) que vai ter os valores de tempo nos quais o sistema vai evoluir. Para gráficos com curvas mais suavizadas, é necessário intervalos de tempo menores entre as medidas, que, por sua vez, irão aumentar o custo computacional. Suponha que queremos estudar a média de densidade de partículas na cadeia; precisamos apenas obter o valor esperado de ocupação dos sítios da rede para o instante de tempo em que o sistema atinge o estado estacionário. Por fim, organizar essas informações para representá-las graficamente utilizando um mapa de calor (*heatmap*).

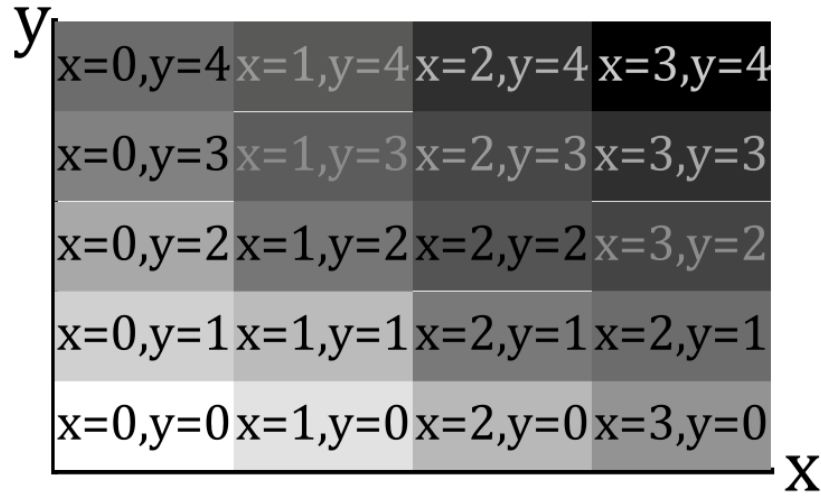


Figura 8 – Ilustração de exemplo para mapa de calor genérico.

A estratégia utilizada para montar um mapa de calor, como o da Figura 8, consiste em varreduras paramétricas, deixando um parâmetro fixo (por exemplo, x) enquanto variamos outro (por exemplo, y) no intervalo $[0, 3]$ e, em cada combinação, calcula-se o número médio de partículas na cadeia. O processo é repetido, mas agora para um novo valor fixo de x ou y , dessa forma, varre-se todo o espaço de parâmetros. Particionamos o intervalo $[0, 1]$ em $q = 40$ partes iguais, gerando q^2 combinações paramétricas. Dessa forma, temos uma rotina automatizada que executa o fluxograma descrita na Figura 6 para cada combinação dos parâmetros ($\alpha, \beta, \omega_A, \omega_D, D_R$ e D_L). Claro, onde $n - 2$ desses parâmetros serão fixos para realizar a varredura

⁶ Para o Python, a diferença entre uma tupla e uma lista é que tuplas são fixas enquanto listas são variáveis.

paramétrica) obtendo os valores esperados de ocupação e armazena-se os resultados em arquivos de texto. Por fim, um código secundário lê os dados salvos e gera os mapas de calor.

Como foi dito na Seção 3.4, com todas as dinâmicas ativas, a representação matricial do operador quasi-Hamiltoniano vai ter dimensão de 2^k , onde k é o número total de sítios da cadeia. Para uma cadeia de $k = 10$ sítios, teremos uma matriz de dimensão 1024×1024 . Temos q^2 combinações possíveis, cada uma das matrizes requer diagonalização. Dessa forma, para $q = 40$ temos de realizar 1600 operações, o que implica em uma grande carga computacional. Para viabilizar o processo, separamos a rotina de simulação dos valores esperados da rotina de geração dos elementos gráficos, reduzindo significativamente a carga computacional. Veremos esses resultados em diversos exemplos no Capítulo 4.

O cálculo das cumulantes não demanda tantos recursos computacionais pois não é necessário realizar a varredura paramétrica, partimos do primeiro fluxograma 6 e no final calculamos a evolução temporal das quantidades de interesse: média, variância, assimetria, curtose e momentos conjuntos. Além disso, foi feito um mapa de calor com todas as combinações possíveis para os momentos conjuntos. Utilizamos nessa etapa as bibliotecas `seaborn` e `pandas` do Python.

Uma biblioteca que também foi bastante importante para reduzir o custo computacional foi a `Joblib`. As funções `Parallel` e `Delayed` fazem com que o computador use todos os núcleos lógicos do processador simultaneamente, reduzindo a ociosidade da máquina e melhorando consideravelmente o tempo gasto nas execuções. O leitor interessado pode obter os códigos completos na red. [Silva 2025].

4 Resultados

Neste capítulo, implementamos a metodologia discutida na Seção 3.5 para determinar as quantidades físicas de interesse, as cumulantes (média, variância, assimetria e curtose) e momentos conjuntos do número de ocupação dos sítios da rede, densidade média de ocupação da cadeia e dinâmica de formação de paredes de domínio. Como dissemos anteriormente, a forma matricial do operador quasi-Hamiltoniano, $\hat{H}$, tem dimensão 2^k , onde k é o número de sítios na cadeia. Dessa forma, mesmo cadeias pequenas geram matrizes muito grandes. Portanto, vamos considerar cadeias com $k = 10$ sítios, estudaremos o comportamento das cadeias quando variamos parâmetros do sistema como as taxas de adsorção, dessorção e difusão.

4.1 Difusão enviesada com TASEP dominante sobre LK

A primeira situação de estudo foca em um regime no qual TASEP predomina sobre a dinâmica de Langmuir (LK), resultando em uma difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. Para simular esse cenário, as taxas foram ajustadas para $\alpha = \beta = 1; \omega_A = \omega_D = 0, 1; D_R = 1$ e $D_L = 0$. Essa configuração gera um fluxo intenso de partículas nas extremidades da cadeia, que diminui nos sítios intermediários.

4.1.1 Cumulantes e momentos conjuntos

Na Figura 9, apresentamos as quatro primeiras cumulantes para uma cadeia com $k = 10$ sítios. Lembrando que os parâmetros foram ajustados para $\alpha = \beta = 1; \omega_A = \omega_D = 0, 1; D_R = 1$ e $D_L = 0$. A média de ocupação do j -ésimo sítio da cadeia em função do tempo t é apresentada no Painel 9(a). A concentração média de partículas ocorre de maneira mais intensa no sítio mais à esquerda e vai decaindo à medida em que nos aproximamos do sítio mais à direita. Isso se deve ao fato da difusão ser totalmente enviesada para a direita e o sítio mais à direita remover as partículas do sistema. Nesse regime, os efeitos da cinética de Langmuir nos sítios intermediários são bem reduzidos, já que ω_A e ω_D são muito pequenos. Os sítios intermediários possuem uma variância ligeiramente maior em relação aos sítios extremos para o tempo final considerado, como podemos ver no Painel 9(b), o que implica que há uma maior flutuação no número de ocupação desses sítios em relação ao valor esperado para tempos suficientemente longos.

Já no Painel 9(c), apresentamos a assimetria da distribuição do número de ocupação de cada sítio. Os sítios mais à esquerda apresentam valores negativos, já os sítios centrais apresentam valores próximos de zero e os sítios mais à direita mostram valores positivos, no regime de t suficientemente grande. Por meio da análise do sinal da assimetria, podemos

afirmar que o número de ocupação dos sítios mais à esquerda tem distribuição centrada para a direita, os sítios intermediários têm distribuição quase perfeitamente simétrica e os sítios mais à direita têm distribuição centrada para a esquerda. No Painel 9(d), temos a evolução temporal da curtose para toda a cadeia. Os sítios intermediários apresentam valores mais negativos do que os sítios extremos dado um t suficientemente grande. Valores negativos de curtose implicam em distribuições mais achatadas do que a distribuição normal, os sítios extremos aproximam-se de uma distribuição normal, enquanto os intermediários apresentam curtose acentuadamente negativa, mostrando maior dispersão.

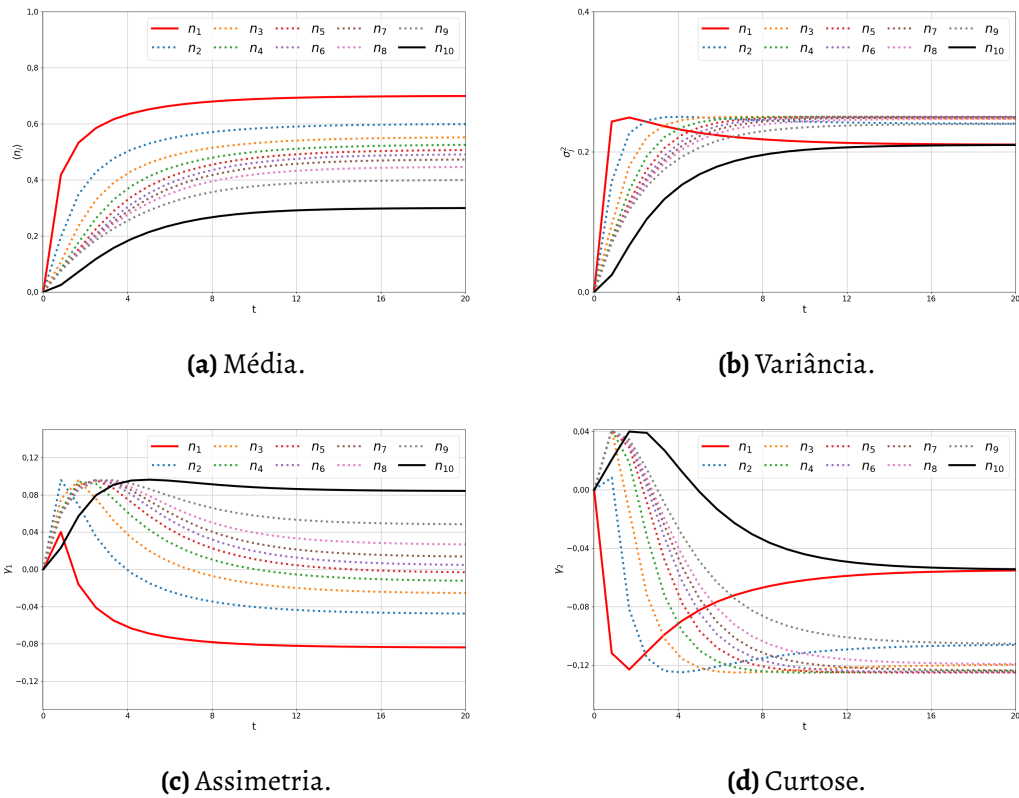


Figura 9 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , o painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2 .

A Figura 10 apresenta o comportamento dos momentos conjuntos. No contexto de ocupação da cadeia, os momentos conjuntos, como $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ são ferramentas essenciais. Eles nos permitem determinar se existe uma correlação estatística entre o preenchimento de sítios distintos (i e j), indo além de uma mera ocupação aleatória e independente. Por exemplo, se o primeiro sítio está ocupado, o segundo sítio vai ter uma probabilidade maior de estar ocupado do que o terceiro sítio? Valores mais próximos de 1 implicam que quando um sítio está ocupado, é muito provável que o outro sítio também esteja, ou seja, tendem a formar aglomerados de partículas; valores mais próximos de zero implicam que as partículas tendem a

se afastar umas das outras.

No Painei 10(a), apresentamos a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ para sítios adjacentes $j = i + 1$, além do par formado pelos sítios das extremidades $i = 1, j = 10$. Podemos observar que a intensidade vai caindo à medida que nos aproximamos do sítio mais à direita, de modo que a intensidade entre o primeiro e último sítio é maior do que entre o nono e décimo sítio. O Painei 10(b) apresenta um mapa de calor contendo todos os momentos conjuntos possíveis para essa cadeia, no instante de tempo $t = 20$, que é o suficiente para o sistema atingir um estado estacionário (como podemos ver nos demais painéis). Em um mapa de calor, as cores quentes (e.g., vermelho, laranja) representam intensidades mais elevadas, enquanto as cores frias (e.g., azul) indicam intensidades mais baixas. Aqui fica ainda mais evidente que o que de fato reduz a intensidade dos momentos conjuntos é a proximidade com o sítio mais à direita, onde partículas são removidas da cadeia, do que a distância entre pares de sítios. Apesar de que a distância entre os sítios contribui para a diminuição das correlações, sua influência é muito menos significativa do que a entrada e saída de partículas do sistema.

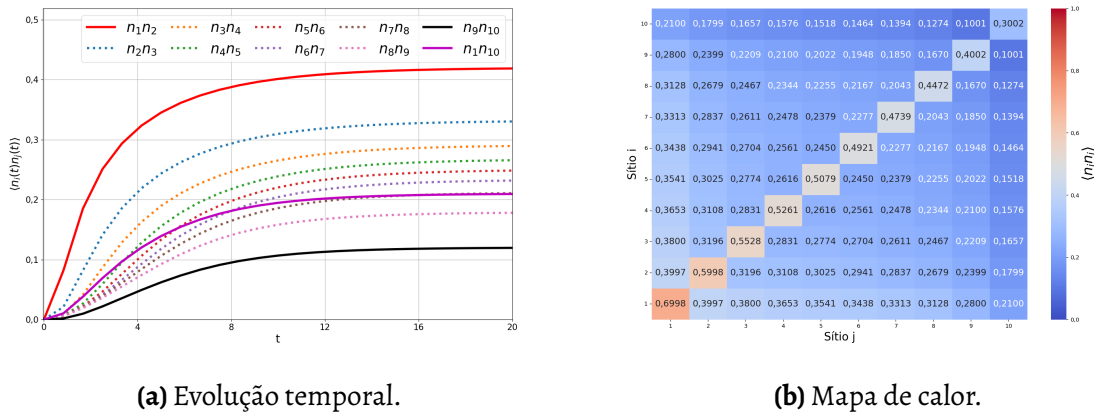
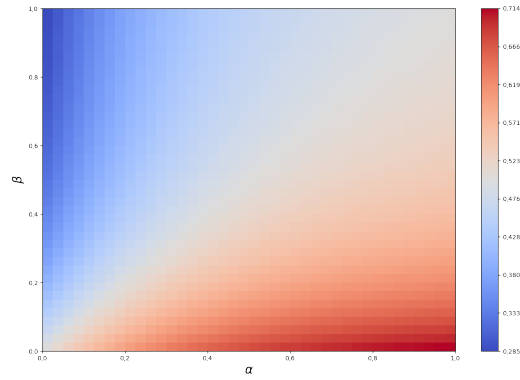


Figura 10 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painei da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painei da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 20$.

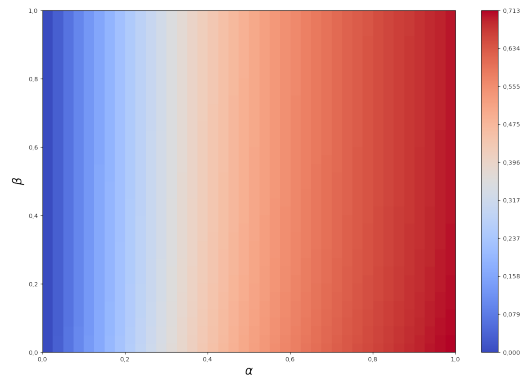
4.1.2 Densidade média de partículas na cadeia

Vamos investigar se a configuração de parâmetros com predominância do TASEP sobre a LK resulta na formação de regiões de densidade distintas ao longo da cadeia. Em particular, analisaremos o comportamento da densidade média de ocupação, tanto para a cadeia como um todo quanto para os sítios em suas extremidades. Vamos considerar $\omega_A = \omega_D = 0, 1$; $D_R = 1$; $D_L = 0$ e α e β no intervalo $[0, 1]$.

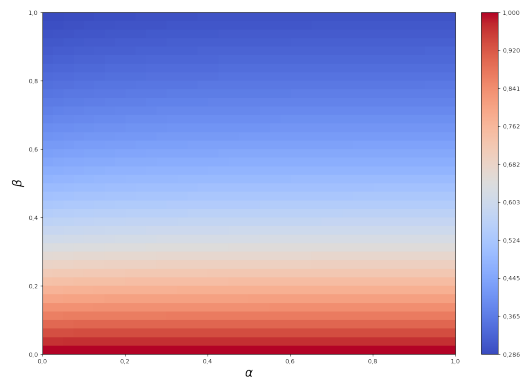
No Painei 11(a), apresentamos o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia. Pode-se observar três regiões bem distintas de alta e baixa densidade, além de uma terceira



(a) Toda a cadeia.



(b) Sítio mais à esquerda.



(c) Sítio mais à direita.

Figura 11 – Densidade média de ocupação de uma cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita a direita, para $t = 20$, em função dos parâmetros α e β . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais a direita.

região que é uma superposição dos estados de alta e baixa densidade. Esse comportamento é muito semelhante ao obtido por [Derrida *et al.* 1993] para um sistema somente com TASEP,

implicando que a presença da dinâmica da cinética de Langmuir muito fraca não altera totalmente o comportamento esperado pela literatura. O Painei 11(b) representa o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda. Para $\alpha \approx 0,3$ temos uma parede de domínio (*Domain Wall* - DW) aproximadamente vertical que separa totalmente a baixa densidade da alta densidade. No Painei 11(c), temos o mapa de calor da ocupação média do sítio mais à direita. É possível observar uma parede de domínio, mas dessa vez ela é aproximadamente horizontal horizontal para um $\beta \approx 0,3$.

Quando comparados a resultados obtidos por meio da aproximação de campo médio [Parmeggiani *et al.* 2003, Parmeggiani *et al.* 2004], temos uma grande diferença para a ocupação média do sítio mais à direita, como podemos ver na Figura 12. Como mostrado na Figura

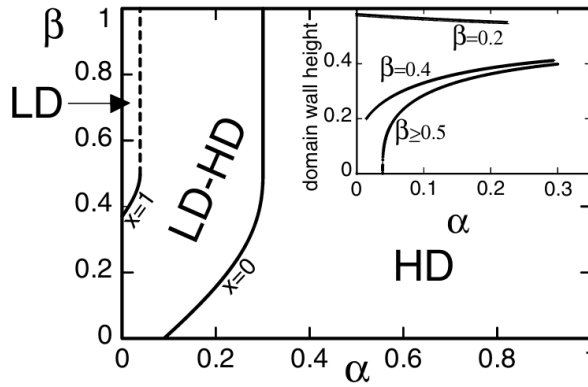


Figura 12 – Diagramas de fase obtidos pela solução exata da solução estacionária por meio da MFA no limite para $\omega_D = 0,1$ e $\omega_A = 1$. A inserção mostra a dependência da amplitude da parede domínio (*Domain Wall* - DW) para diferentes valores de α e β . Gráfico retirado da referência [Parmeggiani *et al.* 2003].

12, a parede de domínio para o sítio mais à direita é vertical e conta com uma faixa muito estreita de baixa densidade. A parede de domínio do sítio mais à esquerda é semelhante à encontrada no Painei 11(b). Os motivos para essa incompatibilidade podem ser tanto devido ao tamanho da cadeia. Nos trabalhos [Parmeggiani *et al.* 2003, Parmeggiani *et al.* 2004] foi usada uma cadeia com 10^5 sítios. Essa incompatibilidade também pode estar relacionada à metodologia, já que a aproximação do campo médio é baseada na evolução temporal da média de ocupação do j -ésimo sítio e não uma abordagem totalmente estocástica como a que fizemos nesse trabalho. Além disso, a aproximação de campo médio consiste em negligenciar as funções de correlação, de modo que os momentos são calculados apenas por: $\langle \hat{n}_j(t) \hat{n}_{j+1}(t) \rangle = \langle \hat{n}_j(t) \rangle \langle \hat{n}_{j+1}(t) \rangle$ [Parmeggiani *et al.* 2004].

4.2 Difusão sem viés com TASEP dominante sobre LK

Nesta seção, exploraremos uma variação da configuração anterior: agora, o parâmetro D_L é fixado em 1. Isso significa que a difusão das partículas pode ocorrer em ambas as direções. Sob essa nova condição, revisitaremos todas as quantidades previamente analisadas.

4.2.1 Cumulantes e momentos conjuntos

A Figura 13 mostra a evolução temporal das cumulantes do número de ocupação de todos os sítios da rede em função do tempo. Podemos ver no Painel 13(a) que o valor esperado do número de ocupação do sítio mais à esquerda agora é muito próximo de 1, enquanto que o sítio mais à direita agora está mais próximo do zero. Também é possível observar uma separação maior entre o número esperado de partículas para cada sítio, quando comparadas com o Painel 9(a). O Painel 13(b) apresenta a variância de $n_j(t)$. O comportamento da variância é similar ao estudado na seção passada, quando comparamos esse painel com o Painel 9(b), onde a variância é maior nos sítios intermediários do que nos sítios das extremidades. O terceiro cumulante, Painel 13(c), também apresenta comportamento similar ao caso estudado na seção anterior. O Painel 13(d) mostra valores positivos da curtose para os sítios das extremidades e valores negativos para os sítios centrais, para tempos suficientemente longos. A partir disso, podemos afirmar que as distribuições do número de ocupação dos sítios das extremidades tendem a ser mais pontiagudas ao redor do seu máximo, em relação aos sítios intermediários, que tendem a ser mais achatadas ao redor do seu máximo.

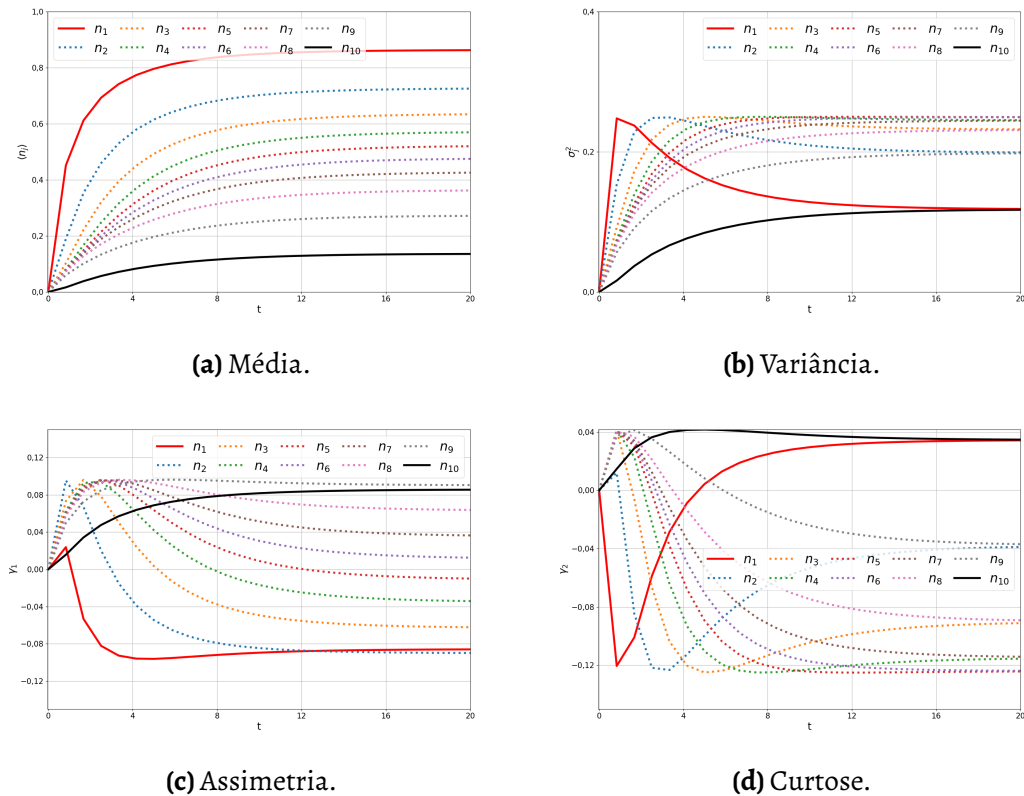


Figura 13 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK na difusão sem viés. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, painel superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2 .

Os momentos conjuntos permanecem maiores próximos à extremidade mais à esquerda

e decaem de maneira mais acentuada ao se aproximar da extremidade à direita, onde chega muito perto de ser zero, como podemos ver no Painel 14(a). O momento conjunto entre o primeiro e o último sítio é menor do que o que foi observado no Painel 10(a) na seção anterior, já que é mais provável encontrar partículas no meio da cadeia quando comparado com a situação anterior. No Painel 14(b), temos o mapa de calor com todos os momentos conjuntos entre dois sítios da cadeia.

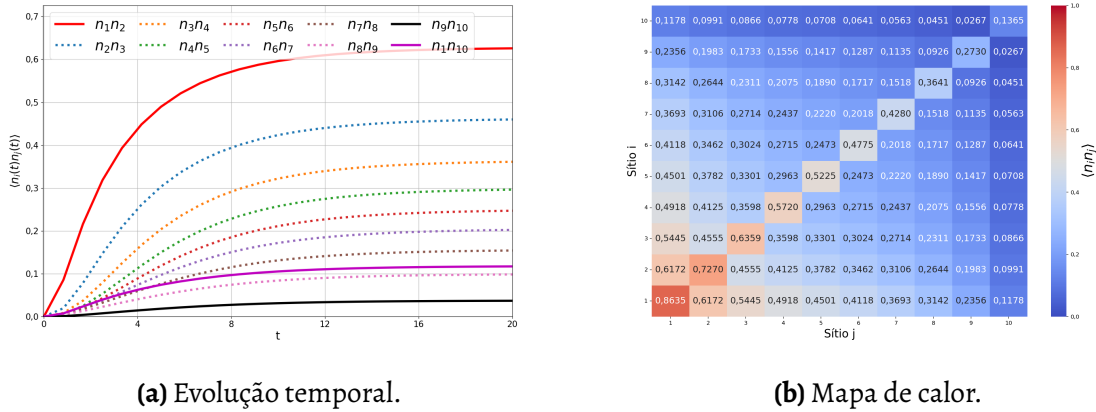
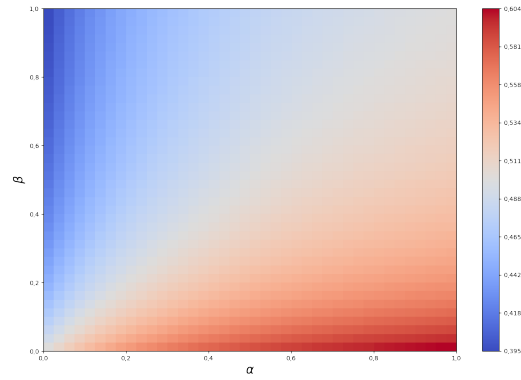


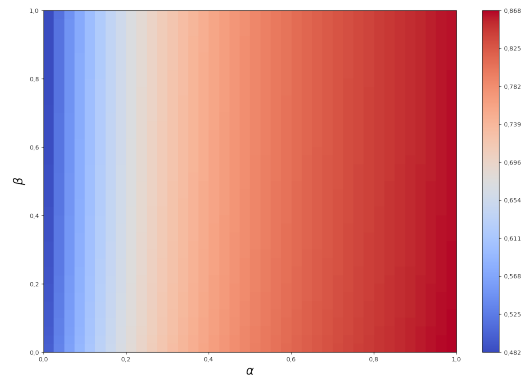
Figura 14 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK na difusão sem viés. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 20$.

4.2.2 Densidade média de partículas na cadeia

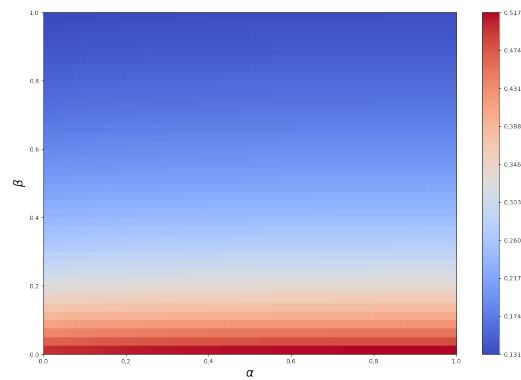
Como podemos observar na Figura 15, os padrões são semelhantes aos encontrados na seção anterior. Analisando o Painel 15(a), temos uma maior região de sobreposição de estados de alta e baixa densidade quando comparados ao Painel 11(a), se aproximando mais dos resultados obtidos em [Derrida *et al.* 1993]. Comparando ainda as figuras 15 e 11, temos que, na figura da seção atual, os Painéis 15(b) e 15(c), quando comparados à figura da seção anterior, mostram que as paredes de domínio apresentam um padrão similar, aproximadamente vertical no sítio mais à esquerda e aproximadamente horizontal no sítio mais à direita. A parede de domínio do sítio mais à esquerda começa em aproximadamente $\alpha = 0,2$ e a parede de domínio do sítio mais à direita começa em aproximadamente $\beta = 0,2$. Ou seja, um pouco menores do que os valores observados na seção anterior.



(a) Toda a cadeia.



(b) Sítio mais à esquerda



(c) Sítio mais à direita

Figura 15 – Densidade média de ocupação de uma cadeia de 10 sítios com TASEP dominante sobre LK e difusão sem viés, para $t = 20$, em função dos parâmetros α e β . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais a direita.

4.3 Difusão enviesada com apenas TASEP

Nesta seção, vamos estudar outra variação da configuração anterior: a difusão volta a ser totalmente enviesada da esquerda para a direita, e sem LK. Dessa forma, configuramos os seguintes parâmetros: $\omega_A = \omega_D = D_L = 0$; $D_R = 1$; α e β continuam variando. Essa situação é a difusão simples totalmente assimétrica em sua forma pura. Sob essas condições, revisitaremos todas as quantidades, previamente analisadas.

4.3.1 Cumulantes e momentos conjuntos

Vamos analisar a Figura 16. O Painel 16(a) mostra um comportamento muito semelhante ao obtido nas seções anteriores (4.1 e 4.2), a concentração média de partículas ocorre mais intensamente no sítio mais à esquerda e vai decaindo à medida em que nos aproximamos do sítio mais à direita. Como não existe adsorção nem dessorção de partículas no meio da cadeia, a concentração média de partículas no sítio mais à direita tende a ser muito baixa, já que esse sítio é um sorvedouro. No Painel 16(b), temos a evolução temporal da variância, similar ao comportamento observado nas seções anteriores, temos a variância menor nos sítios das extremidades do que no meio da cadeia, para um tempo suficientemente longo. O Painel 16(c), traz a evolução temporal da assimetria, que também apresenta comportamento semelhante ao observado nas seções anteriores. Analisando o sinal da assimetria para tempos suficientemente longos, pode-se concluir que os sítios mais à esquerda possuem cauda mais longa para a direita, sítios centrais possuem distribuição aproximadamente simétrica e os sítios à direita possuem cauda mais longa para a esquerda. Por fim, o Painel 16(d) traz a evolução temporal da curtose, onde todos os sítios possuem valores negativos de curtose para tempos longos. Os sítios das extremidades têm distribuições do número de ocupação mais próximas da distribuição normal, enquanto os intermediários possuem distribuições mais achatadas.

Como podemos ver na Figura 17, os momentos conjuntos também apresentam o mesmo comportamento das seções anteriores, que tendem à correlação mais intensa quando próximos do sítio mais à esquerda. Podemos observar isso mais claramente no heatmap dos momentos conjuntos.

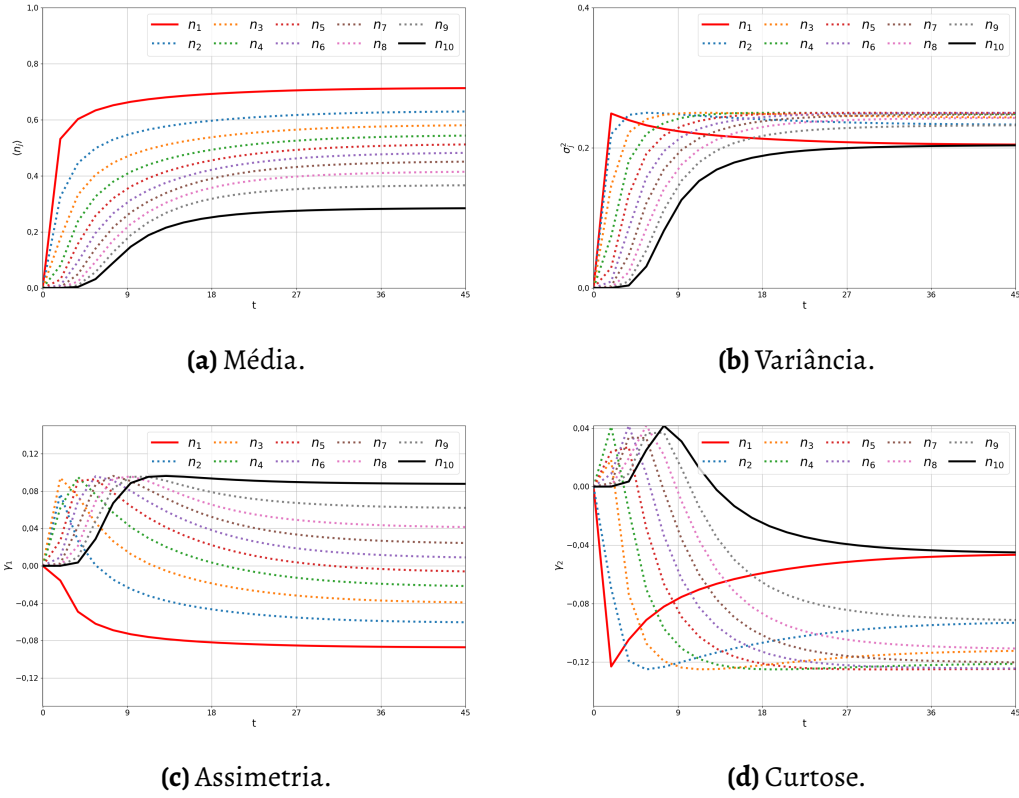


Figura 16 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com apenas TASEP e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, painel superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2 .

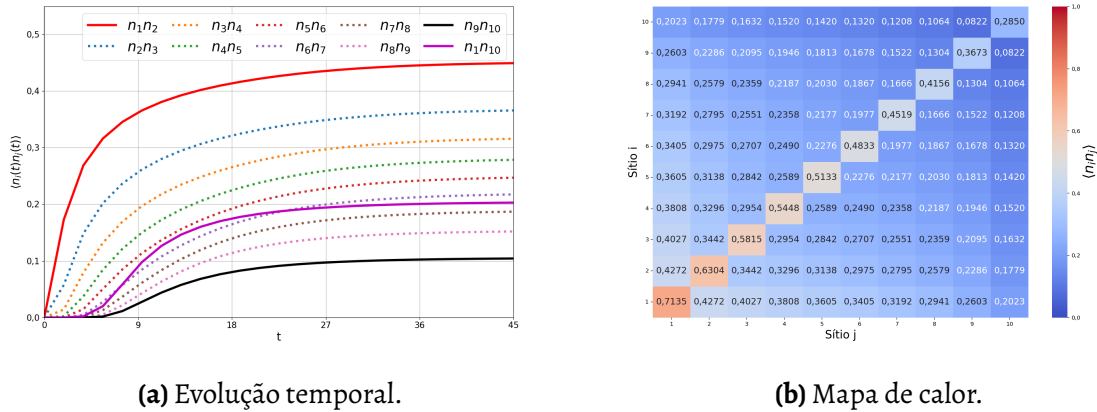
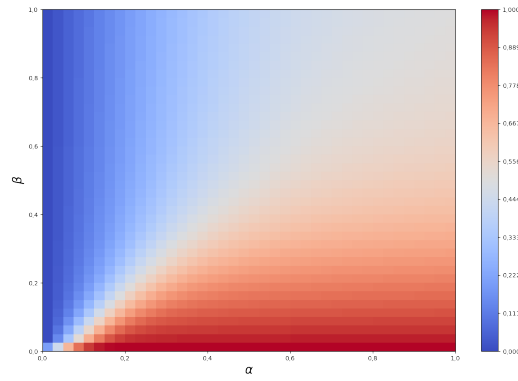


Figura 17 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com apenas TASEP e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 45$.

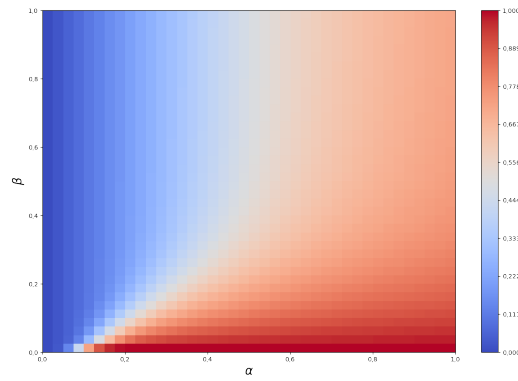
4.3.2 Densidade média de partículas na cadeia

No Painel 18(a), temos o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia. Para $\alpha < 1/2$ e $\beta > \alpha$ temos a fase de baixa densidade, se $\beta < 1/2$ e $\alpha > \beta$ temos a fase de alta densidade. Para α e β maiores que $1/2$ temos a região de sobreposição entre alta e baixa densidade de partículas. Esse comportamento foi observado anteriormente em [Derrida *et al.* 1993], de modo que os resultados obtidos neste trabalho corroboram com a literatura já estabelecida. O Painel 18(b) representa o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda. É possível observar uma parede de domínio inclinada que separa os estados de alta e baixa densidade, começa em $\alpha \approx 0,1$ e se desloca para a direita à medida que α cresce, até $\alpha \approx 0,6$. Por fim, o Painel 18(c) representa o mapa de calor da densidade média do sítio mais à direita. Aqui também temos uma parede de domínio inclinada, que começa em $\beta \approx 0,02$ e também se desloca até $\beta \approx 0,4$ à medida que β cresce.

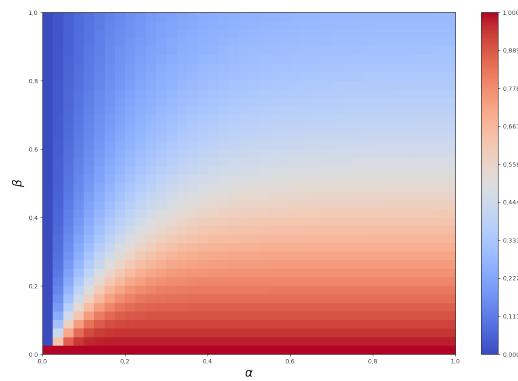
Embora o espaço de parâmetros ofereça um vasto conjunto de combinações de taxas para a investigação das propriedades do sistema, este trabalho focará em regimes específicos. Exploramos as configurações em que a dinâmica do TASEP é predominante ou exclusiva, limitando nossa análise aos casos com $\omega_A = \omega_D \in \{0, 0.1\}$, $\alpha, \beta \in [0, 1]$; $D_R = 1$ e $D_L \in \{0, 1\}$. Reconhecemos que variações de outros parâmetros (como $\omega_A \neq \omega_D$) podem ser exploradas, mas fogem ao escopo do presente estudo. Na próxima seção, analisaremos o comportamento do sistema nas situações em que a cinética de Langmuir (LK) predomina ou constitui a única dinâmica presente.



(a) Toda a cadeia.



(b) Sítio mais à esquerda.



(c) Sítio mais à direita.

Figura 18 – Densidade média de ocupação da cadeia de 10 sítios com apenas TASEP e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita, para $t = 45$, em função dos parâmetros α e β . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais a direita.

4.4 Difusão enviesada com LK dominante sobre TASEP

Nessa seção vamos analisar a situação onde a dinâmica de Langmuir é a mais relevante. Para isso, vamos fixar $\omega_A = \omega_D = 1$; $\alpha = \beta = 0, 1$; $D_R = 1$ e $D_L = 0$. Dessa forma, a dinâmica de LK vai ser dominante sobre TASEP mantendo a difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita.

4.4.1 Cumulantes e momentos conjuntos

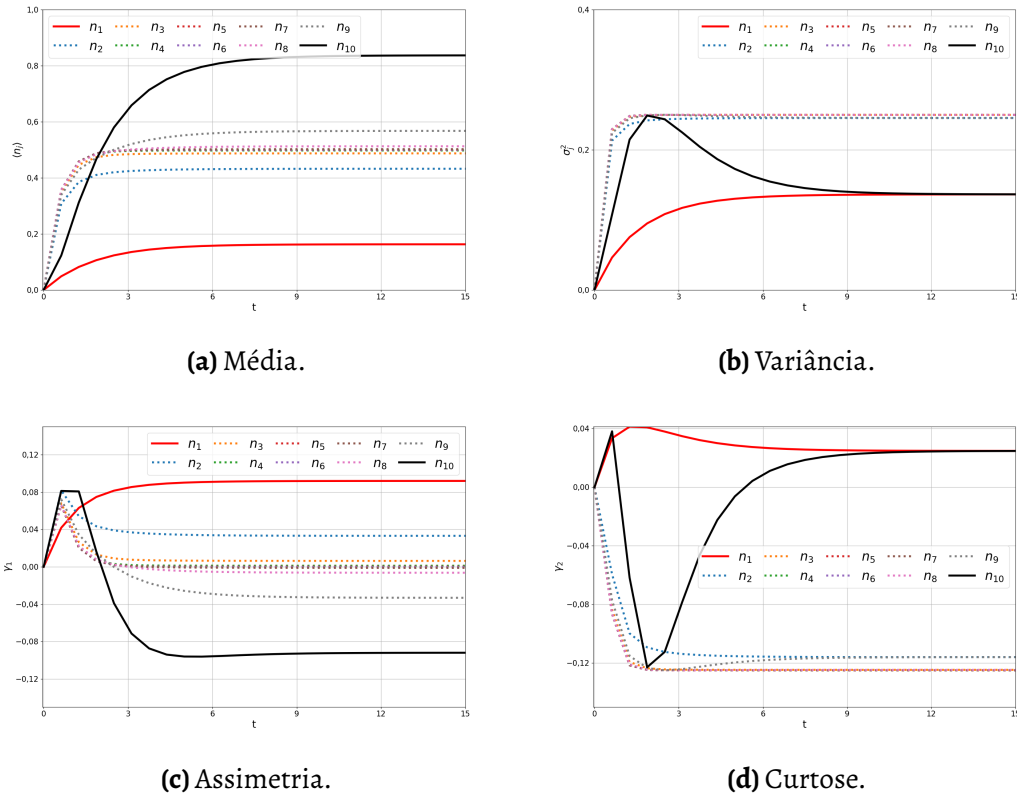


Figura 19 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, painel superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2 .

O Painel 19(a) mostra a evolução temporal da média de ocupação do j -ésimo sítio da cadeia. Temos a concentração média de partículas é maior no sítio mais à direita, fica próximo de 0,5 nos sítios intermediários e cai drasticamente para o sítio mais à esquerda. Isso ocorre pois a taxa de criação de partículas no primeiro sítio é muito baixa ($\alpha = 0,1$), um grande número de partículas sofre adsorção e dessorção nos sítios intermediários da cadeia ($\omega_A = \omega_D = 1$) e poucas saem da cadeia por meio do sítio mais à direita ($\beta = 0, 1$). Como a difusão é totalmente enviesada da esquerda para a direita ($D_R = 1$ e $D_L = 0$), a tendência é que o número médio de partículas seja maior no sítio mais à direita. Analisando o Painel 19(b), temos a evolução temporal

da variância. Aqui, a variância dos sítios extremos é ligeiramente menor que os encontrados nos sítios intermediários, que são praticamente idênticas nessa escala de tempo. Isso implica em uma maior flutuação no número de ocupação desses sítios em relação ao valor esperado, para tempos longos. O Painel 19(c) temos a representação da evolução temporal da assimetria, os sítios mais à esquerda têm valores positivos de assimetria, implicando em caudas mais longas para a direita na distribuição de ocupação; sítios centrais são aproximadamente simétricos e os sítios mais à direita têm valores negativos de assimetria, implicando em distribuição de ocupação com caudas mais longas para a esquerda. Finalmente, o Painel 19(d) traz a representação da evolução temporal da curtose do número de ocupação dos sítios na cadeia. Podemos observar que os valores para os sítios intermediários são negativos enquanto os sítios extremos são ligeiramente positivos, o que implica que a distribuição do número de ocupação dos sítios intermediários seja mais achatada ao redor do máximo, diferentemente dos sítios extremos que têm distribuições pontiagudas.

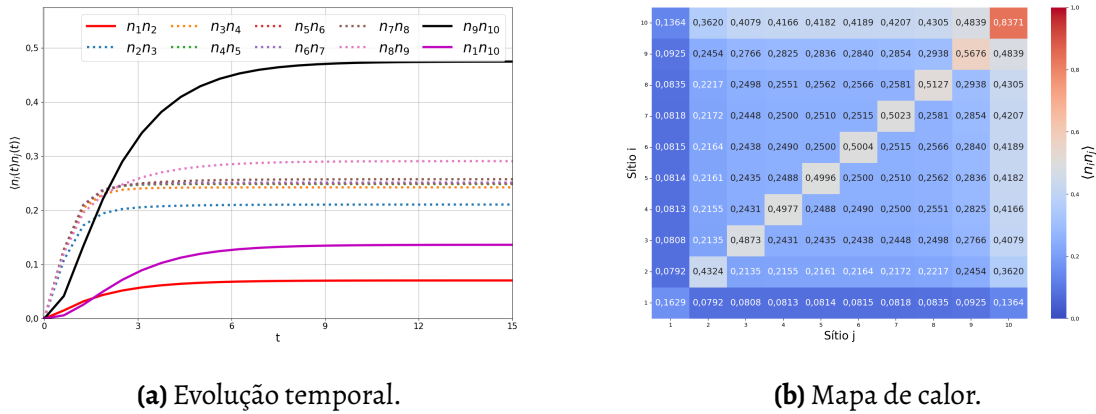
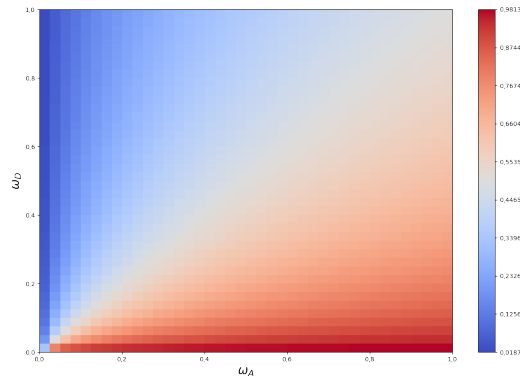


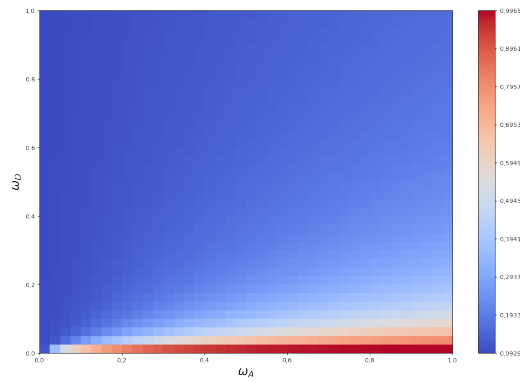
Figura 20 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 15$.

Analisando o Painel 20(a), vemos que os momentos conjuntos apresentam comportamento invertido em relação ao Painel 10(a). As partículas tendem a ficar juntas quanto mais próximas do sítio mais à direita. Observa-se um comportamento peculiar: embora o sítio mais à esquerda continue a fornecer partículas para o sistema, sua taxa de entrada ($\alpha = 0, 1$) é significativamente menor do que a taxa de difusão das partículas ($D_R = 1$) para a direita, ou do termo de dessorção (ω_D). Consequentemente, a ocupação desse sítio não se traduz em uma maior probabilidade de preenchimento dos sítios vizinhos. No mapa de calor apresentado no Painel 20(b) é possível visualizar o comportamento dos momentos conjuntos entre todos os pares de sítios da cadeia. Verifica-se que a densidade de ocupação decresce significativamente à medida que se aproxima dos sítios localizados na extremidade esquerda da cadeia.

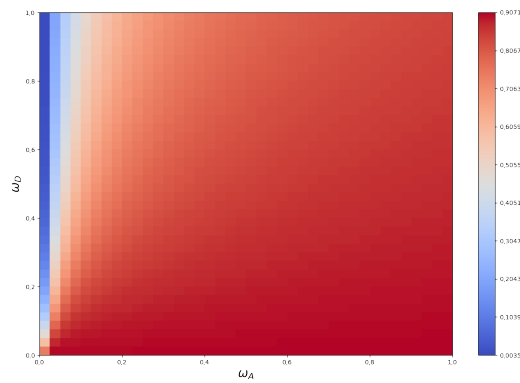
4.4.2 Densidade média de partículas na cadeia



(a) Toda a cadeia.



(b) Sítio mais à esquerda.



(c) Sítio mais à direita.

Figura 21 – Densidade média de ocupação da cadeia de 10 sítios com LK dominando sobre TASEP e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita, para $t = 10$, em função dos parâmetros ω_A e ω_D . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais a direita.

Mantendo $\alpha = \beta = 0, 1$; $D_R = 1$; $D_L = 0$ e variando ω_A e ω_D no intervalo $[0, 1]$,

obtemos o comportamento da densidade média de partículas na cadeia em função do tempo. No painel superior esquerdo da figura 21, apresentamos o comportamento da densidade média de ocupação da cadeia para um tempo $t = 40$. Podemos observar as regiões de alta e baixa densidades à medida que variamos os parâmetros ω_A e ω_D . No entanto, não é possível observar uma região no espaço de parâmetros de densidade mista, diferentemente do comportamento visto no painel superior esquerdo da figura 11. O painel superior direito da figura 21 traz o mapa de calor que representa a densidade média do sítio mais à esquerda. Podemos observar a predominância da baixa densidade e basicamente nenhuma parede de domínio aproximadamente horizontal. Já o painel inferior da figura 21 apresenta o mapa de calor que representa a densidade média do sítio mais à direita. Aqui, a situação se inverte, podemos ver a predominância do regime de alta densidade.

4.5 Difusão sem viés com LK dominante sobre TASEP

Nessa seção vamos analisar uma difusão sem viés com LK dominante sobre TASEP. O parâmetro D_L é fixado em 1. Dessa forma, a difusão de partículas pode ocorrer em ambas as direções.

4.5.1 Cumulantes e momentos conjuntos

Apresentamos na figura 22 os cumulantes do número de ocupação dos sítios das cadeias. Observa-se pelo Painel 22(a) que o número de ocupação esperado de partículas por sítios é muito próximo de 0,5 para $t = 20$. Porém, devido à difusão não ser mais enviesada, a média do número de ocupação é significativamente maior que no caso estudado na seção anterior, representado pelo Painel 19(a). A variância é observada no Painel 22(b), observa-se que a variância é praticamente a mesma para todos os sítios para $t > 10$. No Painel 22(c) apresentamos a assimetria do número de ocupação dos sítios. Percebe-se que, para $t > 10$, a assimetria do sítio mais à esquerda é negativa, enquanto que para os sítios mais à direita ela é positiva. No Painel 22(d) apresentamos a curtose que se comporta praticamente da mesma forma para todos os sítios para $t > 5$. A curtose é negativa, o que nos diz que as distribuições de número de ocupação são achatadas ao redor do máximo.

O Painel 23(a) apresenta a evolução temporal dos momentos conjuntos para os vizinhos próximos de toda a cadeia. É possível observar que as partículas tendem a formar aglomerados em sítios mais à esquerda da cadeia. Nota-se também que a intensidade dos momentos conjuntos não decai tanto quando nos aproximamos do sítio mais à direita. No Painel à direita da figura 23(b), apresentamos um mapa de calor onde é possível observar todos os momentos conjuntos da cadeia.

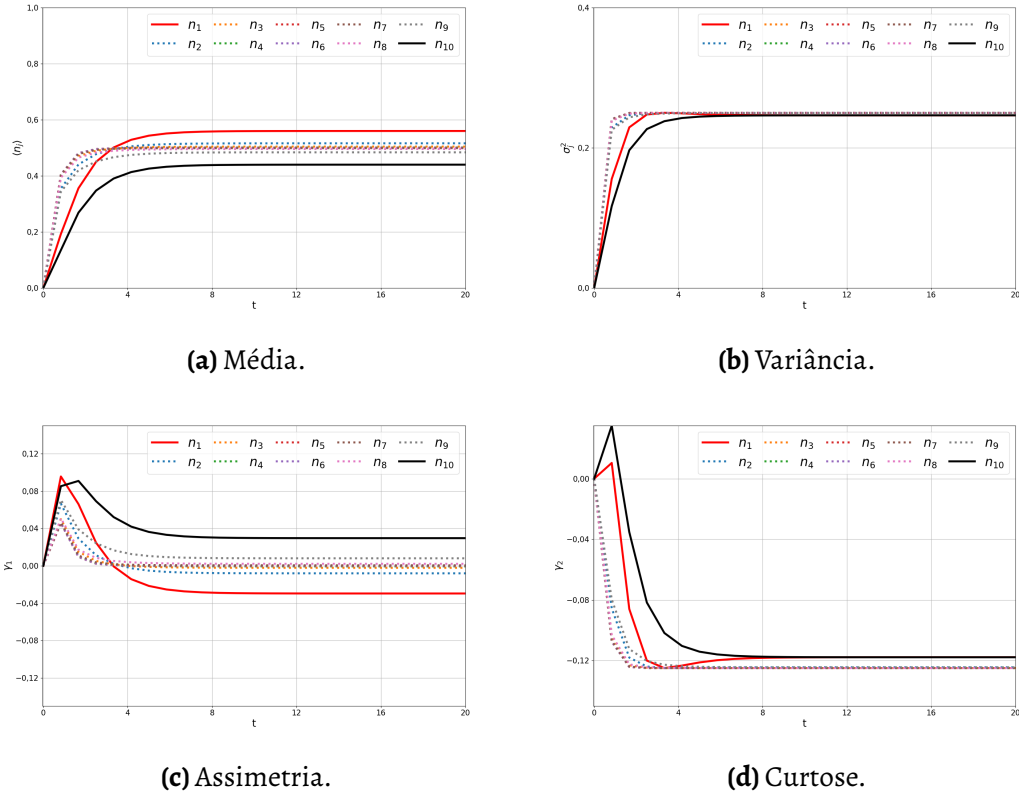


Figura 22 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão sem viés. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, painel superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2 .

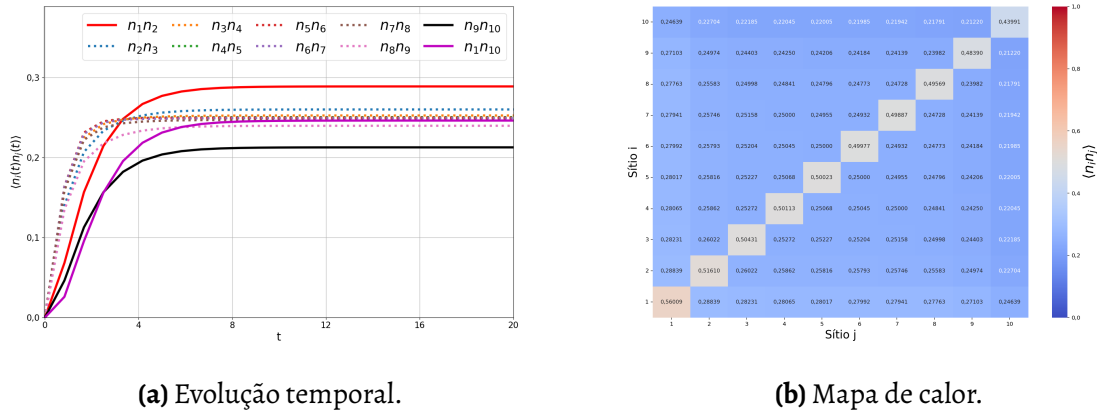
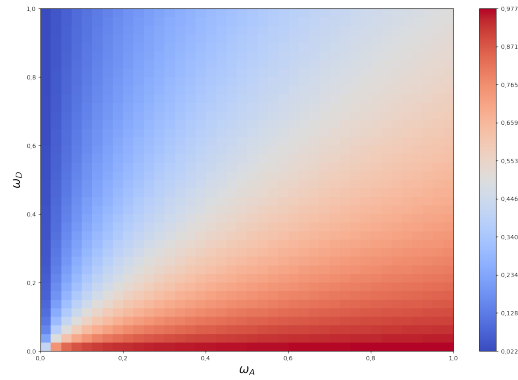


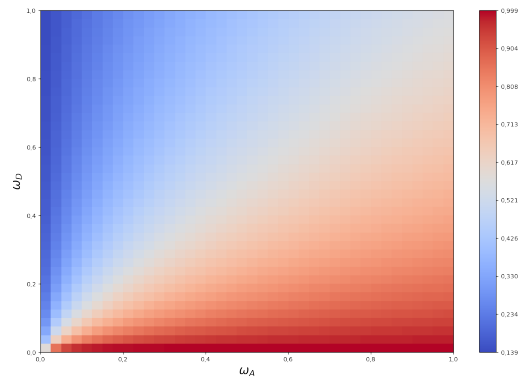
Figura 23 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão sem viés. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 20$.

4.5.2 Densidade média de partículas na cadeia

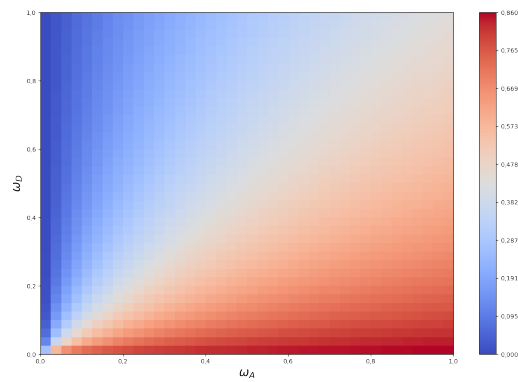
No Painel 24(a) apresentamos a densidade média de partículas na cadeia para quando a cinética de Langmuir é dominante e a difusão não tem viés. Bem como no exemplo discutido na Seção 4.4, a densidade média da cadeia pode ser separada apenas em regiões de alta e baixa densidades. A média dos números de ocupação dos sítios mais à esquerda e mais à direita são dadas pelos Painéis 24(b) e 24(c), respectivamente. Nota-se que não existem paredes de domínio, de modo que a média do número de ocupação dos sítios das extremidades é semelhante à obtida para a densidade média da cadeia.



(a) Toda a cadeia.



(b) Sítio mais à esquerda.



(c) Sítio mais à direita.

Figura 24 – Densidade média de ocupação da cadeia de 10 sítios com LK dominando sobre TASEP, e difusão sem viés, para t da ordem de 10, em função dos parâmetros ω_A e ω_D . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais a direita.

4.6 Difusão enviesada com apenas LK

Como último exemplo, consideramos que a única dinâmica presente é a cinética de Langmuir com difusão totalmente enviesada, ou seja, $\alpha = \beta = D_L = 0$ e $\omega_A = \omega_D = D_R = 1$.

4.6.1 Cumulantes e momentos conjuntos

Na figura 25, apresentamos os quatro primeiros cumulantes do número de ocupação dos sítios da cadeia em função do tempo para uma difusão enviesada e apenas LK. Observamos pelo Painel 25(a) que o sítio mais à esquerda sempre fica vazio e o mais à direita tende a ficar cheio após um tempo $t > 10$. Isso é esperado, considerando que escolhemos α , β e D_L como zero, logo, nenhuma partícula entra à cadeia por meio do primeiro sítio, as partículas também não podem difundir para ele pois a difusão é unidirecional. Dessa forma, as partículas acumulam-se no sítio mais à direita. Os sítios das extremidades têm valores nulos de variância, como podemos observar no Painel 25(b) pois, nesse regime, seus números de ocupação tendem a valores fixos para t da ordem de 5. Dessa forma, os sítios intermediários apresentaram comportamentos de assimetria e curtose semelhantes aos exibidos nas seções anteriores; podemos comparar, os painéis inferiores das figuras 21 e 24 com os da figura 25.

O sítio mais à direita tende a estar preenchido, como vimos no Painel 25(a), desta forma, é muito provável que sítios vizinhos também tenham a tendência de se preencherem. O sítio mais à esquerda não apresenta correlação com o primeiro vizinho pois sempre está vazio. Podemos ver claramente essa tendência por meio do Painel 26(a). Essa cadeia possui dois extremos, o primeiro sítio não tem correlação pois está sempre vazio, enquanto que o último sítio tem valor muito alto de correlação pois vai estar sempre ocupado. Podemos observar todos os momentos conjuntos da cadeia por meio do mapa de calor apresentado no Painel 26(b).

4.6.2 Densidade média de partículas na cadeia

Como podemos ver no Painel 27(a), a densidade média da cadeia pode ser separada apenas em regiões de alta e baixa intensidades, muito similar a Seção 4.5. No Painel 27(b), apresentamos um mapa de calor que representa a média do número de ocupação do sítio mais à esquerda. Podemos observar a presença total da baixa densidade, não existindo parede de domínio. No Painel 27(c) temos a média do número de ocupação do sítio mais à direita. Dessa vez é quase totalmente de alta densidade, também não existindo paredes de domínio.

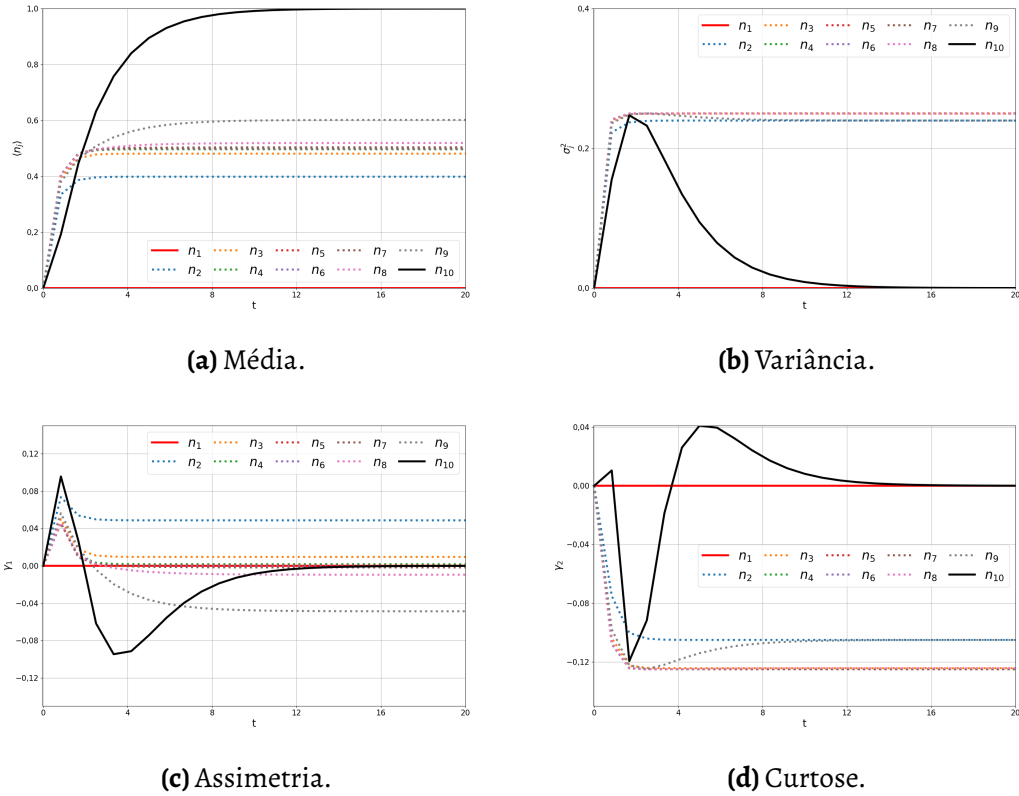


Figura 25 – Evolução temporal das quatro primeiras cumulantes para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel superior esquerdo representa a evolução temporal da média $\langle n_j(t) \rangle$, painel superior direito representa a evolução temporal da variância σ_j^2 , painel inferior esquerdo representa a evolução temporal da assimetria γ_1 e o painel inferior direito representa a curtose γ_2 .

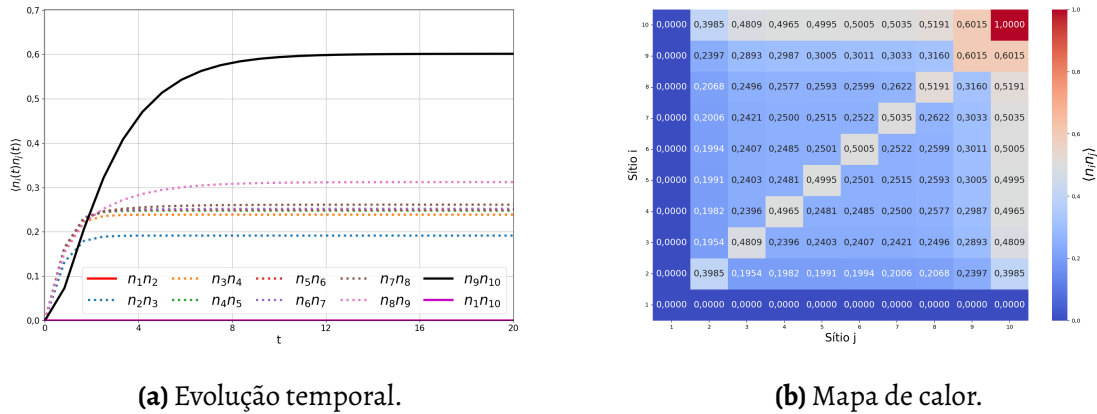
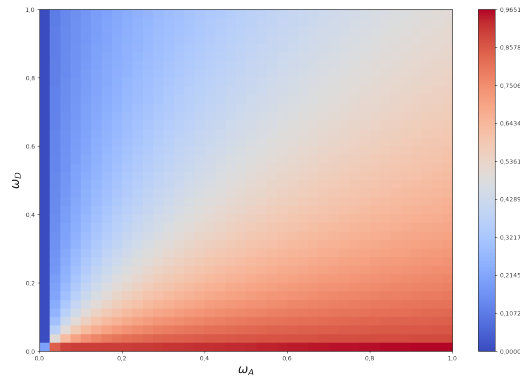
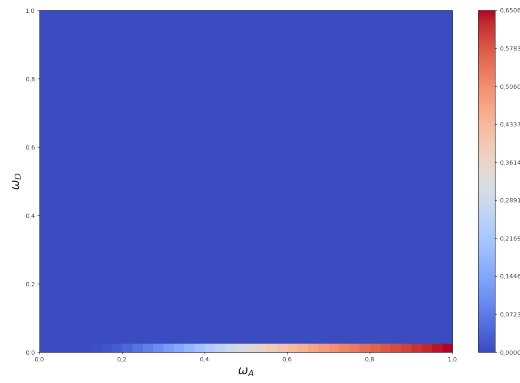


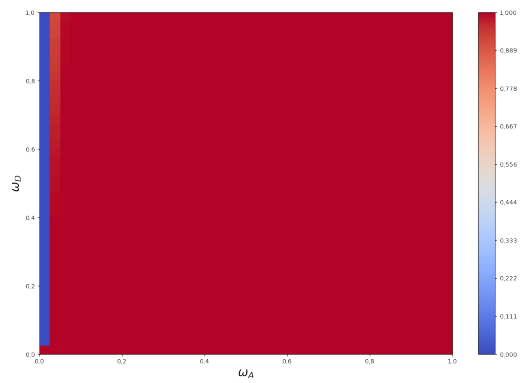
Figura 26 – Evolução temporal da intensidade dos momentos conjuntos para cadeia de 10 sítios com dinâmica de LK dominando a TASEP, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita. O painel da esquerda representa a evolução temporal de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre os sítios vizinhos e os dois sítios extremos, já o painel da direita temos o mapa de calor que representa todas as combinações possíveis de $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ entre todos os sítios da cadeia para $t = 20$.



(a) Toda a cadeia.



(b) Sítio mais à esquerda.



(c) Sítio mais à direita.

Figura 27 – Densidade média de ocupação da cadeia de 10 sítios com LK dominando sobre TASEP, e difusão totalmente enviesada da esquerda para a direita, para t da ordem de 10, em função dos parâmetros ω_A e ω_D . O painel superior da esquerda contém o mapa de calor da densidade média de toda a cadeia, o painel superior direito contém o mapa de calor da densidade média do sítio mais à esquerda e o painel inferior mostra o mapa de calor da ocupação média do sítio mais a direita.

5 Conclusão e perspectivas

Neste trabalho, estudamos o problema de difusão de partículas em uma cadeia linear na presença do processo de exclusão simples totalmente assimétrico (TASEP) e da cinética de Langmuir (LK). Iniciamos esse trabalho com uma breve revisão das principais técnicas empregadas no estudo dos fenômenos estocásticos. Iniciamos essa discussão com a equação de Langevin, demonstrando sua aplicabilidade na obtenção da distribuição de probabilidade gaussiana para a posição e/ou velocidade de uma partícula sujeita a forças aleatórias. Prosseguimos para a equação de Fokker-Planck, que emerge como uma descrição equivalente no regime contínuo de estados. Finalmente, exploramos a equação mestra, a formulação mais abrangente para descrever a evolução temporal de sistemas submetidos a processos Markovianos.

Posteriormente, mapeamos a equação mestra em uma equação do tipo de Schrödinger. Utilizando a técnica de espaço de Fock e operadores de segunda quantização desenvolvida por Doi [Doi 1976] e que tem sido amplamente utilizada para estudar problemas estocásticos [Santos *et al.* 2015, Duarte-Filho *et al.* 2020, Souza *et al.* 2022]. Obtivemos o operador quasi-hamiltoniano para a dinâmica de Langmuir e para o processo simples de exclusão de volume totalmente assimétrico por meio dessa técnica. Implementamos uma rotina em Python para calcular as quatro primeiras cumulantes, média, variância, assimetria e curtose. Também calculamos os momentos conjuntos e, por fim, a densidade média de partículas numa cadeia linear de $k = 10$ sítios.

Devido à dimensão da representação matricial do operador quasi-hamiltoniano ser definida por 2^k , onde k é o número de sítios da cadeia, as matrizes crescem muito de dimensão mesmo para cadeias pequenas. Dentro de nossas limitações técnicas, conseguimos analisar cadeias de até 10 sítios, variando os parâmetros associados às dinâmicas LK e TASEP. A nossa análise foi dividida em diferentes regimes caracterizados pela dominância de uma dinâmica sobre a outra. Por exemplo, na Seção 4.1, a difusão foi totalmente enviesada com TASEP dominando sobre a LK, já na Seção 4.4 temos a difusão totalmente enviesada, mas com LK dominando sobre TASEP. Observamos que o comportamento das cumulantes dos números de ocupação dos sítios da cadeia é significativamente impactado ao variarmos essas taxas, como podemos evidenciar através da análise de várias situações de interesse. Analisamos também os momentos conjuntos $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$, que de modo geral são mais influenciados pela entrada/saída de partículas por meio do TASEP/LK da cadeia do que pela distância entre os pares de sítios analisados.

Analisamos também a densidade média de partículas na cadeia. Para difusões apenas com TASEP, conseguimos reproduzir os resultados da literatura. No painel superior à esquerda da figura 18 obtemos o mesmo diagrama de fase que a referência [Derrida *et al.* 1993]. Porém, a combinação das dinâmicas TASEP e LK nos levou a um resultado diferente do obtido na

literatura utilizando a aproximação de campo médio [Parmeggiani *et al.* 2003, Parmeggiani *et al.* 2004]. Observamos a formação de paredes de domínio, porém a localização das mesmas não corresponde aos reportados nas referências que utilizam aproximação de campo médio. As possíveis causas podem ser a quantidade de sítios na cadeia ou a própria metodologia de aproximação de campo médio que considera apenas a evolução do número médio de ocupação dos sítios, diferente do estudo realizado nesse trabalho via equação mestra.

O processo da implementação da rotina computacional foi a parte que mais exigiu tempo para a realização desse trabalho. Atualmente temos uma rotina capaz de determinar a evolução temporal de sistemas estocásticos com TASEP e LK em cadeias lineares maiores do que as que foram estudadas aqui, porém, o custo computacional é alto. Apesar das otimizações descritas na Seção 3.5 (uso de `itertools` para geração eficiente de estados, `scipy.linalg.expm` para exponenciação e `Joblib` para paralelização dos processos), o custo computacional permanece elevado: simulações completas para 1600 combinações de parâmetros demandaram 20 horas em um sistema com processador multinúcleo (4 núcleos/8 threads a 4.2 GHz) e 16 GB de RAM.

Como perspectivas futuras, podemos tentar estudar cadeias não lineares (cadeias cíclicas ou redes), ou ainda, cadeias lineares com $k > 10$. Para isso, existem ao menos duas possibilidades:

- **Paralelização em GPU:** As GPUs da série (NVIDIA RTX [Developer 2025]) permitem acelerar operações matriciais por meio do uso dos cuda cores com o auxílio da biblioteca `Cupy` do Python, que de modo geral são centenas de vezes mais rápidos que operações feitas apenas com uso de CPU. [Nvidia 2025, Naumov e Developer 2025].
- **Computação em cluster:** Agrupando vários computadores (nós) de alto desempenho, as tarefas podem ser distribuídas por esses nós, aumentando o poderio computacional a disposição.

Referências

- BAEZ, J. C.; BIAMONTE, J. D. *Quantum Techniques in Stochastic Mechanics*. 1. ed. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2018. doi: . Citado 5 vezes nas páginas 13, 21, 24, 25 e 69.
- BLYTHE, R. A.; EVANS, M. R. Nonequilibrium steady states of matrix-product form: a solver's guide. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, v. 40, n. 46, p. R333, oct 2007. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1751-8113/40/46/R01>>. Citado na página 24.
- BRESSLOFF, P. C.; NEWBY, J. M. Stochastic models of intracellular transport. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 85, p. 135–196, 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.85.135>>. Citado na página 13.
- BROWN, R. A brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *The Philosophical Magazine.*, v. 4, n. 21, p. 161–173, 1828. doi: . Citado na página 12.
- CALLIOLI, C. A.; DOMINGUES, H. H.; COSTA, R. C. F. Álgebra linear e aplicações. In: _____. 4. ed. [S.l.]: Atual Editora, 1983. cap. 1, 2ª parte, p. 272–282. Citado na página 24.
- CARVALHO, A. M. de S. *A abordagem do espaço de Fock para pequenos sistemas estocásticos: A cinética de Michaelis-Menten com inibidores e o modelo SEAIR*. Dissertação (mestrado) — Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Julho 2023. Available at <<https://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/18245>>. Citado 5 vezes nas páginas 13, 20, 21, 23 e 24.
- CHOWDHURY, D.; SANTEN, L.; SCHADSCHNEIDER, A. Statistical physics of vehicular traffic and some related systems. *Physics Reports*, v. 329, n. 4, p. 199–329, 2000. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157399001179>>. Citado na página 13.
- COELHO, F. U.; LOURENÇO, M. L. Um curso de álgebra linear. In: _____. 2. ed. [S.l.]: edUSP, 2018. Citado na página 24.
- DERRIDA, B.; EVANS, M. R.; HAKIM, V.; PASQUIER, V. Exact solution of a 1d asymmetric exclusion model using a matrix formulation. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 26, n. 7, p. 1493, apr 1993. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/26/7/011>>. Citado 5 vezes nas páginas 32, 43, 46, 50 e 62.
- DEVELOPER, N. *CUDA GPU Compute Capability*. 2025. Disponível em: <<https://developer.nvidia.com/cuda-gpus>>. Citado na página 63.
- DOI, M. Second quantization representation for classical many-particle system. *Journal of physics A*, v. 9, n. 9, p. 1465, 1976. Citado 5 vezes nas páginas 13, 21, 22, 24 e 62.
- DOI, M. Stochastic theory of diffusion-controlled reaction. *Journal of physics A*, v. 9, n. 9, p. 1479, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 24.
- DUARTE-FILHO, G. C.; SANTOS, F. A. N.; GAFFNEY, E. A. Fock-space methods for diffusion: Capturing volume exclusion via fermionic statistics. *Phys. Rev. E*, São Cristóvão, 2020. doi: 10.1103/PhysRevE.102.052101. Citado 6 vezes nas páginas 13, 21, 28, 29, 35 e 62.

EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der physik*, v. 4, 1905. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 16.

ERGUN, R. E.; ANDERSSON, L. A.; FOWLER, S. A. T. C. M. Kinetic modelling of langmuir probes in space and application to the maven langmuir probe and waves instrument. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, v. 126, 2021. Citado na página 13.

ESSLER, F. H. L.; KRAUTH, W. Lifted tasep: A solvable paradigm for speeding up many-particle markov chains. *Phys. Rev. X*, American Physical Society, v. 14, p. 041035, Nov 2024. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.14.041035>>. Nenhuma citação no texto.

FOCK, V. Konfigurationsraum und zweite quantelung. *Z. Physik*, p. 622–647, 1932. doi: . Citado na página 13.

FOKKER, A. D. Die mittlere energie rotierender elektrischer dipole im strahlungsfeld. *Annalen der Physik*, v. 38, 1914. Citado na página 12.

GRIFFITHS, D. J. *Introduction to quantum mechanics*. 2. ed. [S.l.]: Pearson education, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

GRÜNE, L.; KRIECHERBAUER, T.; MARGALOT, M. *Random attraction in the TASEP model*. 2020. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2001.07764>>. Citado na página 13.

ISLAM, M. A.; CHOWDHURY, M. A.; MOZUMDER, M. S. I.; UDDIN, M. T. Langmuir adsorption kinetics in liquid media: Interface reaction model. *ACS Omega*, v. 6, n. 22, p. 14481–14492, 2021. PMID: 34124471. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01449>>. Citado na página 13.

KAMPEN, N. V. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. 3rd ed. ed. [S.l.]: Elsevier, 2007. (North-Holland personal library). ISBN 9780444529657; 0444529659. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 24.

KANAI, M.; NISHINARI, K.; TOKIHIRO, T. Stochastic cellular-automaton model for traffic flow. In: YACOUBI, S. E.; CHOPARD, B.; BANDINI, S. (Ed.). *Cellular Automata*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. p. 538–547. ISBN 978-3-540-40932-8. Citado na página 13.

KARDAR, M. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. doi: [10.1017/CBO9780511815898](https://doi.org/10.1017/CBO9780511815898). Citado 2 vezes nas páginas 70 e 73.

KNEBEL, J. *Application of Statistical Field Theory to Reaction-Diffusion Problems*. Dissertação (Bachelor's Thesis) — University of Cambridge, Churchill College, Cambridge, UK, April 2010. Citado 4 vezes nas páginas 13, 21, 25 e 26.

KUNIBA, P. A. Application to multispecies tasep. In: _____. *Quantum Groups in Three-Dimensional Integrability*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. p. 299–319. ISBN 978-981-19-3262-5. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-981-19-3262-5_18>. Citado na página 13.

LANGEVIN, P. Sur la théorie du mouvement brownien. *Compt. Rendus*, v. 146, 1908. Citado 3 vezes nas páginas 12, 15 e 16.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 30.

MACDONALD, C. T.; GIBBS, J. H.; PIPKIN, A. C. Kinetics of biopolymerization on nucleic acid templates. *Biopolymers*, v. 6, 1968. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 32.

MCCARTHY, C. A. The cayley-hamilton theorem. *The American Mathematical Monthly*, v. 82, 1975. Citado na página 24.

NAUMOV, M.; DEVELOPER, N. *Incomplete-LU and Cholesky Preconditioned Iterative Methods Using cuSPARSE and cuBLAS*. 2025. Disponível em: <<https://docs.nvidia.com/cuda/incomplete-lu-cholesky/index.html>>. Citado na página 63.

NORDSIECK, A.; LAMB, W.; UHLENBECK, G. On the theory of cosmic-ray showers i the furry model and the fluctuation problem. *Physica*, v. 7, n. 4, p. 344–360, 1940. ISSN 0031-8914. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031891440901021>>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 19.

NVIDIA. *CUDA Toolkit Documentation*. 2025. Disponível em: <<https://docs.nvidia.com/cuda/>>. Citado na página 63.

PANMAN, M. R.; BODIS, P.; SHAW, D. J.; BAKKER, B. H.; NEWTON, A. C.; KAY, E. R.; BROUWER, A. M.; BUMA, W. J.; LEIGH, D. A.; WOUTERSEN, S. Operation mechanism of a molecular machine revealed using time-resolved vibrational spectroscopy. *Science*, v. 328, n. 5983, p. 1255–1258, 2010. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1187967>>. Citado na página 13.

PARMEGGIANI, A.; FRANOSCH, T.; FREY, E. Phase coexistence in driven one-dimensional transport. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 90, p. 086601, Feb 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.086601>>. Citado 4 vezes nas páginas 6, 13, 44 e 63.

PARMEGGIANI, A.; FRANOSCH, T.; FREY, E. Totally asymmetric simple exclusion process with langmuir kinetics. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 70, p. 046101, 2004. doi: [10.1103/PhysRevE.70.046101](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.046101). Citado 3 vezes nas páginas 13, 44 e 63.

PATHRIA, R. K.; BEALE, P. D. *Statistical Mechanics*. 3. ed. [S.l.]: Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 13, 19 e 21.

PERRIN, J. *Les Atomes*. 1. ed. [S.l.]: Nouveau Monde, 2012. Citado na página 16.

PLANCK, M. K. E. L. Über einen satz der statischen dynamik und seine erweiterung in der quantentheorie. *sitzung der physikalish-mathematischen klasse*, 1927. Citado na página 12.

REDNER, S. *A guide to first-passage processes*. 1. ed. Cambridgeshire: Cambridge University Press, 2007. ISBN 9780521036917; 0521036917. Citado na página 12.

SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Revised edit. [S.l.]: Addison-Wesley, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

SALINAS, R. A. S. *Introdução à Física Estatística*. 4. ed. [S.l.]: Editora da univervdade de São Paulo, 2018. Citado 5 vezes nas páginas 13, 15, 19, 20 e 21.

SANTOS, F. A. N.; GADÊLHA, H.; GAFFNEY, E. A. Fock space, symbolic algebra, and analytical solutions for small stochastic systems. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 92, p. 062714, Dec 2015. doi: [10.1103/PhysRevE.92.062714](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.062714). Citado 2 vezes nas páginas 13 e 21.

- SANTOS, F. A. N.; GADÊLHA, H.; GAFFNEY, E. A. Fock space, symbolic algebra, and analytical solutions for small stochastic systems. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 92, p. 062714, Dec 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.92.062714>>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 35 e 62.
- SCHUETZ, G. Exactly solvable models for many-body systems far from equilibrium. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, v. 19, p. 1–251, 12 2001. Citado na página 24.
- SHARMA, A.; CHOWDHURY, D. Stochastic theory of protein synthesis and polysome: Ribosome profile on a single mrna transcript. *Journal of theoretical biology*, v. 289, p. 36–46, 08 2011. Citado na página 13.
- SILVA, L. D. S. *Mecânica estocástica e difusão clássica em cadeias lineares*. Monografia (TCC) — Universidade federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Junho 2023. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 26.
- SILVA, L. D. S. *TASEP and LK dynamics via Fock space technique*. 2025. Disponível em: <<https://github.com/Ldavifisico/TASEP-and-LK-dynamics-via-Fock-space-technique/tree/894952c3988e9269ecdbce432a86b6b91741019b>>. Citado na página 39.
- SJÖGREN, L. *Lecture Notes in Stochastic Process*. 2010. <https://gu-statphys.org/media/mydocs/LennartSjogren/kap7.pdf>. Data de acesso: 12 de novembro de 2024. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 18.
- SJÖGREN, L. *Lecture Notes in Stochastic Process*. 2010. <https://gu-statphys.org/media/mydocs/LennartSjogren/kap3.pdf>. Data de acesso: 12 de novembro de 2024. Citado na página 70.
- SMALL, C. G. *Expansions and Asymptotics for statistics*. 1. ed. [S.l.]: CRC press, 2010. Citado na página 70.
- SMOLUCHOWSKI, M. Essai d'une théorie cinétique du mouvement brownien et des milieux troublés. *Acad. Litterarum Cracoviensis*, 1906. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 16.
- SOUZA, D. B. de; ARAÚJO, H. A.; DUARTE-FILHO, G. C.; GAFFNEY, E. A.; SANTOS, F. A. N.; RAPOSO, E. P. Fock-space approach to stochastic susceptible-infected-recovered models. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 106, p. 014136, Jul 2022. doi: 10.1103/PhysRevE.106.014136. Citado 3 vezes nas páginas 13, 21 e 62.
- SPITZER, F. L. Interaction of markov processes. *Advances in Mathematics*, v. 5, n. 2, p. 246–290, 1970. ISSN 0001-8708. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001870870900344>>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 32.
- TAYLOR, H. M.; KARLIN, S. *An introduction to stochastic modeling*. 3. ed. [S.l.]: Academic Press, 1998. Citado na página 12.
- TORAL, R.; COLET, P. *Stochastic Numerical Methods - An introduction for Students and Scientists*. 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 75.
- TäUBER, U. C. *Critical Dynamics: A Field Theory Approach to Equilibrium and Non-Equilibrium Scaling Behavior*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2014. Citado na página 24.
- VOLLMAYR-LEE, B. P.; TäUBER, U. C.; HOWARD, M. Applications of field-theoretic renormalization group methods to reaction-diffusion problems. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, Gen. 12, March 2018. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 21.

Apêndices

APÊNDICE A – Método alternativo para obtenção da quase-Hamiltoniana

Na referência [BAEZ; BIAMONTE](#), foi desenvolvido um método muito simples para obter o operador quasi-hamiltoniano para processos estocásticos clássicos. Considere a figura 28.



Figura 28 – Evento aleatório

Temos K "coisas" que entram no evento e J "coisas" que saem desse evento. Dessa forma, o operador quasi-Hamiltoniano pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \hat{a}^{\dagger j} \hat{a}^k - \hat{n}^k, \quad (\text{A.1})$$

onde $\hat{n}^k$ é a potência decrescente de k -ésima ordem para $\hat{n}$, e é escrita na forma [[Baez e Biamonte 2018](#)]:

$$\hat{n}^k = \hat{n}(\hat{n} - 1) \dots (\hat{n} - k + 1). \quad (\text{A.2})$$

Vamos repetir o exemplo da seção 3.1.1 por meio dessa metodologia. Lembramos que esse exemplo é uma difusão simples de partículas que saltam do sítio 1 para o sítio 2 com uma taxa de difusão fixa D . O evento, nesse caso, é a troca de partículas entre o primeiro e o segundo sítio. Uma partícula do sítio 1 entra, e sai uma partícula do sítio 2, ou seja, $j_1 = 0; j_2 = 1; k_1 = 1$ e $k_2 = 0$. Dessa forma, temos:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{a}_2^{\dagger 1} \hat{a}_2^0 \hat{a}_1^{\dagger 0} \hat{a}_1^1 - \hat{n}_2^0 \hat{n}_1^1, \\ \hat{H} &= \hat{a}_2^{\dagger} \hat{a}_1 - \hat{a}_1^{\dagger} \hat{a}_1, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

que é o mesmo resultado obtido anteriormente.

APÊNDICE B – Expansão de cumulantes

Vamos fazer o processo de dedução das cumulantes que foram utilizados nesse trabalho. Os momentos de distribuição podem ser obtidos por meio da expansão de $\tilde{p}(k)$ em potências de k [Kardar 2007, Small 2010, Sjögren 2010]:

$$\tilde{p}(k) = \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} x^n \right\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle, \quad (\text{B.1})$$

os momentos de distribuição ao redor de um ponto x_0 qualquer podem ser gerados por meio da expansão:

$$e^{ikx_0} \tilde{p}(k) = \langle e^{-ik(x-x_0)} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle (x-x_0)^n \rangle. \quad (\text{B.2})$$

A função geradora das cumulantes é a logaritma das funções características. A expansão gera as cumulantes da distribuição definidas por:

$$\ln \tilde{p}(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c, \quad (\text{B.3})$$

o processo para relacionar as cumulantes com os momentos não é necessariamente difícil, porém um pouco trabalhoso. Começaremos expandindo o lado esquerdo da equação B.3:

$$\ln \tilde{p}(k) = \ln \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \right] = \ln \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \right], \quad (\text{B.4})$$

lembrando que:

$$\ln(1 + \epsilon) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\epsilon^n}{n}$$

podemos substituir em B.4:

$$\begin{aligned} \ln \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \right] &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \right]^j \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j} \left[(-ik) \langle x \rangle + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} + \dots \right]^j. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Agora tudo isso volta para o lado esquerdo da equação B.3, também iremos expandir o lado direito:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j} \left[(-ik) \langle x \rangle + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} + \dots \right]^j &= \\ (-ik) \langle x \rangle_c + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle_c}{2!} + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle_c}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle_c}{4!} + \dots, \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

buscando apenas até a terceira cumulante, vamos fazer $j = 4$ e truncar a série interna para $n = 4$:

$$\begin{aligned}
& \left((-ik) \langle x \rangle + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) \\
& - \frac{1}{2} \left((-ik) \langle x \rangle + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 \\
& + \frac{1}{3} \left((-ik) \langle x \rangle + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^3 \\
& + \frac{1}{4} \left((-ik) \langle x \rangle + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^4 = (-ik) \langle x \rangle + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \\
& \quad + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!}
\end{aligned} \tag{B.7}$$

expandindo os expoentes:

$$\begin{aligned}
& (-ik) \langle x \rangle + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} - \frac{1}{2} (((-ik) \langle x \rangle)^2 \\
& + 2 ((-ik) \langle x \rangle) \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) + 2 ((-ik) \langle x \rangle) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) + 2 ((-ik) \langle x \rangle) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) \\
& + \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^2 + 2 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) + 2 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) \\
& + \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^2 + 2 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) + \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 \\
& + \frac{1}{3} (((-ik) \langle x \rangle)^3 + 3 ((-ik) \langle x \rangle)^2 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) + 3 ((-ik) \langle x \rangle)^2 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \\
& + 3 ((-ik) \langle x \rangle)^2 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) + 3 ((-ik) \langle x \rangle) \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^2 \\
& + 6 ((-ik) \langle x \rangle) \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) + 6 ((-ik) \langle x \rangle) \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) \\
& + 3 ((-ik) \langle x \rangle) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^2 + 6 ((-ik) \langle x \rangle) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) \\
& + 3 ((-ik) \langle x \rangle) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 + \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^3 + 3 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^2 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \\
& + 3 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^2 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) + 3 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^2 \\
& + 6 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) + 3 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 \\
& + \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^3 + 3 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^2 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) + 3 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 \\
& + \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^3 - \frac{1}{4} (((-ik) \langle x \rangle)^4 + 4 ((-ik) \langle x \rangle)^3 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \\
& + \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +4((-ik)\langle x \rangle)^3 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) + 4((-ik)\langle x \rangle)^3 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) + 6((-ik)\langle x \rangle)^2 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^2 \\
& +12((-ik)\langle x \rangle)^2 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) + 12((-ik)\langle x \rangle)^2 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) \\
& +6((-ik)\langle x \rangle)^2 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^2 + 12((-ik)\langle x \rangle)^2 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) \\
& +6((-ik)\langle x \rangle)^2 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 + 4((-ik)\langle x \rangle) \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^3 \\
& +12((-ik)\langle x \rangle) \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^2 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) + 12((-ik)\langle x \rangle) \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^2 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) \\
& +12((-ik)\langle x \rangle) \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^2 \\
& +24((-ik)\langle x \rangle) \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) \\
& +12((-ik)\langle x \rangle) \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 + 4((-ik)\langle x \rangle) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^3 \\
& +12((-ik)\langle x \rangle) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^2 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) + 12((-ik)\langle x \rangle) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 \\
& +4((-ik)\langle x \rangle) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^3 + \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^4 + 4 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^3 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \\
& +4 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^3 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) + 6 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^2 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^2 \\
& +12 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^2 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) + 6 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right)^2 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 \\
& +4 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^3 + 12 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^2 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) \\
& +12 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 + 4 \left((-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^3 \\
& + \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^4 + 4 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^3 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right) + 6 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right)^2 \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^2 \\
& +4 \left((-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle}{3!} \right) \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^3 + \left((-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} \right)^4 \\
& = (-ik)\langle x \rangle_c + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle_c}{2!} + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle_c}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle_c}{4!}.
\end{aligned}$$

Apesar da visualização ser complicada, é possível agrupar os termos levando em conta apenas a potência de $(-ik)$, os termos de ordem superior serão descartados. Portanto, trocando os lados

da equação anterior, temos:

$$\begin{aligned}
 & (-ik) \langle x \rangle_c + (-ik)^2 \frac{\langle x^2 \rangle_c}{2!} + (-ik)^3 \frac{\langle x^3 \rangle_c}{3!} + (-ik)^4 \frac{\langle x^4 \rangle_c}{4!} = \\
 & (-ik) \langle x \rangle + \frac{(-ik)^2}{2!} (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) + \frac{(-ik)^3}{3!} (\langle x^3 \rangle - 3 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2 \langle x \rangle^3) + \\
 & \frac{(-ik)^4}{4!} (\langle x^4 \rangle - 4 \langle x^3 \rangle \langle x \rangle - 3 \langle x^2 \rangle^2 + 12 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 - 6 \langle x \rangle^4). \tag{B.8}
 \end{aligned}$$

Finalmente temos a equivalência entre as primeiras quatro cumulantes e os quatro primeiros momentos:

$$\langle x \rangle_c = \langle x \rangle, \tag{B.9a}$$

$$\langle x^2 \rangle_c = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) = \sigma^2, \tag{B.9b}$$

$$\langle x^3 \rangle_c = (\langle x^3 \rangle - 3 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2 \langle x \rangle^3) = \gamma_1, \tag{B.9c}$$

$$\langle x^4 \rangle_c = (\langle x^4 \rangle - 4 \langle x^3 \rangle \langle x \rangle - 3 \langle x^2 \rangle^2 + 12 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 - 6 \langle x \rangle^4) = \gamma_2. \tag{B.9d}$$

Para uma distribuição de várias variáveis temos que a função característica dos momentos conjuntos é dada pela transformada de Fourier N -dimensional da função de distribuição de probabilidade conjunta [Kardar 2007],

$$\tilde{p}(k) = \left\langle \exp \left(\sum_{j=1}^N k_j x_j \right) \right\rangle. \tag{B.10}$$

Os momentos conjuntos e cumulantes conjuntos são gerados por $\tilde{p}(k)$ e $\ln \tilde{p}(k)$, respectivamente,

$$\begin{aligned}
 \langle x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_N^{n_N} \rangle &= \left(\frac{\partial}{\partial(-ik_1)} \right)^{n_1} \left(\frac{\partial}{\partial(-ik_2)} \right)^{n_2} \dots \left(\frac{\partial}{\partial(-ik_N)} \right)^{n_N} \tilde{p}(k=0), \\
 \langle x_1^{n_1} * x_2^{n_2} * \dots x_N^{n_N} \rangle_c &= \left(\frac{\partial}{\partial(-ik_1)} \right)^{n_1} \left(\frac{\partial}{\partial(-ik_2)} \right)^{n_2} \dots \left(\frac{\partial}{\partial(-ik_N)} \right)^{n_N} \ln \tilde{p}(k=0). \tag{B.11}
 \end{aligned}$$

Dessa forma, podemos obter:

$$\langle x_i x_j \rangle = \langle x_i \rangle_c \langle x_j \rangle_c + \langle x_i x_j \rangle_c. \tag{B.12}$$

APÊNDICE C – Obtenção dos valores esperados de partículas partindo da equação mestra

Como foi citado na nota de rodapé da seção 3.4. Podemos chegar em uma forma alternativa para o estudo dos valores esperados das partículas nos sítios. Vamos partir das equações mestras presentes no capítulo 3.

Para a difusão simples, partimos da equação mestra que gerou 3.17:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(n_j, n_{j+1}, t) = & \sum_{j=1}^{k-1} D_{j \rightarrow j+1} (\hat{n}_j + 1) P(n'_j + 1, \hat{n}_{j+1} - 1, t) \\ & + \sum_{j=1}^{k-1} D_{j+1 \rightarrow j} (\hat{n}_{j+1} + 1) P(n_j - 1, n_{j+1} + 1, t) \\ & - \sum_{j=1}^{k-1} (D_{j \rightarrow j+1} \hat{n}_j + D_{j+1 \rightarrow j} \hat{n}_{j+1}) P(n_j, n_{j+1}, t) \\ & - \gamma (D_{j \rightarrow j+1} + D_{j+1 \rightarrow j}) \hat{n}_j \hat{n}_{j+1} P(n_j, n_{j+1}, t), \end{aligned}$$

podemos fazer,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n_j} \hat{n}_j P(n_j, n_{j+1}, t) = & \sum_j \sum_{n_j} D_{j \rightarrow j+1} \hat{n}_j (\hat{n}_j + 1) P(n_j + 1, \hat{n}_{j+1} - 1, t) \\ & + \sum_j \sum_{n_j} D_{j+1 \rightarrow j} \hat{n}_j (\hat{n}_{j+1} + 1) P(n_j - 1, n_{j+1} + 1, t) \\ & - \sum_j \sum_{n_j} \hat{n}_j (D_{j \rightarrow j+1} \hat{n}_j + D_{j+1 \rightarrow j} \hat{n}_{j+1}) P(n_j, n_{j+1}, t) \\ & + \sum_{n_j} \gamma (D_{j \rightarrow j+1} + D_{j+1 \rightarrow j}) (\hat{n}_j)^2 \hat{n}_{j+1} P(n_j, n_{j+1}, t), \end{aligned}$$

fazendo algumas substituições:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n_j} \hat{n}_j P(n_j, n_{j+1}, t) = & \sum_j \sum_{n_j} D_{j \rightarrow j+1} (\hat{n}_j - 1) \hat{n}_j P(n_j, \hat{n}_{j+1}, t) \\ & + \sum_j \sum_{n_j} D_{j+1 \rightarrow j} (\hat{n}_j + 1) \hat{n}_{j+1} P(n_j, n_{j+1}, t) \\ & - \sum_j \sum_{n_j} \hat{n}_j (D_{j \rightarrow j+1} \hat{n}_j + D_{j+1 \rightarrow j} \hat{n}_{j+1}) P(n_j, n_{j+1}, t) \\ & + \sum_{n_j} \gamma (D_{j \rightarrow j+1} + D_{j+1 \rightarrow j}) (\hat{n}_j)^2 \hat{n}_{j+1} P(n_j, n_{j+1}, t), \end{aligned}$$

cortando os termos opostos, temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n_j} \hat{n}_j P(n_j, n_{j+1}, t) &= \sum_j \sum_{n_j} (D_{j+1 \rightarrow j} \hat{n}_{j+1} - D_{j \rightarrow j+1} \hat{n}_j) P(n_j, n_{j+1}, t) \\ &+ \gamma \sum_j \sum_{n_j} (D_{j \rightarrow j+1} + D_{j+1 \rightarrow j}) (\hat{n}_j)^2 \hat{n}_{j+1} P(n_j, n_{j+1}, t). \end{aligned}$$

Utilizando a notação $D_{j \rightarrow j+1} = D_R$, $D_{j+1 \rightarrow j} = D_L$ e fazendo $\gamma = 1$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle n_j(t) \rangle &= \sum_j \sum_{n_j} (D_L \hat{n}_{j+1} - D_R \hat{n}_j) P(n_j, n_{j+1}, t) \\ &+ \sum_j \sum_{n_j} (D_R + D_L) (\hat{n}_j)^2 \hat{n}_{j+1} P(n_j, n_{j+1}, t) \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle n_j(t) \rangle &= \sum_j D_L \langle \hat{n}_{j+1} \rangle - \sum_j D_R \langle \hat{n}_j \rangle \\ &+ \sum_j \sum_{n_j} (D_R + D_L) (\hat{n}_j)^2 \hat{n}_{j+1} P(n_j, n_{j+1}, t). \end{aligned} \tag{C.1a}$$

Que é a expressão para o número esperado de partículas levando em consideração apenas a difusão com exclusão de volume. Vamos realizar o mesmo tratamento nas demais dinâmicas, partindo da equação mestra para dessorção de partículas 3.18:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(n_j, t) &= \omega_D \sum_{j=1}^k (n_j + 1) P(n_j + 1, t) - \omega_D \sum_{j=1}^k n_j P(n_j, t), \\ \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n_j} \hat{n}_j P(n_j, t) &= \omega_D \sum_{n_j} \sum_j \hat{n}_j (n_j + 1) P(n_j + 1, t) - \omega_D \sum_{n_j} \sum_j (\hat{n}_j)^2 P(n_j, t), \\ &= \omega_D \sum_{n_j} \sum_j (\hat{n}_j - 1) \hat{n}_j P(n_j, t) - \omega_D \sum_{n_j} \sum_j (\hat{n}_j)^2 P(n_j, t), \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle n_j(t) \rangle &= -\omega_D \sum_j \langle n_j(t) \rangle. \end{aligned} \tag{C.2}$$

A dessorção de partículas da cadeia pode ser pensada como a "morte" de uma espécie, enquanto que o processo de adsorção de partículas pode ser pensado como "nascimento" de partículas, a equação mestra que descreve esse tipo de processo é [Toral e Colet 2014]:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(n_j, t) = \omega_a \sum_{j=1}^k (\hat{n}_j - 1) P(n_j - 1, t) - \omega_a \sum_{j=1}^k \hat{n}_j P(n_j, t),$$

seguindo o mesmo procedimento das demais:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n_j} \hat{n}_j P(n_j, t) &= \omega_A \sum_{n_j} \sum_j \hat{n}_j (\hat{n}_j - 1) P(n - 1, t) - \omega_A \sum_{n_j} \sum_j (\hat{n}_j)^2 P(n, t) \\ &= \omega_A \sum_{n_j} \sum_j (\hat{n}_j + 1) \hat{n}_j P(n, t) - \omega_A \sum_{n_j} \sum_j (\hat{n}_j)^2 P(n, t) \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle n_j(t) \rangle &= \omega_A \sum_j \langle \hat{n}_j(t) \rangle. \end{aligned}$$

Mas claro, esse desenvolvimento não impõe limites para a quantidade de espécies que podem nascer, no nosso caso, quantidade de partículas que podem entrar no mesmo sítio. Vamos prosseguir subtraindo uma probabilidade para representar a ocupação do sítio:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \langle n_j(t) \rangle &= \omega_A \sum_j \langle \hat{n}_j(t) \rangle - \omega_A, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle n_j(t) \rangle &= -\omega_A \sum_j (1 - \langle \hat{n}_j(t) \rangle).\end{aligned}\tag{C.3}$$

Dessa forma, a equação final para a média de partículas no bulk é:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle n_j(t) \rangle &= \sum_{j=2}^{k-2} D_L \langle \hat{n}_{j+1} \rangle - \sum_{j=2}^{k-2} D_R \langle \hat{n}_j \rangle + \sum_{j=2}^{k-2} \sum_{n_j} (D_R + D_L) (\hat{n}_j) \hat{n}_{j+1} P(n_j, n_{j+1}, t) \\ &\quad - \omega_D \sum_{j=2}^{k-1} \langle n_j(t) \rangle - \omega_A \sum_{j=2}^{k-1} (1 - \langle \hat{n}_j(t) \rangle),\end{aligned}\tag{C.4}$$

enquanto que nas fronteiras:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle n_j(t) \rangle &= -\alpha (1 - \langle n_j(t) \rangle), \\ \frac{d}{dt} \langle n_j(t) \rangle &= -\beta \langle n_k(t) \rangle.\end{aligned}\tag{C.5}$$