

# Correlações de longo alcance e estruturas de não-equilíbrio \*

Christian Van den Broeck <sup>a</sup>

Nos dois textos precedentes foi já sublinhada a importância do não-equilíbrio como origem de comportamentos novos da matéria. Um dos aspectos mais fascinantes que é posto em evidência nas experiências com relógios químicos já referidos é o aparecimento da comunicação a grande distância.

É este o fenómeno que nos propomos estudar, colocando-nos para tanto numa perspectiva ligeiramente diferente, e de certa forma complementar, da de G. Nicolis: adoptamos aqui um ponto de vista mais molecular, que nos dará uma descrição, esperamos mais concreta, destes fenómenos novos de coerência e de comunicação a longa distância que parecem tão extraordinários na perspectiva da física clássica do equilíbrio. Sabemos hoje que esta propriedade existe numa larga gama de situações tais como o laser, os relógios químicos, o crescimento de cristais, etc. Pode parecer paradoxal que a moléculas não interagindo entre elas senão a distâncias de alguns diâmetros moleculares possam não obstante comunicar a distâncias macroscópicas.

Nestas poucas páginas, esforçar-nos-emos por descrever, de forma tão intuitiva quanto possível, os mecanismos que estão na base da coerência nos sistemas de não-equilíbrio. Uma pergunta que nos ocorre desde já é a seguinte: qual será o mecanismo que permite aos sistemas aceder a estados correspondentes à auto-organização da matéria? Como iremos explicar, trata-se, curiosamente, de um fenómeno que conhecemos sobretudo pelo seu lado desagradável: o ruído. Por tal entendemos não apenas o ruído de fundo da nossa cadeia de alta-fidelidade mas também um fenómeno universal, presente em qualquer sistema físico-químico contendo um número elevado de moléculas. Com efeito, as moléculas nunca estão completamente paradas, pois estão sujeitas à acção da agitação térmica. Este ruído molecular é geralmente muito pequeno e é apenas graças à amplificação da aparelhagem de alta-fidelidade que ele se torna audível. Porquê, então, atribuir tanta importância a este fenómeno?

Sendo o ruído por definição um fenómeno errático, ele perturba constantemente o estado de referência do sistema. Quando este último é um estado estável, o ruído, as "flutuações", são amortecidos e o estado inicial é restabelecido. Contudo, um sistema não-linear pode perder a sua estabilidade para certos valores críticos dos constrangimentos de não-equilíbrio. Nestes casos, certas flutuações podem alastrar a todo o sistema e alterar profundamente as suas propriedades macroscópicas. Podemos ilustrar este fenómeno recorrendo a uma experiência da nossa vida quotidiana: a circulação automóvel numa auto-estrada, um bom exemplo de um sistema não-linear e de não-equilíbrio. A teoria permite prever de forma quantitativa estas "mudanças de fase"

do regime individual para o regime colectivo, que se dão assim que cada condutor se integra numa corrente à qual se ajusta mas para cuja coerência contribui simultaneamente. A principal manifestação do não-equilíbrio é aqui a existência de um fluxo, o fluxo dos automóveis (nos sistemas físico-químicos teremos fluxos de matéria ou de energia). Quanto à não-linearidade, ela resulta das interacções entre os automobilistas, o análogo das forças intermoleculares ou das reacções auto-catalíticas nos sistemas físico-químicos.

Para um pequeno constrangimento de não-equilíbrio, isto é, para uma pequena densidade de tráfego, o estado do sistema é estável: as flutuações, que correspondem às travagens e arranques mais ou menos arbitrários de cada condutor, não vão afectar as propriedades "macroscópicas" do sistema, tais como a velocidade média de escoamento ou a densidade automóvel média. Mas tudo se passa de outro modo nas horas de ponta! Desde que se ultrapasse um certo fluxo crítico, o sistema perde a estabilidade. Uma flutuação, por exemplo na forma de uma travagem de um condutor, propagar-se-á a grandes distâncias, originando um abrandamento geral de velocidade (um engarrafamento) na auto-estrada e um grande aumento na densidade viária. É evidente que esta mudança não poderia ocorrer no caso de os nossos condutores serem "entidades perfeitas", deslocando-se todos a uma velocidade rigorosamente constante. As flutuações têm pois aqui um papel capital.

Examinemos agora em maior detalhe o papel das flutuações na descrição das transições de não-equilíbrio. Uma tal descrição recorre à teoria dos processos estocásticos, que se poderia de forma mais sugestiva designar por "Estatística de Evolução". A aplicação desta teoria às transições observadas nos sistemas físico-químicos de não equilíbrio (v. o artigo de G. Nicolis) permitiu clarificar a sua origem e calcular as propriedades do sistema na sua vizinhança (amplitude das flutuações, distância de correlação).

O papel inovador do ruído nas estruturas de não-equilíbrio parece estar em contradição com uma experiência da vida quotidiana: é necessário descer a temperatura, isto é, diminuir o ruído, para passar de um líquido, fase relativamente desorganizada, a um sólido, caracterizado por uma estrutura cristalina altamente organizada. Neste ponto é importante distinguir estas transições, ditas de equilíbrio, das transições de não-e-

\* Publicado com a autorização do autor. Traduzido de *Nouvelles de la Science et des Technologies*, vol. 2 (Março de 1984) por Mário N. Berberan e Santos.

<sup>a</sup> Aangesteld Navorser NFWO  
Statistische Natuurkunde-Faculteit Van de Wetenschappen  
Vrije Universiteit Brussel  
1050 Bruxelles

quilíbrio que aqui nos preocupam. As estruturas de equilíbrio são estruturas “congeladas” e “inertes” resultantes da competição entre as interações moleculares, favorecendo a organização das moléculas, e a agitação térmica de efeito oposto. Pelo contrário uma transição de não-equilíbrio não é provocada por uma diminuição de temperatura (ou aumento de densidade) mas por um aumento de um constrangimento de não-equilíbrio. Não são as interações, mas sim o desvio ao equilíbrio a origem da ordem! E assim, como acabamos de mostrar, a agitação térmica, elemento de desordem nos sistemas de equilíbrio, torna-se a causa das estruturas de não-equilíbrio!

Para uma melhor compreensão da natureza desta diferença e afim de determinar as condições nas quais podem surgir estruturas de não-equilíbrio faremos de seguida uso de alguns raciocínios intuitivos. Vejamos em primeiro lugar o caso de um sistema em equilíbrio. Nas figuras 1-3 esquematizámos três distribuições de partículas, sendo a primeira ordenada, a segunda completamente aleatória e a terceira caracterizada por aglomerados moleculares. No equilíbrio a primeira configuração pode ser explicada pela presença de formas repulsivas que tendem a distanciar entre si as moléculas (Figura 1), a terceira configuração pela existência de forças atractivas, favorecendo a formação de agregados (Figura 3), e a segunda pela ausência de interações, tendo por consequência uma distribuição térmica aleatória (Figura 2). Já para um sistema de não-equilí-

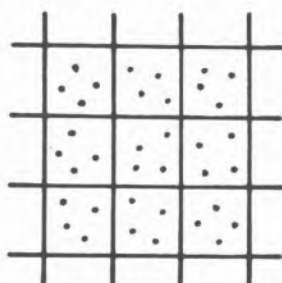


Figura 1

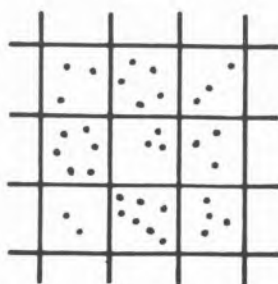


Figura 2

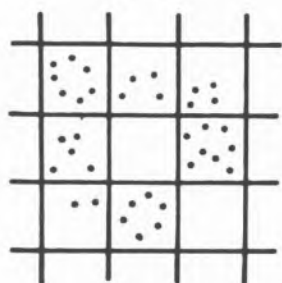


Figura 3

brio a justificação das mesmas configurações pode ser totalmente diferente. Consideremos, por exemplo, um sistema químico. Uma reacção química do tipo  $A \rightarrow X$  produzirá uma molécula  $X$  num certo ponto do sistema. Ao fim de um intervalo de tempo, uma molécula  $X$  será destruída pela reacção inversa  $X \rightarrow A$ . Estas reacções químicas são ditas lineares, pois nelas participa uma única partícula  $X$ . Para um tal sistema químico, obtemos uma distribuição aleatória das moléculas  $X$  (Figura 2). Um exemplo de uma reacção não-linear é  $A + B \rightarrow X + X$  (por exemplo  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ ). Neste caso são criadas simultaneamente duas partículas de  $X$  num certo ponto do sistema. A diferença importante em relação à reacção linear é pois a produção de pares de partículas. Por esta razão, uma reacção química deste tipo produzirá uma distribuição de partículas em aglomerados (Figura 3). Isto é um efeito da não-linearidade. Onde intervém então o não-equilíbrio? Num sistema em equilíbrio, cada reacção é completamente equilibrada pela reacção inversa. Ter-se-ão assim ao mesmo tempo as reacções  $A + B \rightarrow X + X$  que produzem pares de partículas e as reacções  $X + X \rightarrow A + B$  que os destroem. No estado de equilíbrio estes diferentes efeitos de não-linearidade compensam-se e o sistema comporta-se como linear.

Para instaurar e manter um estado de não-equilíbrio introduzimos um excesso de substâncias  $A$  e  $B$ , de forma que a reacção  $A + B \rightarrow X + X$  é efectivamente substituída por  $A + B \rightarrow X + X$ , sendo a reacção inversa pouco provável. Deste modo obtemos uma distribuição de partículas semelhante à da figura 3, e isto na completa ausência de forças atractivas entre as partículas! Podemos pois concluir que a acção conjunta de não-linearidade e do não-equilíbrio pode ter um efeito semelhante ao das forças intermoleculares num sistema em equilíbrio.

O nosso modelo químico permite também compreender em maior detalhe o mecanismo de amplificação de uma flutuação. Consideramos um par de partículas  $X$ , criadas na reacção  $A + B \rightarrow X + X$ . Estas partículas encontram-se correlacionadas, pois são produzidas na mesma reacção. Em consequência da agitação térmica as partículas vão descrever, independentemente uma da outra, uma certa trajectória aleatória (Figura 4). Enquanto se mantiverem inalteradas, verificar-se-á a conservação no espaço da sua correlação inicial. Contudo esta correlação não se mantém indefinidamente pois uma das moléculas pode desaparecer por uma outra reacção, por exemplo  $X \rightarrow C$ . Isto define-nos um certo comprimento característico, dito distância de correlação (a distância percorrida por difusão antes que a partícula seja modificada por reacção química).

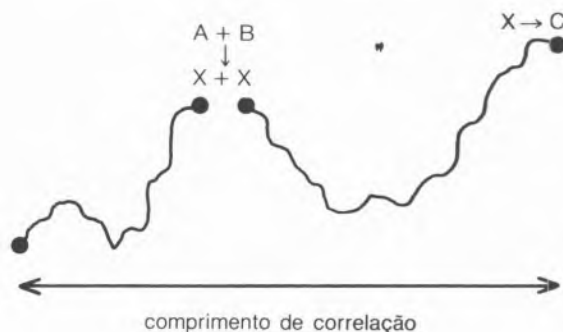


Figura 4

Nos pontos de instabilidade do sistema, estes mecanismos lineares de destruição da correlação ( $X \rightarrow C$ , etc.) desaparecem e podem surgir correlações de alcance infinito, como no caso da circulação automóvel em horas de ponta.

O mundo do não-equilíbrio surge-nos pois como profundamente diferente do de equilíbrio. Mas, na realidade, ele é-nos a todos muito familiar.

Pois não foi Darwin quem, em meados do séc. XIX, nos ensinou que a evolução é feita por meio de flutuações, isto é, através das mutações nos seres vivos? Hoje em dia, com o estudo das estruturas de não-equilíbrio, descobrimos um mecanismo físico universal de organização e de coerência: as correlações de longo alcance.

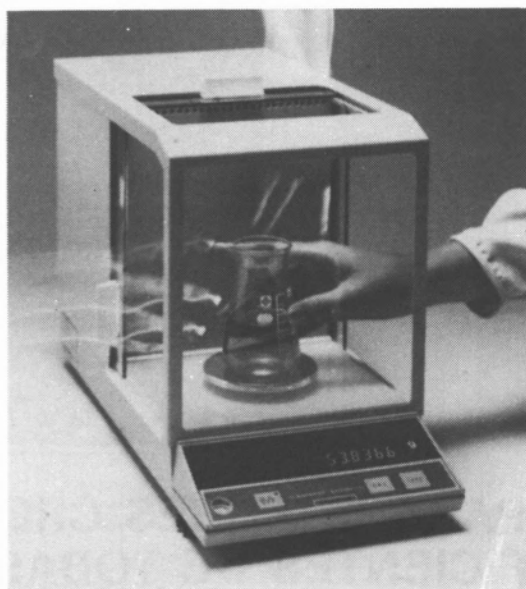
## Para saber mais...

- (1) I. Prigogine, **Physique, Temps et Devenir**, Masson, Paris, 1980.
- (2) G. Nicolis, I. Prigogine, **Self - Organization in Non - Equilibrium Systems**, Wiley — Interscience (1977).
- (3) A. Pacault, P. Hanusse, P. de Keffer, C. Vidal, J. Boissonade, *Acc. Chem. Res.* **9**, 438 (1976).
- (4) R. Field, R. Noyes, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 214, 273 (1977).

## BALANÇAS ELECTRÓNICAS

Marca **"ALSEP"** / JAPÃO

- \* Analíticas
- \* De precisão (escala dupla)
- \* Compactas "pessoais"
- \* De contagem
- \* Para pesagem de animais (até 2.000 gr)
- \* Impressoras / Tratamento de dados



### REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

VIARA COMERCIAL (MAQUINAS), LDA

**Sede:** Rua Delfim Ferreira, 509 - 4100 Porto

telex: 26602 telef.: 683763 / 671351 / 671352

**Filial:** Lisboa - telef.: 804551 / 804552