



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“Relaciones de fluctuación del trabajo y producción de entropía”

TESIS

QUE PRESENTA

LIDIA CECILIA GONZÁLEZ MORALES

MATRÍCULA: 2143807589

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS (FÍSICA)

DIRECTOR: DR. JOSÉ INÉS JIMÉNEZ AQUINO

JURADOS:

DRA. NORMA SANCHEZ SALAS

DR. ISAAC PÉREZ CASTILLO

Iztapalapa, Ciudad de México, febrero 2022.

Índice general

Lista de figuras	4
Resumen	1
1. Introducción	3
2. Movimiento browniano	11
2.1. Ecuación de Langevin	12
2.2. Desplazamiento cuadrático promedio	14
2.3. Ecuaciones diferenciales estocásticas y la ecuación de Fokker-Planck	15
2.3.1. Caso de una variable	15
2.3.2. El caso multivariable	17
3. Termodinámica estocástica	19
3.1. Energética Estocástica	19
3.1.1. Conceptos de calor, trabajo y balance de energía a escala mesoscópica	19
3.2. Relaciones de fluctuación	23
3.2.1. Igualdad de Jarzynski	23
3.2.2. Experimento de una banda elástica	24
3.2.3. Estirando una sola molécula (hebra de ARN).	27
3.2.4. Teorema de Crooks	30
4. Relaciones de fluctuación: trabajo y producción de entropía	35
4.1. Relación de fluctuación para el trabajo	35
4.1.1. Modelo de oscilador armónico browniano	35
4.2. Relación de fluctuación para la producción de entropía	39

4.2.1.	Partícula en una trampa armónica sujeta a una fuerza externa dependiente del tiempo.	40
4.2.2.	Partícula browniana en una trampa armónica con arrastre de su centro	43
4.2.3.	Partícula browniana en una trampa armónica con variación instantánea de su rigidez	44
5.	Relaciones de fluctuación en un campo magnético	49
5.1.	Ecuación de Langevin con campo magnético	50
5.1.1.	Relación de fluctuación para el trabajo: partícula en una trampa armónica con arrastre de su centro	51
5.1.2.	Partícula browniana en una trampa armónica con variación instantánea de su rigidez	53
6.	Conclusiones	59
7.	Bibliografía	60

Índice de figuras

2.1.	Representación de la trayectoria que siguen tres partículas coloidales de radio $0.53 \mu m$ vistas bajo el microscopio. Las posiciones sucesivas cada 30 segundos, se unen mediante segmentos de línea recta dando la apariencia de una trayectoria en forma de zigzag [56].	12
3.1.	Ilustración esquemática del balance de energía.	23
3.2.	Estirando una banda elástica, desde el estado de equilibrio $\lambda(0) = \lambda_A$, hasta otro estado de equilibrio $\lambda(\tau) = \lambda_B$	25
3.3.	La segunda ley prohíbe esta situación para procesos cíclicos . .	26
3.4.	Proceso cíclico de $0 \rightarrow \tau$, y de $\tau \rightarrow 0$ para un protocolo λ . . .	26
3.5.	Doblamiento y desdoblamiento de una hebra de ARN confinada en una trampa óptica.	27
3.6.	Distribuciones de trabajo para los procesos hacia adelante $\rho_F(+W)$ y hacia atrás $\rho_R(-W)$ (proceso cíclico).	29

Resumen

Los teoremas de fluctuación y la igualdad de Jarzynski son relaciones teóricas esenciales que gobiernan el comportamiento de sistemas fuera de equilibrio, en los que las fluctuaciones estocásticas son de vital importancia. Tales relaciones proporcionan información relevante respecto al intercambio de energía entre el sistema y sus alrededores en condiciones de no-equilibrio. Los teoremas de fluctuación han sido derivados para las cantidades termodinámicas como, el trabajo, calor, potencia, y producción de entropía, para los cuales los conceptos de la termodinámica estocástica son indispensables. El objetivo del presente trabajo de tesis consiste en demostrar la validez de los teoremas de fluctuación para el trabajo y la producción de entropía, tomando como modelo paradigmático, el de la partícula browniana ligada a una trampa armónica de potencial. Estudiamos también ambos teoremas cuando la partícula browniana atrapada en el potencial armónico tiene carga eléctrica y además se encuentra bajo la acción de un campo magnético constante y un campo eléctrico dependiente del tiempo.

Capítulo 1

Introducción

El propósito de la termodinámica clásica consiste en estudiar las propiedades de un sistema cuando es afectado por un intercambio de calor, trabajo y materia con sus alrededores, siempre y cuando no se considere la composición microscópica de la materia. En este sentido la termodinámica clásica es una ciencia fenomenológica cuyas leyes emanan del experimento sin tomar en cuenta la constitución microscópica de la materia. En este contexto fenomenológico las leyes de la termodinámica fueron establecidas, aceptadas y aplicadas a diversos campos tanto de la ciencia como de la ingeniería. En particular para un sistema macroscópico, la segunda ley de la termodinámica suministra los principios básicos y las limitaciones para los cuales las máquinas térmicas y refrigeradores pueden operar. También la segunda ley establece un límite estricto en la cantidad de trabajo que se efectúa sobre un sistema cuando, éste, inmerso en un baño térmico, es sacado de su estado de equilibrio por un agente externo. El desarrollo de la termodinámica a su vez dio origen a la mecánica estadística de Maxwell, Boltzmann y Gibbs quienes establecieron las bases microscópicas de las leyes de la termodinámica. Por ejemplo, la mecánica estadística de equilibrio nos dice que cuando un sistema está en contacto térmico con sus alrededores, la probabilidad de encontrar a dicho sistema en cualquier microestado es proporcional al factor de Boltzmann. La mecánica estadística establece que conforme el número de constituyentes (partículas) del sistema aumenta, menores serán las desviaciones (fluctuaciones) de su comportamiento promedio, por lo tanto para los sistemas macroscópicos las cantidades promedio deben coincidir con los valores de las cantidades observables. Con los avances sorprendentes de la tecnología moderna y el desarrollo impresionante de las computadoras,

nos encontramos en una era donde el mundo microscópico es cada vez más accesible.

Hoy en día con la nanotecnología ya es posible atrapar, controlar y manipular biomoléculas, partículas coloidales, realizar experimentos del transporte molecular en canales iónicos, controlar el doblamiento y desdoblamiento de proteínas, construir microrobots con fines terapéuticos, etc. Para estos sistemas de tamaño pequeño o microscópicos las fluctuaciones térmicas, juegan un papel fundamental por lo que ya no es suficiente prestar atención sólo a las cantidades promedio. Debido a esta situación, surgen entonces las siguientes preguntas: ¿Hasta dónde es posible extender las leyes de la termodinámica al estudio de los sistemas de tamaño pequeño? ¿Qué expresiones adoptan en este caso las leyes de la termodinámica para dichos sistemas? El interés creciente del estudio de estos sistemas ha dado lugar a lo que hoy se conoce como “Termodinámica de Sistemas Pequeños” también conocida como “Termodinámica estocástica” [1, 2]. En las últimas tres décadas se han podido revelar importantes resultados teóricos exactos que gobiernan el comportamiento de los sistemas alejados del equilibrio. Estos resultados son válidos en general, pero adquieren mayor relevancia en su aplicación al estudio de los sistemas pequeños (del orden de micras o nanómetros) en los que las fluctuaciones estocásticas son fundamentales, las cuales dan lugar a desviaciones significativas del comportamiento promedio del sistema. Nos referimos a los llamados *teoremas de fluctuación* (TF) [?] y la *igualdad de Jarzynski* (IJ) [16, 18], como relaciones importantes que suministran información relevante respecto al intercambio de energía que se lleva a cabo entre un sistema con sus alrededores bajo condiciones generales de no equilibrio [19].

De acuerdo con [40], podemos hacer los siguientes comentarios: el comportamiento de no-equilibrio de cualquier sistema pequeño depende esencialmente del protocolo usado para conducirlo fuera de su estado de equilibrio. Por lo general el protocolo se define como la evolución temporal de cierto parámetro de control, $\lambda(t)$, que se puede manipular externamente y por tanto su caracterización define el estado de no-equilibrio del sistema. Mediante la repetición de un mismo experimento muchísimas veces con el mismo protocolo $\lambda(t)$, se puede obtener por ejemplo, una distribución de valores del trabajo W , calor Q , producción de entropía, etc, que caracteriza al protocolo. El parámetro de control puede ser un campo magnético externo aplicado a un sistema magnético, la posición de un pistón que contiene un gas, la posición, una fuerza externa que actúa sobre una partícula browniana ligada

a una trampa armónica, concentraciones de ATP en una reacción molecular acoplada a la hidrólisis, etc. La variación temporal del parámetro de control $\dot{\lambda}(t)$, es un parámetro sintonizable que nos indica el grado de irreversibilidad del proceso de no-equilibrio. En este sentido vale la pena recordar la crítica que el físico Loschmidt hizo en 1876 sobre el teorema H de Boltzmann [41]. Mediante su teoría cinética de los gases, Boltzmann demostró que su teorema conduce a una disminución de H con el tiempo, o lo que es equivalente a un aumento de la entropía con el tiempo, es decir un incremento de la producción de la entropía. Dicho resultado está basado en la hipótesis del caos molecular, lo que significa que las colisiones entre pares de partículas del gas son totalmente independientes y además son elásticas, lo cual significa que después de la colisión ambas partículas se mueven en direcciones opuestas con la misma velocidad. Sin embargo, las ecuaciones que describen la dinámica microscópica (ecuaciones de Newton y de Schrödinger), son invariantes bajo inversión temporal, es decir, tales ecuaciones no cambian si cambiamos t por $-t$, en otras palabras son simétricas en el tiempo, esto es lo que se define como *reversibilidad microscópica*.

Por otro lado, a nivel macroscópico podemos observar que cualquier proceso que ocurre en la dirección del tiempo hacia adelante, nunca ocurre en dirección contraria en el tiempo, podemos mencionar por ejemplo, desde el punto de vista termodinámico, la ley del incremento de la entropía para todo sistema aislado define una flecha del tiempo en la naturaleza. La paradoja de Loschmidt desde el punto de vista microscópico señala lo siguiente: “*Si un sistema que evoluciona en el tiempo conduce a una disminución de H o aumento de la producción de entropía, entonces debe haber otro estado de movimiento del sistema que se encuentra invirtiendo todas las velocidades, en las que H debe aumentar o la producción de entropía disminuir*”. De forma equivalente, dado que las leyes fundamentales son simétricas en el tiempo, esto implica que cualquier proceso compatible con estas leyes, una versión inversa sería igualmente compatible con las mismas leyes fundamentales, incluso sería igualmente probable si se eligiera el estado inicial del sistema al azar en el espacio fase de todos los estados posibles del sistema.

Las relaciones de fluctuación parten de la hipótesis acerca de la validez de la reversibilidad microscópica, es decir, las ecuaciones que describen la dinámica microscópica, ecuaciones de Newton y de Schrödinger, son invariantes bajo inversión temporal. En los sistemas en equilibrio e invariantes bajo inversión temporal, no hay calor neto transferido del sistema al baño térmico

(pues ambos están a la misma temperatura). Luego entonces, la probabilidad de absorber una cantidad de calor $P(Q)$ debe ser igual a la probabilidad $P(-Q)$ de cederla al baño y por consiguiente $P(Q)/P(-Q) = 1$. Es obvio pensar que en una situación de no-equilibrio dicha fracción es diferente de uno. Por otro lado, si las leyes microscópicas de la mecánica son invariantes bajo la inversión temporal, debería ser posible que existieran evoluciones temporales de entropía decrecientes que pudieran violar la segunda ley de la termodinámica. *Los teoremas de fluctuación muestran cómo la irreversibilidad macroscópica surge de las ecuaciones microscópicas del movimiento reversibles bajo inversión temporal. Las trayectorias inversas ocurren pero con menor probabilidad a medida que se incrementa el tamaño del sistema y son consistentes con la segunda ley de la termodinámica.* Una partícula browniana ligada a una trampa armónica de potencial es uno de los sistemas fuera de equilibrio que ha sido utilizado para verificar la validez de los teoremas de fluctuación. En los teoremas de fluctuación se pretende obtener una medida de la irreversibilidad de un sistema estocástico. Esto se realiza al comparar la probabilidad de observar una trayectoria hacia adelante conforme el protocolo actúa también hacia adelante, durante un tiempo τ , con la probabilidad de observar la trayectoria hacia atrás (trayectoria inversa), conforme el protocolo experimenta una inversión temporal en el mismo tiempo τ . Por inversión temporal se entiende como la operación que realiza un operador de inversión temporal $\hat{T}$ sobre las variables dinámicas del sistema y sobre las funciones de distribución de probabilidad. Específicamente, para la posición x , momento lineal p , y el protocolo $\lambda(t)$, se tiene que $\hat{T}x = x$, $\hat{T}p = -p$, y $\hat{T}\lambda = \lambda$. Así que

- *Trayectoria inversa.* Dada una trayectoria $X(t)$ que corre en un intervalo de tiempo $t = 0$ a $t = \tau$. Se define como la trayectoria reversible $\bar{X}(t)$ tal que $\bar{X}(t) = \hat{T}X(\tau - t)$. Por ejemplo para la posición se tiene que $\bar{x}(t) = x(\tau - t)$ y para el momento $\bar{p} = -p(\tau - t)$.

- *Inversión del protocolo.* El protocolo $\lambda(t)$ se comporta de manera similar como la posición, de tal manera el protocolo inverso se define como $\bar{\lambda}(t) = \lambda(\tau - t)$.

- *Probabilidad inversa.* Definimos la probabilidad de observar una trayectoria X con el protocolo hacia adelante como $P_F[X]$ y λ_F respectivamente. La probabilidad de la trayectoria inversa como $P_R[\bar{X}]$ con el protocolo inverso tal que $\lambda_R(t) = \lambda_F(\tau - t)$ (el cual es equivalente a $\lambda_t^F = \lambda_{\tau-t}^R$). La probabilidad de observar una trayectoria hacia adelante dada X , $P_F[X]$ se puede escribir como el producto de dos probabilidades, una corresponde a la

probabilidad condicional de la trayectoria dado su punto de partida, es decir $P_F[X(\tau)|X(0)]$; y la otra es la probabilidad del estado inicial $P_i(0)$, luego entonces la probabilidad de observar la trayectoria hacia adelante está dada por $P_F[X] = P_i(0)P_F[X(\tau)|X(0)]$.

De acuerdo con la termodinámica clásica, cuando una fuerza externa (agente o parámetro de control externo) actúa sobre un sistema para sacarlo de su estado de equilibrio, el trabajo W realizado por dicha fuerza, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, satisface la desigualdad $W \geq \Delta F$, donde ΔF es la diferencia de energía libre de Helmholtz entre dos estados de equilibrio. Si dicho proceso se realiza cuasiestáticamente, entonces el sistema pasa por una sucesión de estados de equilibrio y por lo tanto, el trabajo hecho sobre el sistema es reversible e igual a $W_r = \Delta F$. De manera que el trabajo irreversible es mayor que el trabajo reversible y la diferencia $W_d = W - \Delta F$ es entonces la cantidad neta de calor (calor no compensado de Clausius) o trabajo disipativo que se transfiere del sistema a sus alrededores (baño térmico), debido a los procesos disipativos que se generan en el propio sistema. Sin embargo, en sistemas pequeños es muy difícil tener un protocolo experimental que pueda transferir al sistema de un estado de equilibrio a otro mediante una trayectoria reversible (debido a las fluctuaciones térmicas inherentes en el sistema), sino más bien esto se pueda lograr mediante “trayectorias” irreversibles, pero el valor promedio de la distribución de los valores de trabajos realizados en cada proceso irreversible con el mismo protocolo, debe ser consistente con la segunda ley de la termodinámica, es decir $\langle W \rangle \geq \Delta F$. La desigualdad tiene entonces una interpretación estadística, sin embargo uno podría observar ocasionalmente realizaciones para las cuales $W < \Delta F$, es decir, violaciones a la segunda ley. En otras palabras, dichos eventos representan fluctuaciones en el trabajo y aseguran que las ecuaciones microscópicas del movimiento son invariantes bajo inversión temporal.

En 1997 C. Jarzynski encontró un resultado para procesos irreversibles arbitrarios dado por $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$, donde $\beta = 1/k_B T$ y $\langle \dots \rangle$ es el promedio sobre un número infinito de trayectorias (realizaciones de los procesos irreversibles), k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura del baño. Es evidente que para procesos reversibles $W = \Delta F$. La igualdad de Jarzynski permite determinar energías libres entre dos estados de equilibrio mediante la medición del trabajo realizado en procesos irreversibles de acuerdo con el protocolo $\lambda(t)$. En el estado inicial el sistema se prepara en equilibrio, sin embargo, el estado final no tiene que estar necesariamente en equilibrio, (ya

que el sistema podría no tener una temperatura bien definida conforme es conducida fuera de equilibrio), pero el sistema alcanzará dicho estado si se espera el tiempo suficiente. La primera prueba experimental de la igualdad de Jarzynski se produjo en 2002 por C. Bustamante y colegas, quienes pudieron medir el trabajo realizado sobre una pequeña horquilla de ARN estirando repetidamente la molécula mediante una pinza óptica [42]. Cabe mencionar que la validez universal de la igualdad de Jarzynski ha sido cuestionada en algunos trabajos reportados en la literatura [44,45], y aclarado algunas controversias en relación a los conceptos involucrados en dicha igualdad [22,23].

Un año después de la publicación del trabajo de Jarzynski, G. Crooks [8] de la Universidad de Berkeley California publicó un trabajo cuyo título en inglés es: “*Nonequilibrium Measurements of Free Energy Differences for Microscopically Reversible Markovian Systems*”, en el que demuestra un teorema más general que la igualdad de Jarzynski. Sin embargo, en 2009 en su trabajo titulado “*Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences*” [9], Crooks demuestra la siguiente relación de simetría para el trabajo irreversible: $P_F(W)/P_R(-W) = \exp \beta(W - \Delta F)$, donde $P_F(W)$ representa la probabilidad de observar el trabajo a lo largo de una trayectoria estocástica hacia adelante, comenzando desde un estado inicial de equilibrio con el protocolo $\lambda(0) = A$, hasta un estado final de equilibrio $\lambda(\tau) = B$, en un intervalo de tiempo $[0, \tau]$; $P_R(-W)$ es la probabilidad de observar el trabajo a lo largo de la trayectoria estocástica inversa, comenzando desde el estado de equilibrio B regresando al estado de equilibrio A , mediante el protocolo inverso definido por $\lambda_R(t) = \lambda_F(\tau - t)$. De dicha relación de simetría la igualdad de Jarzynski se obtiene de forma inmediata. Con los trabajos pioneros de Jarzynski y Crooks, comenzaron a surgir otros estudios sobre teoremas de fluctuación de otras cantidades termodinámicas como la producción de entropía, calor, potencia, etc. En particular es importante destacar que la relación de fluctuación de Crooks (RFC) fue extendida para la producción de entropía por U. Seifert en su trabajo titulado “*Entropy production along a stochastic trajectory and an Integral fluctuation theorem*” [2]. En los años posteriores a los trabajos de Jarzynski y Crooks, han surgido un número muy importante de trabajos teóricos [2]- [39] y experimentales [42]- [49] que dan un sustento sólido a los diferentes aspectos de los teoremas de fluctuación, los cuales continúan siendo temas de interés en la comunidad científica. Se ha demostrado que los teoremas de fluctuación y la igualdad de Jarzynski son válidos para proceso fuera de equilibrio mar-

kovianos [2]- [30], y hasta hace relativamente poco tiempo dichos conceptos fueron extendidos a sistemas no-markovianos [31]- [37].

Nuestro objetivo en esta tesis consiste en estudiar y verificar la validez de la RFC y la igualdad de Jarzynski para el caso de una partícula browniana ligada a una trampa armónica, mediante dos situaciones físicas distintas para el parámetro de control $\lambda(t)$. (i) La primera consiste en mostrar la validez del teorema de Crooks para el oscilador armónico browniano cuyo mínimo o centro de la trampa armónica es arrastrado con velocidad arbitraria en un intervalo de tiempo $[0, \tau]$. (ii) La segunda consiste en un cambio espontáneo de la constante de rigidez de dicho potencial, es decir en $t = 0$, la rigidez cambia de k_0 a k_1 . En ambos casos se demuestra la validez de las relaciones de fluctuación para el trabajo y producción de entropía. En el caso de la fluctuación de trabajo mostramos de manera inmediata la igualdad de Jarzynski. Posteriormente estudiamos la validez de la relación de fluctuación de Crooks para una partícula browniana con carga eléctrica en una trampa armónica bajo la acción de campos eléctrico y magnético cruzados, considerando que el campo magnético es un vector constante que apunta en la dirección z del sistema cartesiano de coordenadas y el campo eléctrico externo como un vector dependiente del tiempo y perpendicular al campo magnético aplicado [25]- [30]. En este caso demostramos la validez de la relación de Crooks para el trabajo cuando el mínimo de potencial es arrastrado con velocidad arbitraria por la fuerza eléctrica externa dependiente del tiempo. Después verificamos la relación de Crooks y la igualdad de Jarzynski, así como la validez de la relación de fluctuación de la entropía integral cuando la rigidez del potencial sufre un cambio instantáneo a $t = 0$. Esta última parte representa un trabajo original de nuestra tesis, ya que hasta donde sabemos, el estudio se ha llevado a cabo para el oscilador armónico, sin la presencia del campo magnético [18]. En todo nuestro estudio consideramos el movimiento browniano como un proceso estocástico markoviano.

El contenido de nuestro trabajo de tesis consiste de cinco Capítulos. En el Capítulo 2 se presenta a manera de introducción un breve repaso sobre movimiento browniano. En el Capítulo 3, nos enfocamos al estudio de la igualdad de Jarzynski y la RFC. Para ello, es necesario introducir algunos conceptos básicos de la termodinámica estocástica, como son, el calor, trabajo y energía interna a lo largo de una trayectoria estocástica que describe una partícula browniana, a la manera de K. Sekimoto [1]. Estudiamos los conceptos básicos de la igualdad de Jarzynski tomando como ejemplo, el plegamiento y desplegado de una molécula de ADN. Se demuestra de manera didáctica el

teorema de Crooks y se muestra de manera simple como se obtiene la igualdad de Jarzynski de la relación. En el Capítulo 4, estudiamos la validez de la relación de fluctuación de Crooks tomado como ejemplo el de una partícula browniana en una trampa armónica cuyo centro, localizado en el origen de coordenadas a $t = 0$, es arrastrado con velocidad arbitraria en un intervalo de tiempo $[0, \tau]$. Se demuestra la validez de la relación de fluctuación de Crooks para el trabajo y la producción total de entropía. En seguida se demuestra la validez de la RFC para el caso en el que la rigidez del potencial experimenta un cambio instantáneo a $t = 0$. En este ejemplo, se demuestra la RFC para el trabajo, la igualdad de Jarzynski y la relación de fluctuación integral para el cambio de la producción de entropía. En el Capítulo 5, se estudia la RFC para el trabajo de una partícula browniana con carga eléctrica en presencia de campos eléctrico y magnético cruzados. En este caso también el mínimo del potencial es arrastrado con velocidad arbitraria. En la última sección de este Capítulo, consideramos un cambio instantáneo de la rigidez del potencial y demostramos la validez de las mismas cantidades estudiadas para la partícula en ausencia del campo magnético. Esta última sección representa la contribución original de nuestro trabajo de tesis.

Capítulo 2

Movimiento browniano

El movimiento browniano (MB) es el paradigma de todo proceso fuera de equilibrio en el que las fluctuaciones estocásticas juegan un papel relevante. El MB consiste en un movimiento irregular y continuo que realizan partículas pequeñas (del orden de micras o nanométricas) inmersas en un fluido, sea éste un líquido, gas, plasma, etc. Recibe dicho nombre en honor al biólogo y botánico escosés Robert Brown [50] quien realizó las primeras investigaciones experimentales sobre este fenómeno sin poder dar una explicación cuantitativa acerca de las causas de dicho movimiento. En manos del científico alemán Albert Einstein estuvo la respuesta, puesto que en 1905 propuso un método de solución basado en la ecuación de difusión para la densidad de probabilidad $P(x, t)$, donde x es la posición y t el tiempo. El célebre artículo de Einstein está publicado en los *Annalen der Physik* titulado: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen* [52]. En su trabajo Einstein relacionó las predicciones propuestas por las leyes de la termodinámica con la teoría cinética.¹ Tres años más tarde el físico francés Paul Langevin [54] propone otro método distinto pero mucho más simple que los dos anteriores, basado en la segunda ley de Newton. Langevin obtuvo el mismo resultado de Einstein para el desplazamiento cuadrático promedio el cual fue corroborado experimentalmente por el químico físico francés Jean Perrin y colaboradores [56]. En la Fig. 2.1 se muestran los resultados experimentales de las trayectorias de tres partículas brownianas. Se puede observar claramente una trayectoria en forma de zigzag de cada una.

¹Al año siguiente el físico y matemático polaco Marian von Smoluchowski resuelve el problema de manera independiente, mediante el método del caminante al azar.

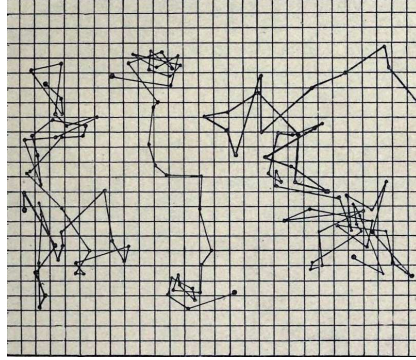


Figura 2.1: Representación de la trayectoria que siguen tres partículas coloidales de radio $0.53 \mu m$ vistas bajo el microscopio. Las posiciones sucesivas cada 30 segundos, se unen mediante segmentos de línea recta dando la apariencia de una trayectoria en forma de zigzag [56].

En este capítulo daremos una descripción breve del MB y la metodología para obtener la ecuación de Fokker-Planck para la densidad de probabilidad condicional correspondiente. Esto es con el propósito de contar con las herramientas básicas y necesarias para nuestro estudio de las relaciones de fluctuación.

2.1. Ecuación de Langevin

Podemos obtener toda la información estadística del MB a través de la solución de la ecuación de Langevin dada por

$$\dot{v} = -\gamma v + \frac{1}{m}\xi(t) \quad (2.1)$$

donde $\gamma = \alpha/m$ es el coeficiente de fricción por unidad de masa y $\xi(t)$ el término de ruido que satisface las propiedades estadísticas de un ruido blanco gaussiano tal que

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2q \delta(t - t'), \quad (2.2)$$

donde q , es la intensidad del ruido. La solución de esta ecuación con la condición inicial $v(0) = v_0$ está dada por

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \xi(t') dt'. \quad (2.3)$$

El primer término del lado derecho expresa el decaimiento exponencial de v impuesto por la fricción, mientras que el segundo término predice cómo es la velocidad producida por el ruido térmico. Dada la expresión anterior podemos calcular la función de correlación de la velocidad a dos tiempos, suponiendo que $\langle v_0 \xi(t) \rangle = 0$, en este caso

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{2q}{m^2} \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} \delta(t'_1 - t'_2) dt'_1 dt'_2.$$

Evaluando esta doble integral, ya sea para $t_1 > t_2$ o $t_2 > t_1$, obtenemos entonces [57]

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{m^2 \gamma} (e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}). \quad (2.4)$$

Podemos hacer un análisis para tiempos largos tales que $\gamma t_1 \gg 1$ y $\gamma t_2 \gg 1$, en este caso podemos mostrar que la función de correlación no depende de la velocidad inicial sino únicamente de la diferencia de tiempo $t_1 - t_2$, es decir

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle_{st} = \frac{q}{m^2 \gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|}. \quad (2.5)$$

Este resultado muestra que la velocidad es un proceso estocástico estacionario. Si consideramos que $t = t_1 = t_2$ vemos que $\langle v^2(t) \rangle_{st} = q/m^2 \gamma = q/m\alpha$. Pero por ser estacionario también cumple que $\langle v(t_1)v(t_2) \rangle_{st} = \langle v(0)v(t_2-t_1) \rangle$, y como $t_1 = t_2$ entonces $\langle v^2(0) \rangle = \langle v^2(t) \rangle_{st} = q/m\alpha$. De acuerdo con la solución (2.3) vemos que $\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}$, así que en el estado estacionario $\langle v \rangle_{st} = 0$, y por tanto la densidad de probabilidad para la velocidad es precisamente la distribución gaussiana dada por $P_{st}(v) = \sqrt{\gamma/\pi q} \exp(-\gamma v^2/q)$. Por otro lado, en el estado estacionario las partículas brownianas están en equilibrio térmico con el baño y como consecuencia se cumple el principio de equipartición de la energía cinética, esto significa que $\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{2} k_B T$ y por tanto

$$q = \alpha k_B T, \quad (2.6)$$

que se conoce como la *relación de fluctuación-disipación*. Esta relación expresa que en el estado estacionario de equilibrio existe un balance entre la fuerza estocástica y la fuerza de fricción dando como resultado el movimiento permanente de las partículas brownianas suspendidas en el fluido. Debido ahora al valor de q la densidad de probabilidad estacionaria resulta ser $P_{st}(v) = \sqrt{m/2\pi k_B T} \exp(-mv^2/2k_B T)$, que corresponde precisamente a la distribución de equilibrio de Maxwell, tal como era de esperarse.

2.2. Desplazamiento cuadrático promedio

El resultado del desplazamiento cuadrático promedio (DCP) obtenido por Einstein en 1905 y posteriormente por Langevin en 1908, está dado por $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$, donde $D = k_B T / 6\pi\eta a$, es el coeficiente de difusión de Einstein, siendo η la viscosidad del fluido y a el radio de la partícula browniana (considerada como una esfera). Dicha expresión del DCP también se puede obtener usando la función de correlación de la velocidad obtenida en la sección anterior. Puesto que $dx = vdt$ entonces

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle v(t_1)v(t_2) \rangle dt_1 dt_2. \quad (2.7)$$

Sustituyendo la Ec. (2.4) y después de realizar el álgebra correspondiente obtenemos

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \left(v_0^2 - \frac{q}{m^2\gamma} \right) \frac{(1 - e^{-\gamma t})^2}{\gamma^2} + \frac{2q}{m^2\gamma^2} t - \frac{2q}{m^2\gamma^3} (1 - e^{-\gamma}). \quad (2.8)$$

Si la condición inicial de la velocidad está distribuida, entonces su densidad de probabilidad es la misma que la distribución de equilibrio de Maxwell, de tal manera que $\langle v_0^2 \rangle = q/m^2\gamma$, y como consecuencia el primer término de la Ec. (2.8) se debe anular dando como resultado

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{2q}{m^2\gamma^2} t - \frac{2q}{m^2\gamma^3} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (2.9)$$

Este resultado nos permite hacer un análisis de tiempos cortos y tiempos largos, comparados con el tiempo de relajación $\tau_r = 1/\gamma = m/\alpha$. En el primer caso $\langle (x - x_0)^2 \rangle = (q/m^2\gamma)t^2 = (K_B T/m)t^2$, mientras que en el segundo, se reduce a $\langle (x - x_0)^2 \rangle = (2q/m^2\gamma^2)t^2 = (2K_B T/\alpha)t$, puesto que $D = k_B T/\alpha = k_B T/6\pi\eta a$, es el coeficiente de difusión de Einstein. La dependencia cuadrática en el tiempo significa un comportamiento de partícula libre o régimen balístico, es decir, en este régimen de tiempo la partícula aún no siente la presencia del fluido en la que está inmersa. La dependencia lineal significa un comportamiento difusivo, esto es, en dicho régimen de tiempo la partícula browniana ya está en contacto con el fluido a través de las constantes colisiones con las moléculas de dicho fluido. Como podemos constatar, el DCP obtenido por Einstein y Langevin fueron obtenidos precisamente en el régimen difusivo. El DCP de Einstein y Langevin también se puede obtener

directamente de la Ec. (2.1), cuando la magnitud de la fuerza de fricción es dominante respecto la fuerza inercial. En este caso la Ec. (2.1) se reduce a $\dot{x} = (1/\alpha)\xi(t)$, de tal manera que el DCP es ahora

$$\begin{aligned}\langle (x - x_0)^2 \rangle &= \frac{2q}{\alpha^2} \int_0^t \int_0^t \delta(t_1 - t_2) dt_1 dt_2 \\ &= \frac{2q}{\alpha^2} t = 2Dt,\end{aligned}\tag{2.10}$$

que es precisamente el resultado de Einstein y Langevin. A esta aproximación se le conoce como régimen sobrearmortiguado y es equivalente al régimen difusivo.

2.3. Ecuaciones diferenciales estocásticas y la ecuación de Fokker-Planck

Existe en la literatura una formulación más general de los procesos estocásticos aplicados a varios de los sistemas físicos, químicos y biológicos y otros más. De esta formulación general, el MB es sólo un caso particular. El estudio, de los circuitos eléctricos, la dinámica de población, el estudio de reacciones químicas, dinámica de sistemas láser, dinámica de crecimiento de bacterias, etc. son sólo unos ejemplos de tantos otros fenómenos que pueden ser descritos mediante ecuaciones diferenciales estocásticas o ecuaciones de Fokker-Planck para la densidad de probabilidad, o bien mediante ecuaciones maestras. En esta sección, y sin entrar en los detalles algebraicos, se mostrará el procedimiento de cómo obtener la ecuación de Fokker-Planck (EFP) para la densidad de probabilidad condicional DPC, a partir de una ecuación diferencial estocástica para una variable estocástica. En seguida, el mismo estudio se realizará para el caso de sistemas multivariantes.

2.3.1. Caso de una variable

Consideremos una ecuación diferencial estocástica para una variable $y(t)$ lo más general posible de la forma

$$\frac{dy}{dt} = A(y, t) + B(y, t)\xi(t),\tag{2.11}$$

donde $A(y, t)$ se conoce como término de arrastre, $B(y, t)\xi(t)$, el término difusivo y $\xi(t)$ el término estocástico o simplemente ruido. Si $B(y, t)$ es constante se dice que el ruido $\xi(t)$ es aditivo, mientras que si, $B(y, t)$ no es constante, entonces se dice que el ruido es multiplicativo. En principio, las propiedades estadísticas del proceso estocástico (2.11), se pueden obtener si se conocen las propiedades estadísticas del ruido $\xi(t)$, que en esta tesis supondremos satisface las propiedades de un ruido blanco Gaussiano (RBG), es decir

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (2.12)$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\lambda \delta(t - t'), \quad (2.13)$$

donde λ es la intensidad del ruido. En este caso se dice que el proceso estocástico $y(t)$ es Markoviano debido a que la función de correlación (2.13) es una delta de Dirac, esto significa que para $t \neq t'$ la función de correlación $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 0$, lo cual quiere decir que el ruido no tiene memoria y, por lo tanto es un proceso estocástico Gaussiano y Markoviano. Sin entrar en los detalles matemáticos, en esta tesis daremos la receta de como obtener la ecuación de Fokker-Planck (EFP) para la densidad de probabilidad condicional $P(y, t|y_0)$, a partir de la ecuación estocástica (2.11). Los procedimientos algebraicos se pueden verificar en cualquier libro estándar de procesos estocásticos aplicados a la física, por ejemplo en [57]. Para el caso de una variable la EFP está dada por

$$\frac{\partial P(y, t|y_0)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} [a^{(1)}(y, t)P(y, t|y_0)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [a^{(2)}(y, t)P(y, t|y_0)], \quad (2.14)$$

sujeta a la condición inicial

$$P(y, 0|y_0) = \delta(y - y_0). \quad (2.15)$$

Los términos $a^{(1)}(y, t)$ y $a^{(2)}(y, t)$ se conocen también como derivada de los momentos o momentos de brinco, los cuales están dados por

$$a^{(1)}(y, t) = A(y, t) + DB(y, t) \frac{\partial B(y, t)}{\partial y}, \quad (2.16)$$

$$a^{(2)}(y, t) = 2DB^2(y, t). \quad (2.17)$$

La solución de la Ec. (2.14) sujeta a la condición inicial (2.15) se conoce como solución fundamental de la EFP. Por otra parte, también la EFP se puede

escribir para la densidad de probabilidad $W(y, t)$ con una distribución inicial $W(y_0, t_0)$ distinta de la función delta mediante la definición

$$W(y, t) = \int P(y, t|y_0, t_0)W(y_0, t_0)dy_0. \quad (2.18)$$

De esta manera, si se multiplica a la Ec. (2.14) por $W(y_0)$ y se integra respecto a y_0 se obtiene la EFP para $W(y, t)$, es decir

$$\frac{\partial W(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}[a^{(1)}(y, t)W(y, t)] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}[a^{(2)}(y, t)W(y, t)]. \quad (2.19)$$

2.3.2. El caso multivariable

En este caso consideramos el vector de N variables estocásticas definido por $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_N)$, de tal manera que la ecuación de Langevin multivariable será ahora

$$\frac{dy_i}{dt} = A_i(\mathbf{y}, t) + B_{ij}(\mathbf{y}, t)\xi_j(t), \quad (2.20)$$

donde A_i son las componentes de un vector $\mathbf{A}(\mathbf{y}, t)$, y B_{ij} los elementos de la matriz $\mathbb{B}(\mathbf{y}, t)$, y $\xi_j(t)$ las componentes de un ruido vectorial $\boldsymbol{\xi}(t)$ cuyas propiedades estadísticas son las de un ruido blanco Gaussiano tal que:

$$\begin{aligned} \langle \xi_i(t) \rangle &= 0 \\ \langle \xi_i(t)\xi_j(t') \rangle &= 2\lambda \delta_{ij}\delta(t - t'). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Se puede demostrar que la EFP correspondiente para la densidad de probabilidad condicional $P(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}_0)$ en este caso se puede escribir como

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}_0)}{\partial t} &= -\sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial y_i}[a_i^{(1)}(\mathbf{y}, t)P(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}_0)] \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{i,j}^N \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j}[a_{ij}^{(2)}(\mathbf{y}, t)P(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}_0)], \end{aligned} \quad (2.22)$$

sujeta a la condición inicial

$$P(\mathbf{y}, 0|\mathbf{y}_0) = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0), \quad (2.23)$$

de tal manera que los coeficientes

$$a_i^{(1)}(\mathbf{y}, t) = A_i(\mathbf{y}, t) + DB_{jk}(\mathbf{y}, t) \frac{\partial B_{jk}(\mathbf{y}, t)}{\partial x_j}, \quad (2.24)$$

$$a_{ij}^{(2)}(\mathbf{y}, t) = 2DB_{ik}(\mathbf{y}, t)B_{jk}(\mathbf{y}, t). \quad (2.25)$$

Una vez calculados estos coeficientes, es posible construir la EFP tal como lo requiere la Ec. (2.22). De forma análoga como en el caso de una variable, también es posible escribir la EFP para la densidad de probabilidad conjunta $W(\mathbf{y}, t)$, donde

$$W(\mathbf{y}, t) = \int \cdots \int P(\mathbf{y}, t | \mathbf{y}_0) W(\mathbf{y}_0, t_0) d\mathbf{y}_0. \quad (2.26)$$

Capítulo 3

Termodinámica estocástica

En la literatura se han propuesto dos enfoques teóricos para describir el comportamiento fuera de equilibrio de los sistemas pequeños utilizando los conceptos convencionales de la termodinámica, como son el trabajo, el calor, la energía interna y la entropía. Uno es el propuesto por T. Hill [58], y el otro es el enfoque propuesto por K. Sekimoto [1], el cual se basa en aplicar dichos conceptos termodinámicos a lo largo de una trayectoria estocástica que describe una partícula browniana inmersa en un baño de temperatura. Para los propósitos de esta tesis usaremos la propuesta de Sekimoto y para ello es necesario introducir las definiciones del calor y trabajo que una partícula browniana puede intercambiar con sus alrededores (baño térmico), a lo largo de su trayectoria estocástica. A partir de dichas definiciones mostraremos cómo se obtiene la ecuación de balance de energía (tipo primera ley de la termodinámica) tanto en el régimen subamortiguado como en el amortiguado de la ecuación de Langevin. Éstos y otros conceptos de la termodinámica estocástica el lector interesado lo puede encontrar en el libro de K. Sekimoto titulado *Stochastic Energetics* [1].

3.1. Energética Estocástica

3.1.1. Conceptos de calor, trabajo y balance de energía a escala mesoscópica

De manera similar a como se formula el principio de conservación o balance de energía para un sistema termodinámico macroscópico que intercambia

calor y trabajo con sus alrededores, K. Sekimoto [1], fue capaz de formular el principio de conservación o balance de energía mediante el intercambio de calor y trabajo a lo largo de una trayectoria estocástica descrita por la dinámica de Langevin. En este sentido el interés consiste en conocer cuánta energía un sistema (la partícula browniana) puede intercambiar con sus alrededores (baño térmico o reservorio de calor), a lo largo de una trayectoria estocástica. Desde luego, es natural preguntarse si el intercambio de energía es o no la misma en cada realización. Para poder responder a estas preguntas, se debe recurrir a la dinámica de Langevin y no a la ecuación de Fokker-Planck, ya que esta última trata con un ensamble de trayectorias, en vez de una trayectoria individual. Así que nuestro estudio estará enfocado en las ecuaciones de Langevin para la PB, en los dos casos siguientes

$$\frac{dp}{dt} = -\alpha \frac{p}{m} - \frac{\partial V(x, a)}{\partial x} + \xi(t), \quad \frac{dx}{dt} = \frac{p}{m}, \quad (\text{subamortiguado}) \quad (3.1)$$

$$0 = -\alpha \frac{dx}{dt} - \frac{\partial V(x, a)}{\partial x} + \xi(t), \quad (\text{sobreamortiguado}), \quad (3.2)$$

donde $V(x, a)$ es la energía potencial y a un parámetro externo que en general depende del tiempo. La energética estocástica descrita por la ecuación de Langevin, requiere de tres ingredientes principales: un sistema (PB), un baño térmico y un agente externo. A lo largo de una realización del proceso estocástico, el intercambio de energía se lleva a cabo entre estas tres componentes. El calor se define como el intercambio de energía entre el sistema y el baño térmico y el balance de energía se deriva para cada realización. Una vez obtenida la energética de cada realización, la energética de las propiedades del ensamble del conjunto de trayectorias se obtienen de manera inmediata. Las ecuaciones de Langevin anteriores involucran los tres ingredientes, sistema, baño térmico y agente o sistema externo; estos términos tienen un paralelismo con la termodinámica expuesta en las secciones anteriores.

Sistema. Es una parte del universo cuyo estado está caracterizado por las variables x y p , de manera tal que la evolución de dicho estado lo describen las ecs. (3.1) y (5.3). Los conceptos de energía potencial y cinética pertenecen al sistema.

Baño térmico o reservorio de calor. Representa los alrededores en la que está inmerso el sistema (PB). El baño térmico está caracterizado por un sólo parámetro, la temperatura T . Las leyes de conservación de la energía

total, masa y momento, no tienen efecto sobre el estado del reservorio térmico. La interacción entre el baño térmico y el sistema está caracterizada por el coeficiente de fricción α y la temperatura T . La intensidad del ruido térmico $\xi(t)$, está caracterizada por ambos parámetros.

Sistema o agente externo. Es un agente externo capaz de controlar al sistema a través del parámetro a de la energía potencial $V(x, a)$. El término externo, significa que la evolución del parámetro a es independiente de las Ecs. (3.1) y (5.3).

En términos de escalas de tiempo, estos tres ingredientes, representan la escala intermedia representada por el sistema, la escala microscópica por el baño térmico y, la escala macroscópica por el sistema externo.

Ley de acción y reacción. La velocidad de una PB, conforme avanza en su trayectoria estocástica, depende de un desbalance en el número de colisiones que recibe de las moléculas del fluido (baño térmico), por ejemplo, si se mueve hacia adelante, recibirá más colisiones hacia adelante que hacia atrás. La transferencia total por unidad de tiempo (fuerza), se debe a la fuerza de amortiguamiento (fuerza de fricción) y la fuerza estocástica o fluctuante. Si suponemos que se cumple la ley de acción y reacción entre la PB y sus alrededores, entonces cuando los alrededores ejercen una fuerza $-\alpha dx/dt + \xi(t)$ sobre la partícula, la partícula a su vez ejercerá una fuerza de reacción $-(-\alpha dx/dt + \xi(t))$ sobre sus alrededores.

Concepto de calor. Si $dx(t)$ representa un cambio diferencial de la trayectoria en el intervalo dt , entonces el trabajo que realiza la PB sobre sus alrededores será el producto de esta variación $dx(t)$ por la fuerza $-(-\alpha dx/dt + \xi(t))dx(t)$. El trabajo puede ser positivo o negativo. Cuando es positivo representa una pérdida de energía del sistema y, $(-\alpha dx/dt + \xi(t))dx(t)$ es la energía transferida de los alrededores a la PB. Esta transferencia de energía se define como **calor**. Aunque el movimiento de las moléculas del baño térmico no están representadas explícitamente en la ecuación de Langevin, la ley de acción y reacción nos permite identificar cuánta energía ha sido transferida al reservorio térmico.

De forma similar como en la termodinámica macroscópica, asignamos el signo positivo cuando el sistema recibe energía de sus alrededores, por ejemplo cuando los alrededores realizan una cierta cantidad positiva de trabajo sobre el sistema, éste recibe una cierta cantidad de calor $d'Q > 0$, dada por

$$d'Q = (-\alpha dx/dt + \xi(t))dx(t). \quad (3.3)$$

Si se toman en cuenta los efectos de inercia, $d'Q = (-\alpha p/m + \xi(t))dx(t)$. También adoptaremos los mismos signos cuando el agente externo realice trabajo sobre el sistema. El símbolo d' concierne a procesos que representan un cambio infinitesimal dt , pero no es un diferencial exacto. Lo mismo será para el trabajo W .

Balance de energía con inercia. De acuerdo con las Ecs. (3.1) y (3.3), podemos ver que $d'Q = (dp/dt + \partial V/\partial x)dx(t)$. Sin embargo, también usamos las siguientes identidades que provienen de las energías cinética y potencial, es decir,

$$\frac{dp}{dt} dx(t) = \frac{dp}{dt} \frac{p}{m} dt = d\left(\frac{p^2}{2m}\right), \quad \frac{\partial V}{\partial x} dx(t) = dV(x(t), a) - \frac{\partial V}{\partial a} da. \quad (3.4)$$

Sustituyendo estas expresiones en la última expresión de $d'Q$, se tiene que

$$d\left(\frac{p^2}{2m} + V(x, a)\right) = d'Q + \frac{\partial V}{\partial a} da. \quad (3.5)$$

Si ahora identificamos a la energía total E como

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x, a), \quad (3.6)$$

y el trabajo hecho por el agente externo sobre el sistema como

$$d'W = \frac{\partial V}{\partial a} da, \quad (3.7)$$

entonces

$$dE = d'Q + d'W. \quad (3.8)$$

Esta es la ecuación de balance de la energía concerniente al sistema tal como se muestra en la Fig.3.1. Como podemos observar, es análoga a la primera ley de la termodinámica y, ambas han sido formuladas tomando en cuenta el principio de conservación de la energía. Es importante remarcar que la Ec. (3.8) se cumple a lo largo de cada realización o trayectoria estocástica de la PB.

Balance de energía sin inercia. En este caso consideramos la ecuación de Langevin (5.3) para obtener ahora

$$dV(x, a) = d'Q + \frac{\partial V}{\partial a} da, \quad (3.9)$$

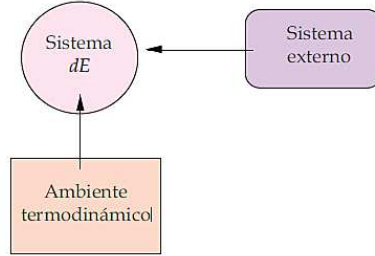


Figura 3.1: Ilustración esquemática del balance de energía.

de manera que entonces la ecuación de balance será

$$dV = d'Q + d'W. \quad (3.10)$$

Con estos resultados Sekimoto muestra que, de acuerdo con los conceptos derivados de la termodinámica clásica, el principio de conservación de la energía tipo primera ley también se cumple a nivel mesoscópico a lo largo de una trayectoria estocástica que describe una PB inmersa en un baño térmico. Las asignaciones hechas para la energía total E , $d'Q$ y $d'W$ son consistentes con la mecánica y la definición usual del trabajo.

3.2. Relaciones de fluctuación

3.2.1. Igualdad de Jarzynski

Cuando un sistema macroscópico se encuentra en contacto con un baño térmico, la segunda Ley de la termodinámica establece una desigualdad entre la cantidad de trabajo realizado sobre el sistema y el cambio en la energía libre. En el caso de un sistema microscópico estos resultados requieren un tratamiento estadístico debido a que las fluctuaciones térmicas influyen considerablemente en su comportamiento. En este caso se obtiene una distribución estadística de los valores de trabajo que nos proporciona mayor información que la obtenida por medio de argumentos termodinámicos tradicionales. Se ha encontrado que las fluctuaciones satisfacen una gran cantidad de relaciones aún fuera del equilibrio; en particular la relación entre la diferencia de energía libre y las fluctuaciones en el trabajo realizado sobre el sistema durante el proceso.

Para verificar lo anterior, a continuación se presentan dos relaciones de fluctuación, la igualdad de Jarsynski (IJ) y el teorema de Crooks (TC), que fueron establecidos para el trabajo termodinámico fuera de equilibrio. No obstante el teorema de Crooks abarca otras cantidades termodinámicas, entre ellas el calor, potencia y la producción de entropía. En esta tesis nos enfocamos en el trabajo y producción de entropía.

En esencia, la igualdad de Jarzynski permite determinar la energía libre entre dos estados de equilibrio a través de valores medidos del trabajo realizado sobre una trayectoria irreversible, $\lambda(t) : t_i \rightarrow t_f$

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F},$$

donde $\beta = 1/k_B T$, W es el trabajo irreversible y ΔF es la diferencia de energía libre entre dos estados de equilibrio i y f . El promedio, del lado izquierdo, es el que se realiza sobre un número infinito de realizaciones del experimento fuera del equilibrio y siempre bajo el mismo protocolo $\lambda(t)$.

Para poder entender el significado físico de la IJ haremos un breve repaso sobre termodinámica clásica de procesos irreversibles a través de un sistema termodinámico que consiste en una banda elástica para luego llevar estos conceptos a los sistemas pequeños. Tomamos como sistema pequeño a una hebra de ARN.

3.2.2. Experimento de una banda elástica

Uno de los extremos de una banda de goma está atada a una pared fija y el otro se ata a un resorte ideal, como se muestra en la Figura 3.2, donde z es la longitud de la banda y λ la distancia que hay desde la pared fija hasta la partícula atada en el extremo del resorte.

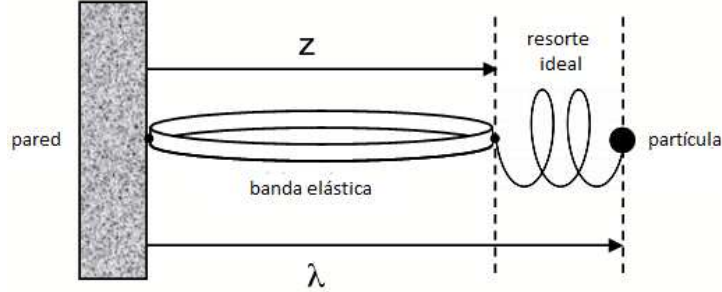


Figura 3.2: Estirando una banda elástica, desde el estado de equilibrio $\lambda(0) = \lambda_A$, hasta otro estado de equilibrio $\lambda(\tau) = \lambda_B$.

Inicialmente la banda y el medio circundante, aire, se encuentran en equilibrio y $\lambda(t)$, es el parámetro de control que depende del tiempo y que posee algún valor al tiempo inicial $t = 0$, es decir $\lambda(0) = A$. Estiramos de manera repentina la banda durante la cual ésta se calienta y alcanza un estado de no equilibrio en un tiempo finito τ , de tal manera que el protocolo toma el valor $\lambda(\tau) = B$. Éste valor se mantiene fijo permitiendo a la banda enfriarse y volver al equilibrio. Se trata entonces de un proceso irreversible que evoluciona de un estado de equilibrio $\lambda(0) = A$ hacia $\lambda(\tau) = B$ al aplicar trabajo externo sobre el sistema.

Durante el proceso de estiramiento el cambio en la energía interna del sistema será $\Delta U = W + Q$. La segunda ley de la termodinámica nos dice que

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq S_B - S_A,$$

la igualdad se cumple si el proceso es reversible. El trabajo irreversible será entonces

$$W = \Delta U - Q \geq \Delta U - T\Delta S = \Delta F$$

$$W \geq \Delta F, \quad \Delta F = W_{rev}$$

Algunas consecuencias importantes son:

- El trabajo irreversible es mayor que el trabajo reversible y por tanto $W_{dis} = W - \Delta F \geq 0$, es la cantidad de calor producido por las fuerzas disipativas que se transfiere del sistema al baño térmico.
- Para un proceso cíclico $\Delta F = 0$, $W_c \geq 0$ y por tanto $Q_c \leq 0$.

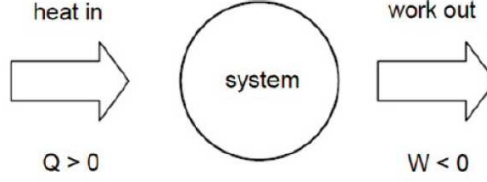


Figura 3.3: La segunda ley prohíbe esta situación para procesos cíclicos

El caso opuesto no es posible, es decir, $W_c < 0 < Q_c$. Sí lo fuera, tendríamos una máquina de movimiento perpetuo de segundo tipo (fluctuaciones térmicas $\Rightarrow$ trabajo). Por lo tanto para sistemas macroscópicos esto no se ha observado.

Consideramos ahora un proceso que se realiza en dos partes (proceso cíclico), en donde el parámetro de trabajo $\lambda(t)$ actúa de tal manera que el sistema pasa de un estado inicial de equilibrio, A , a otro estado de equilibrio, B , y viceversa. Dicho de otra manera, se ha aplicado trabajo externo sobre el sistema para producir el cambio de un estado de equilibrio a otro. Cuando va de $A \rightarrow B$ diremos que el proceso es hacia adelante y denotamos al parámetro de control como $\lambda(t)$, mientras que cuando va de $B \rightarrow A$ el proceso es hacia atrás y $\tilde{\lambda}(t)$ es el parámetro de control que está relacionado con el parámetro hacia adelante como $\tilde{\lambda}(t) = \lambda(\tau - t)$, dada una inversión temporal.

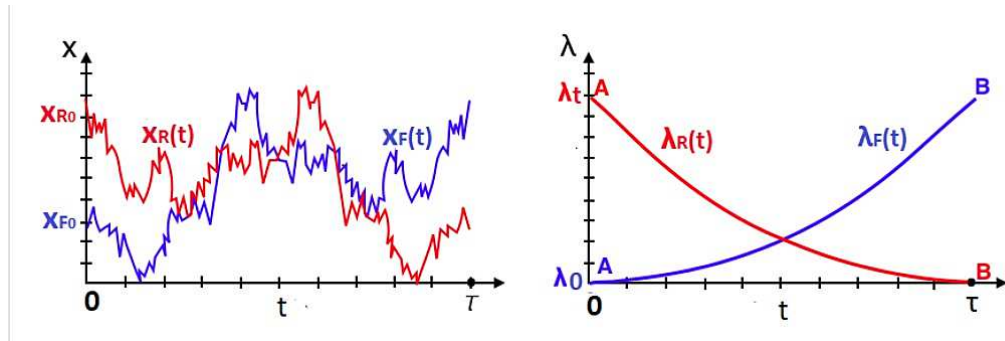


Figura 3.4: Proceso cíclico de $0 \rightarrow \tau$, y de $\tau \rightarrow 0$ para un protocolo λ .

Para el trabajo definimos a W_F como el trabajo hacia adelante y W_R como el trabajo hacia atrás. En ambos casos se cumple que: de $A \rightarrow B$ tenemos

$W_F \geq (F_B - F_A) = \Delta F$ y de $B \rightarrow A$, se tiene $W_R \geq F_A - F_B = -\Delta F$ por lo tanto, $-W_R \leq \Delta F \leq W_F$ y $W_c = W_R + W_F \geq 0$. Esto es consistente con la formulación de Thomson de la segunda ley.

3.2.3. Estirando una sola molécula (hebra de ARN).

Consideramos ahora el análogo microscópico, es decir, estiramos una molécula o hebra de ARN representado en la Figura 3.5, en la que se muestra a la hebra atada a dos microesférmas de poliestireno, una de ellas está sostenida por una micropipeta mientras que la otra es confinada por una trampa óptica. Todo el sistema está inmerso en una solución acuosa a presión y temperatura ambiente. El parámetro de control, λ , es la distancia desde la pipeta hasta el centro de la trampa óptica.

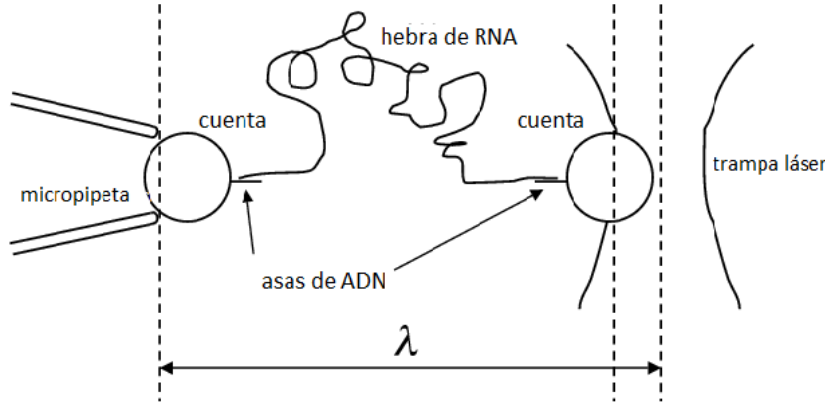


Figura 3.5: Doblamiento y desdoblamiento de una hebra de ARN confinada en una trampa óptica.

De nueva cuenta, el sistema se prepara en equilibrio a $\lambda(0) = A$ y luego se aplica trabajo sobre la cadena de ARN para estirla (variando la posición de la trampa óptica) de manera súbita, tal que λ varía de A a B . Luego, se deja relajar al sistema (pipeta y trampa óptica) hasta alcanzar el equilibrio con el baño manteniendo $\lambda(\tau) = B$ fijo.

Este experimento se hace varias veces, siempre bajo el mismo protocolo. El trabajo efectuado difiere de una realización a otra debido a la inevitable

presencia de las fluctuaciones térmicas entre la hebra de ARN y las moléculas del agua circundante, que dan lugar a fluctuaciones estadísticas en los valores del trabajo requerido para estirar la biomolécula. Es evidente en este caso que se tendrá una distribución de valores del trabajo $\rho(W)$, de manera tal que a nivel termodinámico se debe cumplir

$$\langle W \rangle \geq \Delta F.$$

Sin embargo, de esta distribución de valores del trabajo, cabría la posibilidad de obtener valores para los cuales $W < \Delta F$, es decir, fluctuaciones estocásticas fortuitas que nos muestren lo contrario a lo que establece la segunda Ley de la termodinámica, siendole esta manera consistente con el principio de la reversibilidad microscópica. Esta posibilidad se ilustra en la Fig. 3.6.

Proceso cíclico:

Consideremos ahora el proceso hacia adelante y hacia atrás entre los estados A y B (proceso cíclico). De nuevo, el trabajo realizado en cada medio ciclo es W_F y W_R asociados a los procesos de estiramiento y compresión de la hebra respectivamente y por lo tanto, el trabajo para un ciclo completo será $W_c = W_F + W_R$. Además, se cumple que $-W_R < \Delta F < W_F$. Al cabo de muchas repeticiones se mide el trabajo obteniéndose las distribuciones $\rho_F(+W)$ y $\rho_R(-W)$ para el proceso hacia adelante y hacia atrás respectivamente, por lo que

$$\langle -W_R \rangle \leq \Delta F \leq \langle W_F \rangle.$$

Termodinámicamente hablando esto nos conduce a que

$$W_c = \langle W_F \rangle + \langle W_R \rangle \geq 0, \quad (3.11)$$

lo cual es consistente con lo establecido por Kelvin-Planck de la segunda ley. Además, esta relación establece la posibilidad de observar un ciclo durante el cual se recupera más trabajo cuando la molécula se contrae que cuando se estira; es decir, $W_c < 0$, ver Figura 3.6 que muestra la interpretación estadística de la desigualdad de Clausius.

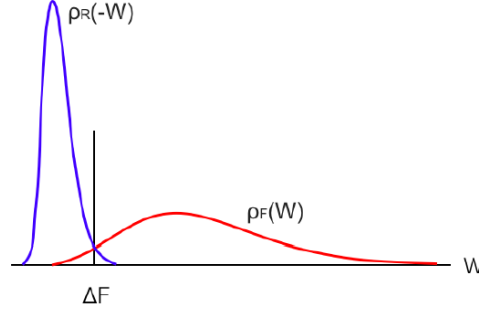


Figura 3.6: Distribuciones de trabajo para los procesos hacia adelante $\rho_F(+W)$ y hacia atrás $\rho_R(-W)$ (proceso cíclico).

Estos valores aparentemente contradicen la segunda ley, sin embargo, se interpretan como eventos ocasionales en los cuales las fluctuaciones térmicas contribuyen a manera de facilitar el proceso de estiramiento de la molécula de ARN.

Es debido a este tipo de sucesos que surgen en los sistemas pequeños que hubo la necesidad de establecer una descripción del trabajo termodinámico fuera de equilibrio a lo largo de una trayectoria estocástica. La IJ ofrece una descripción satisfactoria de cualquier proceso irreversible en términos de sus cantidades termodinámicas en equilibrio y además, es consistente con la segunda ley de la termodinámica. Para ver que esto es en efecto el caso, usamos la desigualdad de Jensen $\langle e^x \rangle \geq e^{\langle x \rangle}$. Así que

$$e^{-\beta \Delta F} = \langle e^{-\beta W} \rangle \geq e^{-\beta \langle W \rangle},$$

de donde podemos verificar que $\langle W \rangle \geq \Delta F$, que es consistente con la segunda ley. Para un proceso cíclico $\Delta F = 0$ y así $\langle e^{-\beta W_c} \rangle = 1$, entonces $\langle W_c \rangle \geq 0$.

Ahora bien, si $W = \Delta F \Rightarrow \rho_F(W) = \rho_R(-W)$ por lo que el trabajo es reversible y en consecuencia no hay trabajo disipativo.

Experimentalmente, en un trabajo publicado en 2020 que se titula *Fluctuation theorems in small systems: Extending thermodynamics to the nanos-*

cale del autor Félix Ritort se menciona lo siguiente:

La IJ implica la presencia de trayectorias en las que el trabajo disipado es negativo, esto significa que el calor del ambiente es absorbido por el sistema y convertido en trabajo mecánico útil. No existe violación alguna de la segunda ley, aún cuando así lo pareciera, puesto que la termodinámica no se enfoca en trayectorias individuales sino en el promedio de un número infinito de ellas.

3.2.4. Teorema de Crooks

Un año después de la publicación del trabajo de C. Jarzynski, Gavin Crooks publicó un artículo en el que se generaliza la igualdad de Jarzynski en el contexto de densidades de probabilidad para el trabajo termodinámico [8,9, 59]. En este apartado consideramos necesario mostrar lo más didáctico posible el teorema de Crooks y de ahí derivar la igualdad de Jarzynski. Para tal propósito Crooks considera una dinámica estocástica markoviana discreta en el tiempo y que además se supone microscópicamente reversible que cumple con la condición de balance detallado. Estas condiciones aseguran que el sistema es reversible en el tiempo y que las distribuciones de equilibrio están dadas por la distribución canónica.

Consideremos un sistema clásico en contacto con un baño térmico de temperatura constante T , de tal forma que algún grado de libertad pueda ser controlado externamente. La manipulación de este grado de libertad puede inducir una cierta cantidad de trabajo, un cambio en la energía y energía libre del sistema, así como un intercambio de calor con el baño térmico. Definimos como $\lambda(t) \equiv \lambda_t$ el parámetro de control (o protocolo) dependiente del tiempo que caracteriza a dicho grado de libertad. Como ejemplo, podemos considerar un gas clásico dentro de un cilindro, $x(t)$ es el vector de posición y momento de todas las partículas. En este caso el parámetro λ_t puede controlar el volumen del gas por medio de un pistón. La evolución temporal del sistema puede ser descrita por la dinámica de Langevin. El otro ejemplo es el modelo paradigmático de una partícula browniana atrapada en una trampa armónica de potencial, cuyo mínimo es arrastrado por una fuerza externa λ_t . El microestado (estado interno) del sistema está representado por las coordenadas del espacio fase $x = (q, p) = (\vec{q}_1 \dots, \vec{q}_n, \vec{p}_1 \dots, \vec{p}_n)$, que describe la posición y los momentos de todas las partículas del sistema. La energía de

cada estado del sistema es afectada por el parámetro de control λ_t de tal manera que dicha energía al tiempo t se define como $H(x_t, \lambda_t)$, donde también $x(t) \equiv x_t$. Por otro lado, en un ensamble canónico la probabilidad de equilibrio de un estado A , dado un valor fijo del parámetro de control λ está dado por

$$P(A|\lambda) = \frac{e^{-\beta H(A, \lambda)}}{\sum e^{-\beta H(x_i, \lambda)}} = \exp[\beta F(\beta, \lambda) - \beta H(A, \lambda)], \quad (3.12)$$

donde la suma se realiza sobre todos los estados del sistema y $F(\beta, \lambda) = -\beta^{-1} \ln \sum e^{-\beta H(x_i, \lambda)}$, es la energía libre de Helmholtz. Se desea ahora considerar la evolución temporal del sistema conforme el parámetro de control va tomando valores discretos fijos $\{\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_\tau\}$, en el intervalo de tiempo $[0, 1, \dots, \tau]$. Para una trayectoria del espacio fase podemos escribir

$$\lambda_0 = A \quad x_0 \rightarrow x_1 \rightarrow x_2 \cdots x_{\tau-1} \rightarrow \lambda_\tau = B, \quad (3.13)$$

donde $\lambda_0 = A$ el sistema se encuentra en el estado de equilibrio al tiempo $t = 0$, $\lambda_\tau = B$ el sistema está en el estado de equilibrio B . Se considera que la evolución temporal del sistema ocurre en dos sub-pasos. El primero es cuando el parámetro de control toma un nuevo valor λ_1 , de tal manera que el trabajo realizado por dicho parámetro será, $H(x_0, \lambda_1) - H(x_0, \lambda_0)$ (*cambio de energía debido al cambio de λ*). Después el estado del sistema evoluciona al estado x_1 manteniendo el parámetro λ_1 constante, de tal forma que durante este proceso, el sistema intercambia una cantidad de calor $H(x_1, \lambda_1) - H(x_0, \lambda_1)$ (*cambio de energía debido a la transición markoviana*) con el baño térmico. Este proceso se repite en cada intervalo de tiempo τ . Así que el trabajo total W realizado sobre el sistema, el calor total Q que el sistema intercambia con el baño, y el cambio total de la energía ΔH , estarán dados por

$$W = \sum_{t=1}^{\tau} [H(x_{t-1}, \lambda_t) - H(x_{t-1}, \lambda_{t-1})], \quad (3.14)$$

$$Q = \sum_{t=1}^{\tau} [H(x_t, \lambda_t) - H(x_{t-1}, \lambda_t)], \quad (3.15)$$

$$\Delta H = Q + W = H(x_\tau, B) - H(x_0, A). \quad (3.16)$$

Consideremos ahora un protocolo hacia adelante λ^F y su correspondiente protocolo inverso λ^R tal que $\lambda_t^F = \lambda_{\tau-t}^R$. Para las trayectorias hacia adelante

y hacia atrás se representan como

$$A = \lambda_0^F \rightarrow \lambda_1^F \rightarrow \cdots \rightarrow \lambda_\tau^F = B$$

$$A = \lambda_\tau^R \leftarrow \lambda_{\tau-1}^R \leftarrow \cdots \leftarrow \lambda_0^R = B.$$

De forma similar definimos las trayectorias hacia adelante X y hacia atrás $\hat{X}$, tales que $X = (x_0 \rightarrow x_1 \rightarrow \cdots \rightarrow x_\tau)$ y $\hat{X} = (x_0 \leftarrow x_1 \leftarrow \cdots \leftarrow x_\tau)$. Si $P_F(X)$ denota la probabilidad de generar la trayectoria X durante el proceso hacia adelante, y $P_R(\hat{X})$ la probabilidad de generar la trayectoria inversa, y debido a que el sistema es markoviano entonces la probabilidad de transición entre dos pasos $P_F(x_{t-1} \rightarrow x_t)$ depende sólo del estado inmediato anterior al tiempo $t - 1$ y no de los estados anteriores a éste. Así, la probabilidad de observar una trayectoria del espacio fase hacia adelante será

$$P_F(X) = P_{\lambda_1^F}(x_0 \rightarrow x_1) \cdots P_{\lambda_\tau^F}(x_{\tau-1} \rightarrow x_\tau). \quad (3.17)$$

Por otro lado, cada paso en el tiempo se supone que satisface la hipótesis de la reversibilidad microscópica [8, 57, 60], y por lo tanto satisfacen la condición de balance detallado para todos los valores fijos del parámetro de control λ , es decir

$$\frac{P_\lambda(x \rightarrow x')}{P_\lambda(x \leftarrow x')} = e^{-\beta[H(x', \lambda) - H(x, \lambda)]}. \quad (3.18)$$

Esta ecuación establece que la razón de las probabilidades de las trayectorias hacia adelante y hacia atrás también deben satisfacer la condición de balance detallado, es decir

$$\frac{P_{\lambda_1^F}(x_0 \rightarrow x_1) \cdots P_{\lambda_\tau^F}(x_{\tau-1} \rightarrow x_\tau)}{P_{\lambda_0^R}(x_\tau \rightarrow x_{\tau-1}) \cdots P_{\lambda_{\tau-1}^R}(x_1 \rightarrow x_0)} = \frac{e^{-\beta H(x_1, \lambda_1)} \cdots e^{-\beta H(x_\tau, \lambda_\tau)}}{e^{-\beta H(x_0, \lambda_1)} \cdots e^{-\beta H(x_{\tau-1}, \lambda_\tau)}} = e^{-\beta Q^F}, \quad (3.19)$$

donde hemos usado la Ec. (4.26), siendo Q^F la energía que el sistema intercambia con el baño conforme éste se mueve a lo largo de la trayectoria hacia adelante, y $-\beta Q^F$ es el cambio de la entropía del baño térmico ($Q^F = -Q^R$). La Ec. (3.19) establece la validez del balance detallado para todo proceso estocástico markoviano y microscópicamente reversible. Si ambas trayectorias hacia adelante y hacia atrás inician desde sus respectivos estados de equilibrio, entonces, de acuerdo con la Ec. (3.12), podemos mostrar que

$$\frac{P_F(X)}{P_R(\hat{X})} = \frac{P(x_0 | \lambda_0)}{P(x_\tau | \lambda_\tau)} e^{-\beta Q^F} = e^{\beta \Delta U - \beta \Delta F} e^{-\beta Q^F} = e^{\beta(W^F - \Delta F)}, \quad (3.20)$$

donde $W^F(X)$ es el trabajo realizado en el proceso hacia adelante. A partir de la expresión (3.20) se puede obtener la relación de Crooks. Para tal propósito calculamos la distribución de probabilidad para el trabajo $\mathcal{P}_F(W)$, esto es

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}_F(W) &= \int dX P_F(X) \delta(W - W^F(X)) \\
 &= \int dX P_R(\hat{X}) e^{\beta(W^F(X) - \Delta F)} \delta(W - W^F(X)) \\
 &= e^{\beta(W - \Delta F)} \int d\hat{X} P_R(\hat{X}) \delta(W + W^R(\hat{X})) \\
 &= e^{\beta(W - \Delta F)} \mathcal{P}_R(-W),
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

donde $dX = d\hat{X}$, y $W^F(X) = -W^R(\hat{X})$, luego entonces

$$\frac{\mathcal{P}_F(W)}{\mathcal{P}_R(-W)} = e^{\beta(W - \Delta F)}, \tag{3.22}$$

que es precisamente la relación de Crooks para el trabajo W . La igualdad de Jarzynski se obtiene de esta expresión mediante la integración

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int dW \mathcal{P}_F(W) = e^{-\beta \Delta F} \int dW \mathcal{P}_R(-W) = e^{-\beta \Delta F}, \tag{3.23}$$

que es debido a la condición de normalización de $\mathcal{P}_R(-W)$.

Capítulo 4

Relaciones de fluctuación: trabajo y producción de entropía

4.1. Relación de fluctuación para el trabajo

4.1.1. Modelo de oscilador armónico browniano

Dadas las descripciones teóricas del Capítulo 3 sobre el teorema de Crooks y la igualdad de Jarzynski, en este Capítulo 4, y en particular en la presente sección vamos a demostrar la validez del teorema de fluctuación para el trabajo termodinámico transitorio, mediante el modelo de una partícula browniana ligada a un potencial armónico cuyo centro puede ser arrastrado de forma arbitraria mediante un parámetro externo o protocolo dependiente del tiempo. Una vez obtenida la relación de fluctuación para el trabajo, la igualdad de Jarzynski se obtiene de manera inmediata. La propuesta se basa en el trabajo publicado en 2003 por R. van Zon y E. G. D. Cohen con el título *Stationary and transient work-fluctuation theorems for a dragged Brownian particle*. En este caso la partícula esférica de radio a y masa m está inmersa en un fluido con viscosidad η y temperatura T . El potencial armónico es de la forma

$$U(x, x^*(t)) = \frac{k}{2}(x - x^*(t))^2, \quad (4.1)$$

donde k es la rigidez o constante de fuerza del potencial y $x^*(t)$ es la posición del centro o mínimo del potencial, que a su vez representa el protocolo dependiente del tiempo $\lambda(t) = x^*(t)$. En $t = 0$, el mínimo del potencial se encuentra en el origen de coordenadas, es decir $x^*(0) = 0$, mientras que para

$t > 0$ suponemos que se mueve con velocidad arbitraria $\dot{x}^*(t) = v^*(t)$. La ecuación de movimiento que describe la PB es de tipo Langevin dada por

$$m\ddot{x} = -\alpha\dot{x} - k(x - x^*(t)) + \xi(t), \quad (4.2)$$

donde el primer término del lado derecho de esta ecuación es la fuerza de fricción, que conforme a la ley de Stokes $\alpha = 6\pi\eta a$ es el coeficiente de fricción, el segundo término es la fuerza del potencial y finalmente $\xi(t)$ es la fuerza fluctuante o ruido interno que satisface las propiedades estadísticas de un ruido blanco gaussiano tal que

$$\langle \xi(t) \rangle = 0; \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\alpha k_B T \delta(t - t'). \quad (4.3)$$

En el régimen sobreamortiguado se tiene que

$$\dot{x} = -b[x - x^*(t)] + \frac{1}{\alpha}\xi(t), \quad (4.4)$$

donde $b = k/\alpha$. Por otro lado, la definición de trabajo a lo largo de una trayectoria estocástica en un intervalo de tiempo $[0, \tau]$, tomando en cuenta la dependencia con el protocolo $\lambda(t)$, está dado por

$$W = \int_0^\tau \frac{\partial U(x, \lambda)}{\partial t} dt = \int_0^\tau \frac{\partial U(x, \lambda)}{\partial \lambda} \dot{\lambda} dt, \quad (4.5)$$

siendo $v^*(t) = \dot{\lambda}(t) = \dot{x}^*(t)$, de modo que

$$W = -k \int_0^\tau [x - x^*(t)] v^*(t) dt. \quad (4.6)$$

Para calcular la estadística del trabajo, vamos a introducir el siguiente cambio de variable $X = x - \langle x \rangle$, que nos facilitará los cálculos algebraicos. En este caso las ecuaciones diferenciales para X y $\langle x \rangle$, están dadas respectivamente por

$$\dot{X} = -aX + \frac{1}{\alpha}\xi(t), \quad (4.7)$$

$$\langle \dot{x} \rangle = -a\langle x \rangle + ax^*(t). \quad (4.8)$$

Y sus soluciones son

$$X(t) = X_0 e^{-at} + \frac{1}{\alpha} \int_0^t e^{-a(t-t')} \xi(t') dt', \quad (4.9)$$

y la solución para el promedio de x , se puede escribir después de una integración por partes como

$$\langle x \rangle = x^*(t) - \int_0^t e^{-a(t-t')} v^*(t') dt', \quad (4.10)$$

donde hemos asumido que $\langle x(0) \rangle = 0$. El trabajo en términos de X está dado por

$$W = -k \int_0^\tau [X + \langle x \rangle - x^*(t)] v^*(t) dt, \quad (4.11)$$

y su promedio es ahora

$$\langle W \rangle = -k \int_0^\tau [\langle x \rangle - x^*(t)] v^*(t) dt, \quad (4.12)$$

esto es porque $\langle X \rangle = 0$.

Sin embargo, de acuerdo con la Ec. (4.10) podemos verificar que

$$\langle W \rangle = k \int_0^\tau \int_0^t e^{-a(t-t')} v^*(t) v^*(t') dt dt'. \quad (4.13)$$

Por otro lado, la varianza definida por $\sigma_w^2 = \langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2$, se puede escribir en términos de la variable X de la siguiente forma

$$\sigma_w^2 = 2k^2 \int_0^\tau \int_0^t \langle X(t) X(t') \rangle v^*(t) v^*(t') dt dt'. \quad (4.14)$$

Luego, usamos la solución (4.9), para mostrar que

$$\langle X_0 X(t') \rangle = \langle X_0^2 \rangle e^{-at}, \quad (4.15)$$

donde el promedio $\langle X_0^2 \rangle = 1/\beta k$, con $\beta = 1/k_B T$. Además, debido a que el proceso estocástico $X(t)$ es estacionario entonces se cumple que $\langle X(t) X(t') \rangle = \langle X(0) X(t-t') \rangle$, de modo que la varianza, dada por la Ec. (4.14) se puede escribir como

$$\sigma_w^2 = \frac{2k}{\beta} \int_0^\tau \int_0^t e^{-a(t-t')} v^*(t) v^*(t') dt dt', \quad (4.16)$$

lo que nos muestra que la varianza $\sigma_w^2 = \frac{2}{\beta} \langle W \rangle$, que es el resultado esperado. De acuerdo con la Ec. (4.12), notamos que el trabajo es lineal en la variable

x y como éste es un proceso estocástico gaussiano, también el trabajo debe ser gaussiano, es decir,

$$P(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_W^2}} e^{-(W-\langle W \rangle)^2/2\sigma_W^2}, \quad (4.17)$$

$$P(-W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_W^2}} e^{-(W+\langle W \rangle)^2/2\sigma_W^2}. \quad (4.18)$$

Usando el hecho de que $\sigma_W^2 = \frac{2}{\beta}\langle W \rangle$, podemos concluir que

$$\frac{P(W)}{P(-W)} = e^{\beta W}, \quad (4.19)$$

que es precisamente la relación de Crooks (TFT). Podemos mostrar de dos maneras que el cambio de la energía libre $\Delta F = 0$. Una forma es a través de la igualdad de Jarzynski, es decir

$$\begin{aligned} e^{-\beta\Delta F} &= \langle e^{-\beta W} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta W} P(W) dW \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_W^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta W} e^{-(W-\langle W \rangle)^2/2\sigma_W^2} dW \\ &= \exp\left(\frac{\beta^2\sigma_W^2}{8} - \frac{\beta\langle W \rangle}{4}\right). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Puesto que $\sigma_W^2 = \frac{2}{\beta}\langle W \rangle$, entonces $e^{-\beta\Delta F} = 1$, y por tanto $\Delta F = 0$, o bien los estados de A y B son tales que $F(B) = F(A)$. La otra forma de mostrar que $\Delta F = 0$, es a través de la definición $F = -k_B T \ln Z$, siendo Z la función de partición dada por

$$Z = \int e^{-\beta U} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta k(x-x^*)^2/2} dx = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{k}}. \quad (4.21)$$

Debido a que la temperatura del baño térmico es constante entonces $Z = \text{cte}$, y por lo tanto F también es una constante, lo que nos permite concluir que $\Delta F = 0$. En otras palabras, el valor de la energía libre de Helmholtz en el estado A es el mismo que en el estado de equilibrio B . Luego entonces el modelo teórico propuesto de la partícula browniana ligada a un potencial armónico es consistente con el teorema de Crooks y los experimentos realizados por [69] dan un sustento sólido sobre la validez de dicho teorema.

4.2. Relación de fluctuación para la producción de entropía

La segunda ley de la termodinámica establece que la entropía de un sistema aislado siempre aumenta. La entropía sin embargo, es de naturaleza estadística y por tanto pueden existir eventos que ocasionalmente se desvíen de su valor promedio. Los teoremas de fluctuación hacen predicciones cuantitativas para observar eventos que violan la segunda ley para sistemas pequeños, comparando las probabilidades de las trayectorias que generan un incremento de la entropía con las trayectorias en las que se pueden observar una disminución de la entropía. En 2005 U. Seifert en su trabajo titulado “*Entropy Production along a Stochastic Trajectory and an Integral Fluctuation Theorem*” generalizó el concepto de entropía a una sola trayectoria estocástica. Y la producción total de entropía a lo largo de una trayectoria implica tanto la entropía de la partícula browniana como del cambio de entropía del baño térmico. Seifert mostró que el cambio de entropía total satisface el *teorema de fluctuación integral* (IFT por sus siglas en inglés), para cualquier condición inicial en un intervalo de tiempo finito, dado por $\langle e^{-\Delta s_{tot}} \rangle = 1$, donde Δs_{tot} es el cambio de la producción de entropía total. También demostró que se satisface en el estado estacionario de no-equilibrio y en un intervalo de tiempo finito, lo que Seifert nombró como *teorema de fluctuación detallada* (DFT por sus siglas en inglés). Este teorema ya había sido demostrado por simulación numérica para fluidos de corte en dos dimensiones y para la producción de entropía del baño térmico en el estado estacionario, pero en límite de tiempos largos [6, 17, 61–63].

Nuestro propósito en esta sección consiste en demostrar la validez del teorema de fluctuación detallado para la producción de entropía total, en el caso de no-equilibrio transitorio, siempre y cuando la distribución de probabilidad inicial de la variable estado sea una distribución canónica de equilibrio. La demostración se hará de acuerdo con la propuesta por Saha et al. [64], mediante dos modelos diferentes que admiten soluciones analíticas exactas: el primero consiste en que la partícula browniana ligada a una trampa armónica está sujeta a una fuerza externa dependiente del tiempo; y el segundo modelo consiste en que el mínimo o centro del potencial armónico es arrastrado de manera arbitraria.

4.2.1. Partícula en una trampa armónica sujeta a una fuerza externa dependiente del tiempo.

Consideramos una partícula browniana en un potencial armónico en contacto con un baño térmico a temperatura T . El sistema está sujeto a una fuerza impulsora dependiente del tiempo $f(t)$ y un potencial dado por $U_0 = (k/2)kx^2$. En el régimen sobreamortiguado la ecuación de Langevin se puede escribir como

$$\dot{x} = -ax + \frac{1}{\alpha}f(t) + \frac{1}{\alpha}\xi(t), \quad (4.22)$$

donde $a = k/\alpha$, k es la constante del resorte y $\xi(t)$ el ruido blanco Gaussiano con las propiedades

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\alpha k_B T \delta(t - t'). \quad (4.23)$$

El potencial efectivo en este caso está dado por $U(x, t) = (k/2)x^2 - xf(t)$. De acuerdo con los conceptos introducidos en el Capítulo 3, es posible calcular el trabajo termodinámico W , el cambio de energía interna ΔU , y el calor disipado al baño térmico Q , a lo largo de una trayectoria estocástica $x(t)$ durante un tiempo finito t . En este caso el trabajo está definido por

$$W = \int_0^t \frac{\partial U(x, t')}{\partial t'} dt' = - \int_0^t x(t') \dot{f}(t') dt. \quad (4.24)$$

El cambio en la energía interna se propone como

$$\Delta U = U(x(t), t) - U(x_0, 0) = \frac{1}{2}kx^2 - xf(t) - \frac{1}{2}kx_0^2, \quad (4.25)$$

donde la posición inicial de la partícula al tiempo $t = 0$ es x_0 y se supone por simplicidad que $f(0) = 0$. De acuerdo con la primera ley se tiene que

$$Q = W - \Delta U. \quad (4.26)$$

Inicialmente el sistema se prepara en equilibrio térmico para lo cual la función de distribución está dada por

$$P(x_0) = \sqrt{\frac{k}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{kx_0^2}{2k_B T}\right). \quad (4.27)$$

La distribución de probabilidad $P(x, t)$, sujeta a la condición inicial $P(x_0)$, se obtiene resolviendo la ecuación de Fokker-Planck, siendo en este caso

$$P(x, t) = \sqrt{\frac{k}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{k(x - \langle x \rangle)^2}{2k_B T}\right), \quad (4.28)$$

donde el promedio

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\alpha} \int_0^t e^{-a(t-t')} f(t') dt'. \quad (4.29)$$

Por otra parte, un cambio en la entropía del medio en un intervalo de tiempo está dada por (Δs_m)

$$\Delta s_m = \frac{Q}{T}. \quad (4.30)$$

La entropía de no equilibrio S del sistema está definida como

$$S(t) = - \int dx P(x, t) \ln P(x, t) = \langle s(t) \rangle, \quad (4.31)$$

la cual define la entropía dependiente de la trayectoria de la partícula, esto es

$$s(t) = - \ln P[x(t), t]. \quad (4.32)$$

Luego entonces, el cambio en la entropía del sistema para cualquier trayectoria durante un tiempo t está dado por

$$\Delta s = - \ln \left[\frac{P(x, t)}{P(x_0)} \right]. \quad (4.33)$$

Podemos observar que para una trayectoria dada $x(t)$, la entropía del sistema $s(t)$ depende de la densidad de probabilidad inicial y por lo tanto contiene la información sobre el ensamble completo. El cambio de entropía total a lo largo del tiempo t está dada por

$$\Delta s_{tot} = \Delta s_m + \Delta s. \quad (4.34)$$

De acuerdo con esta definición para la producción de entropía total, Seifert derivó el teorema de fluctuación integral (IFT por sus siglas en inglés), dada por

$$\langle e^{-\Delta s_{tot}} \rangle = 1, \quad (4.35)$$

donde los corchetes angulares denotan el promedio sobre el ensamble estadístico de realizaciones, o sobre el ensamble de trayectorias de tiempo finito. U. Seifert [2] ha mostrado que en el estado estacionario de no equilibrio, donde el sistema se caracteriza por una distribución estacionaria dependiente del tiempo, la existencia de un teorema de fluctuación más fuerte definido como teorema de fluctuación detallado (DFT por sus siglas en inglés), válido en intervalos de tiempo finito. Este teorema para la producción de entropía total satisface la siguiente relación:

$$\frac{P(\Delta s_{tot})}{P(-\Delta s_{tot})} = e^{\Delta s_{tot}}. \quad (4.36)$$

Debemos mencionar que si la distribución $P(\Delta s_{tot})$ es una gaussiana y satisface el IFT, entonces también satisface el DFT incluso si el sistema está en un estado de no equilibrio transitorio. Esto es precisamente lo que queremos probar en esta sección, siempre que el sistema esté preparando inicialmente en un estado de equilibrio como mostraremos a continuación.

De acuerdo con las ecuaciones dadas anteriormente podemos mostrar fácilmente que

$$\Delta s_{tot} = \frac{W - \Delta U}{T} - \ln \frac{P(x, t)}{P(x_0)}, \quad (4.37)$$

o más explícitamente

$$\Delta s_{tot} = \frac{1}{T} \left(W + \frac{1}{2} k \langle x \rangle^2 + x f - k x \langle x \rangle \right). \quad (4.38)$$

El trabajo W y la producción de entropía total Δs_{tot} son funciones lineales de $x(t)$, y ésta a su vez es una función lineal de la variable aleatoria gaussiana $\xi(t)$, es decir

$$x(t) = x_0 e^{-at} + \frac{1}{\alpha} \int_0^t e^{-a(t-t')} [f(t') + \xi(t')] dt'. \quad (4.39)$$

Por lo anterior podemos concluir que la distribución de probabilidad para Δs_{tot} será la distribución gaussiana

$$P(\Delta s_{tot}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left(-\frac{(\Delta s_{tot} - \langle \Delta s_{tot} \rangle)^2}{2\sigma^2} \right), \quad (4.40)$$

donde el promedio

$$\langle \Delta s_{tot} \rangle = \frac{1}{T} \left(\langle W \rangle - \frac{1}{2} k \langle x \rangle^2 + \langle x \rangle f \right), \quad (4.41)$$

y

$$\langle W \rangle = - \int_0^t \langle x(t') \rangle \dot{f}(t') dt', \quad (4.42)$$

donde $\langle x \rangle$ está dado por Ecuación (4.29). Por otra parte, la varianza $\sigma_s^2 = \langle (\Delta s_{tot})^2 \rangle - \langle \Delta s_{tot} \rangle^2$, se puede mostrar que es igual a

$$\begin{aligned} \sigma_s^2 &= \frac{1}{T} \left(\frac{\langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2}{T} + \frac{f^2}{k} + k \langle x \rangle^2 - 2 \langle x \rangle f \right) \\ &+ \frac{1}{T^2} (\langle Wx \rangle - \langle W \rangle \langle x \rangle) (2f - 2k \langle x \rangle) \\ &= \frac{1}{T} \left(2 \langle W \rangle + \frac{2f^2}{k} + k \langle x \rangle^2 - 2 \langle x \rangle f \right) \\ &+ \frac{1}{T^2} (\langle Wx \rangle - \langle W \rangle \langle x \rangle) (2f - 2k \langle x \rangle), \end{aligned} \quad (4.43)$$

donde hemos hecho uso de la identidad $\langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2 = 2T \left(\langle W \rangle + \frac{f^2(t)}{2k} \right)$. También, $\langle Wx \rangle - \langle W \rangle \langle x \rangle = \frac{T}{k} [k \langle x(t) \rangle - f(t)]$, de manera que se puede concluir que la varianza para la producción de la entropía total será

$$\sigma_s^2 = 2 \langle \Delta s_{tot} \rangle. \quad (4.44)$$

Este resultado nos muestra la validez del teorema de fluctuación para la producción de entropía total Ec. (4.36), incluso en el caso transitorio siempre que la distribución inicial de la variable de estado sea una distribución canónica. Además, DFT implica IFT.

4.2.2. Partícula browniana en una trampa armónica con arrastre de su centro

Para este caso, el potencial efectivo $U(x, t)$ está dado por

$$U(x, t) = \frac{1}{2} k \left(x - \frac{f(t)}{k} \right)^2 = \frac{k}{2} (x - x^*(t))^2, \quad (4.45)$$

donde $x^*(t) = \frac{f(t)}{k}$ representa el protocolo dependiente del tiempo que arrastra el centro del potencial con velocidad $\dot{x}^*(t) = \frac{\dot{f}}{k} = v^*(t)$. Este modelo ha sido ampliamente estudiado tanto experimentalmente [33] y teóricamente [11,12,34-36]. Ahora el trabajo tiene la forma de

$$W(t) \equiv \int_0^t \frac{\partial U}{\partial t'} dt' = - \int_0^t x(t') \dot{f}(t') dt' + \frac{f^2(t)}{2k}. \quad (4.46)$$

Con la distribución canónica de equilibrio dada por la Ec. (4.27) obtenemos la misma Ec. (4.28) para la densidad de probabilidad y el mismo valor medio dada por la Ec. (4.29). El cambio de la energía interna durante un tiempo t es

$$\Delta U = \frac{1}{2}k \left(x - \frac{f(t)}{k} \right)^2 - \frac{1}{2}kx_0^2. \quad (4.47)$$

La expresión para Δs_{tot} se reduce a

$$\Delta s_{tot} = \frac{W}{T} - \frac{f^2}{2kT} + \frac{xf}{T} + \frac{k\langle x \rangle^2}{2T} - \frac{kx\langle x \rangle}{T}. \quad (4.48)$$

De esa ecuación se deduce que $P(\Delta s_{tot})$ es gaussiana. De manera similar como en la sección anterior, podemos mostrar que

$$\langle \Delta s_{tot} \rangle = \frac{\langle W \rangle}{T} - \frac{f^2}{2kT} - \frac{k\langle x \rangle^2}{2T} + \frac{f\langle x \rangle}{T}. \quad (4.49)$$

También es posible mostrar que la varianza satisface

$$\sigma^2 = \frac{2\langle W \rangle}{T} - \frac{f^2}{kT} - \frac{k\langle x \rangle^2}{T} + \frac{2f\langle x \rangle}{T} = 2\langle \Delta s_{tot} \rangle, \quad (4.50)$$

donde $\langle W \rangle = \int_0^t \langle x(t') \rangle \dot{f}(t') dt'$ y $\langle x \rangle$ es la misma que la Ec. (4.29). Debido a la igualdad (4.50), se muestra la validez del DFT y del IFT para la producción de entropía total Δs_{tot} .

4.2.3. Partícula browniana en una trampa armónica con variación instantánea de su rigidez

Otro de los ejemplos que han sido estudiados para mostrar la validez de las relaciones de fluctuación para el trabajo, producción de entropía y la igualdad

de Jarzynski es el de una partícula browniana en un potencial armónico, cuya rigidez cambia de manera instantánea, de k_0 a k_1 en $t = 0$, o cambia de forma continua en el tiempo $k(t)$. En esta sección y por ofrecer resultados explícitos estudiamos sólo el caso del cambio instantáneo de la rigidez, haciendo una comparación con los procesos tipo expansión-compresión como es común en los procesos termodinámicos. Iniciamos nuestro estudio con la ecuación de Langevin para un oscilador armónico en el régimen sobreamortiguado que podemos escribir como

$$\dot{x} = -\frac{k}{\alpha}x + \sqrt{\frac{2k_B T}{\alpha}} \xi(t), \quad (4.51)$$

siendo k la rigidez del potencial y α el coeficiente de fricción. La ecuación de Fokker-Planck correspondiente para la densidad de probabilidad condicional $P(x, t|x_0)$, sujeto a la condición inicial $P(x, 0|x_0) = \delta(x - x_0)$, está dado por (véase la sección 2.3.1 del Capítulo 2)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial kxP}{\partial x} + \frac{k_B T}{\alpha} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \quad (4.52)$$

La solución explícita de esta ecuación está dada por [57, 65],

$$P(x, t|x_0) = \sqrt{\frac{k}{2\pi k_B T(1 - e^{-2at})}} \exp \left[-\frac{k(x - x_0 e^{-at})^2}{2k_B T(1 - e^{-2at})} \right], \quad (4.53)$$

con $a = k/\alpha$. Para este modelo estudiamos la relación de fluctuación para un proceso simple del trabajo, comenzando el proceso desde un estado de equilibrio a la temperatura T del baño térmico, y realizando un cambio instantáneo en la rigidez del potencial de k_0 a k_1 al tiempo $t = 0$; tomando en cuenta que el sistema está en contacto térmico todo el tiempo. De acuerdo con la definición de la producción de entropía dada en la Ec. (4.37), se tiene

$$\Delta S_{tot} = \frac{\Delta W - \Delta U}{T} + k_B \ln \left(\frac{P_i(x_0)}{P_f(x_1)} \right), \quad (4.54)$$

donde definimos que $x_0 = x(0)$, $x_1 = x(t)$, and $U(x) = kx^2/2$. También

$$\Delta W = \frac{1}{2}(k_1 - k_0)x_0^2, \quad (4.55)$$

$$\Delta U = \frac{1}{2}k_1 x_1^2 - \frac{1}{2}k_0 x_0^2, \quad (4.56)$$

de manera que

$$\Delta S_{tot} = -\frac{k_1}{2T}(x_1^2 - x_0^2) + k_B \ln \left(\frac{P_i(x_0)}{P_f(x_1)} \right). \quad (4.57)$$

Para la distribución inicial usamos la distribución canónica

$$P_i(x_0) = \sqrt{\frac{k_0}{2\pi k_B T}} \exp \left(-\frac{k_0 x_0^2}{2k_B T} \right), \quad (4.58)$$

y junto con la distribución dada por la Ec. (4.53) podemos calcular la distribución $P_f(x_1)$ al final del proceso, es decir

$$P_f(x_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} P^{k_1}(x_1, t|x_0) P_i(x_0) dx_0. \quad (4.59)$$

Después de evaluar la integración obtenemos

$$P_f(x_1) = \sqrt{\frac{\tilde{k}(t)}{2\pi k_B T}} \exp \left(-\frac{\tilde{k}(t) x_1^2}{2k_B T} \right), \quad (4.60)$$

donde

$$\tilde{k}(t) = \frac{k_0 k_1}{k_0 + e^{-2k_1 t/\alpha}(k_1 - k_0)}, \quad (4.61)$$

lo cual significa que $P_f(x_1)$ es una distribución gaussiana. Podemos ver claramente que $\tilde{k}(0) = k_0$ y $\tilde{k}(\infty) = k_1$. Con la sustitución de (4.60) en la Ec. (4.57), obtenemos la producción de entropía

$$\begin{aligned} \Delta S_{tot}(x_1, x_0, t) &= \frac{1}{2T}(k_1 - k_0)x_0^2 \\ &+ \frac{1}{2T}(\tilde{k}(t) - k_1)x_1^2 + \frac{k_B}{2} \ln \left(\frac{k_0}{\tilde{k}(t)} \right), \end{aligned} \quad (4.62)$$

que corresponde a la producción de entropía asociada a una trayectoria estocástica que empieza en x_0 y termina en x_1 en el tiempo t . Podemos calcular su promedio respecto a la distribución de probabilidad para tal trayectoria, es decir

$$\langle \Delta S_{tot} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P^{k_1}(x_1, t|x_0) P_i(x_0) \Delta S_{tot}(x_1, x_0, t) dx_0 dx_1, \quad (4.63)$$

y por tanto

$$\langle \Delta S_{tot} \rangle = \frac{k_B}{2} \left[\frac{k_1}{k_0} - \frac{k_1}{\tilde{k}(t)} + \ln \left(\frac{k_0}{\tilde{k}(t)} \right) \right]. \quad (4.64)$$

Podemos verificar que en $t = 0$, la producción de entropía $\langle \Delta S_{tot} \rangle = 0$, y para $t \rightarrow \infty$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta S_{tot} \rangle = \frac{k_B}{2} \left[\frac{k_1}{k_0} - 1 - \ln \left(\frac{k_1}{k_0} \right) \right], \quad (4.65)$$

de modo que $\langle \Delta S_{tot} \rangle \geq 0$, consistente con la segunda ley de la termodinámica en el equilibrio (esto es debido a que se satisface la desigualdad $\ln z \leq z - 1$, para todo z).

Consideremos ahora la estadística del trabajo termodinámico para la partícula browniana el cual está relacionado con la energía potencial a través del cambio instantáneo de la rigidez de dicho potencial, de acuerdo con la Ec. (4.55). En este caso el promedio del trabajo será

$$\langle \Delta W \rangle = \frac{k_B T}{2} \left(\frac{k_1}{k_0} - 1 \right). \quad (4.66)$$

La energía libre de Helmholtz es $F = -(1/\beta) \ln Z$, tal que $Z = \int e^{-\beta U(x)} dx$ es la función de partición y por lo tanto $\Delta F = (k_B T/2) \ln(k_1/k_0)$. Luego entonces el promedio del trabajo disipativo se escribe como

$$\langle \Delta W_d \rangle = \langle \Delta W \rangle - \Delta F = \frac{k_B T}{2} \left[\frac{k_1}{k_0} - 1 - \ln \left(\frac{k_1}{k_0} \right) \right]. \quad (4.67)$$

Podemos observar claramente que $\langle \Delta W_d \rangle / T$ es igual a la expresión (4.65), el cual es un resultado esperado porque ambos deben ser iguales en el equilibrio. Analicemos ahora qué ocurre con la igualdad de Jarzynski. En este caso el promedio $\langle e^{-\beta \Delta W} \rangle$ se muestra que satisface la expresión

$$\langle e^{-\beta \Delta W} \rangle = \int e^{-\beta \Delta W} P_i(x_0) dx_0 = \sqrt{\frac{k_0}{k_1}} = e^{-\beta \Delta F}, \quad (4.68)$$

y que corresponde precisamente a la igualdad de Jarzynski. También la relación de fluctuación integral para la producción de entropía es válida ya que

$$\langle e^{-\Delta S_{tot}/k_B} \rangle = \int e^{-\Delta S_{tot}/k_B} P(x_1|x_0) P_i(x_0) dx_0 dx_1. \quad (4.69)$$

Con la sustitución de las expresiones correspondientes se puede verificar que $\langle e^{-\Delta S_{tot}/k_B} \rangle = 1$.

Por último, veamos ahora la relación de fluctuación de Crooks. Para verificar esta relación, debemos calcular la distribución del trabajo hacia adelante $P_F(\Delta W)$ y hacia atrás $P_R(-\Delta W)$. Para obtener el trabajo hacia adelante usamos la Ec. (4.55) y escogemos $k_1 > k_0$. Pero $P_F(\Delta W)d\Delta W = P(x_0)dx_0$, tal que $dx_0 = (dx_0/d\Delta W)d\Delta W$. Así que

$$\begin{aligned} P_F(\Delta W) &= \left(\frac{k_0}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{k_0 x_0^2}{2k_B T} \right) \frac{1}{k_1 - k_0} \left(\frac{2\Delta W}{k_1 - k_0} \right)^{-1/2} \Theta(\Delta W) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T}} \left(\frac{k_0}{k_1 - k_0} \right)^{1/2} \Delta W^{-1/2} \exp \left(-\frac{k_0 \Delta W}{(k_1 - k_0)k_B T} \right) \Theta(\Delta W), \end{aligned} \quad (4.70)$$

donde $\Theta(x)$ es la función escalón. Para el proceso inverso el proceso comienza en equilibrio definido por k_1 , de tal manera que para formar el protocolo inverso debemos tener que $k_1 > k_0$, y el trabajo será $\Delta W = (1/2)(k_0 - k_1)x_1^2$. En este caso la distribución del trabajo corresponde a $P_R(\Delta W)d\Delta W = P_{eq}(x_1)dx_1$, tal que

$$\begin{aligned} P_R(\Delta W) &= \left(\frac{k_1}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{k_1 x_1^2}{2k_B T} \right) \frac{1}{k_0 - k_1} \left(\frac{2\Delta W}{k_0 - k_1} \right)^{-1/2} \Theta(-\Delta W) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T}} \left(\frac{k_1}{k_0 - k_1} \right)^{1/2} \Delta W^{-1/2} \exp \left(-\frac{k_1 \Delta W}{(k_0 - k_1)k_B T} \right) \Theta(-\Delta W), \end{aligned} \quad (4.71)$$

y por lo tanto

$$P_R(-\Delta W) = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T}} \left(\frac{k_1}{k_1 - k_0} \right)^{1/2} \Delta W^{-1/2} \exp \left(-\frac{k_1 \Delta W}{(k_1 - k_0)k_B T} \right) \Theta(\Delta W). \quad (4.72)$$

Finalmente, es fácil mostrar que la razón

$$\frac{P_F(\Delta W)}{P_R(-\Delta W)} = \sqrt{\frac{k_0}{k_1}} e^{\beta \Delta W} = e^{\beta(\Delta W - \Delta F)}, \quad (4.73)$$

que es precisamente la relación de fluctuación de Crooks.

Capítulo 5

Relaciones de fluctuación en un campo magnético

En este quinto y último capítulo, vamos a extender los estudios realizados en el Capítulo 4, para el caso de una partícula browniana con carga eléctrica q ligada a una trampa armónica, y bajo la acción externa de campos eléctrico y magnético. En este caso asumimos que el campo magnético es un vector constante que apunta a lo largo del eje z , es decir, $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, y el campo eléctrico un vector arbitrario que depende del tiempo $\mathbf{E}(t)$. El primer trabajo publicado para demostrar la validez del teorema de Crooks, tomando en cuenta la presencia de un campo magnético en la ecuación de Langevin fue desarrollado y publicado por Jayannavar y Sahoo en 2007 [25]. En dicha referencia los autores consideran dos casos particulares para el arrastre del centro del potencial, uno con velocidad constante y el otro con una fuerza tipo sinusoidal. También se muestra la validez de la igualdad de Jarzynski. Al año siguiente Jiménez-Aquino et al. [27], probaron la validez del teorema de Crooks, también en presencia de un campo magnético constante pero considerando un movimiento con velocidad arbitraria para el centro en la trampa armónica. Debido a que el campo magnético apunta en la dirección z , la ecuación de Langevin se puede descomponer en dos procesos independientes: uno se lleva a cabo en la misma dirección del campo magnético, mientras que el otro es perpendicular a dicho campo, es decir se lleva a cabo en el plano x - y . El proceso a lo largo del eje z es lo mismo que el caso estudiado en la Sección 4.2.2 y por lo tanto solo prestaremos atención al proceso en el plano x - y . En este plano definimos el vector de posición como $\mathbf{x} = (x, y)$, la velocidad como $\mathbf{u} = (v_x, v_y)$, la fuerza fluctuante proveniente de las fluctua-

ciones del campo eléctrico interno [66, 67] como $\boldsymbol{\xi}(t) = q\mathbf{E}_i(t) = (\xi_x, \xi_y)$ y, el protocolo dependiente del tiempo proveniente del campo eléctrico externo $\lambda(t) = \mathbf{E}_e(t) = (E_{ex}(t), E_{ey}(t))$, responsable de conducir al sistema fuera de equilibrio. Para los procesos inversos durante el intervalo de tiempo $[0, \tau]$, el protocolo debe ser tal que $\bar{\lambda}(t) = \lambda(\tau - t)$, la posición inversa $\bar{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{x}(\tau - t)$, la inversa de la velocidad $\bar{\mathbf{u}} = -\mathbf{u}(\tau - t)$, el trabajo inverso $\bar{W}(\mathbf{x}) = -W(\bar{\mathbf{x}})$, y finalmente el campo magnético inverso $\bar{\mathbf{B}} = -\mathbf{B}$.

El modelo de potencial armónico que se propone en este caso tiene la forma de $U(\mathbf{x}, \mathbf{x}^*(t)) = (k/2)|\mathbf{x} - \mathbf{x}^*|^2$, y por tanto la fuerza armónica será $\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{x}^*(t)) = -k(\mathbf{x} - \mathbf{x}^*)$, donde $\mathbf{x}^*(t) = \lambda(t) = (q/k)\mathbf{E}_e(t)$. Similarmente como en el caso estudiado antes, en $t = 0$ el mínimo está en el origen de coordenadas, $\mathbf{x}^*(0) = 0$, y para $t > 0$ el mínimo se mueve con velocidad arbitraria, tal que $\dot{\mathbf{x}}^*(t) = \mathbf{u}^*(t) = (q/k)\dot{\mathbf{E}}_e(t)$.

5.1. Ecuación de Langevin con campo magnético

Por las definiciones anteriores, la ecuación de Langevin en el plano x - y se puede escribir como

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\alpha\mathbf{u} + \frac{q}{c}\mathbf{u} \times \mathbf{B} - k(\mathbf{x} - \mathbf{x}^*(t)) + \boldsymbol{\xi}(t), \quad (5.1)$$

donde el término de ruido satisface las propiedades de un ruido blanco gaussiano con valor medio cero y función de correlación

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2\alpha k_B T \delta_{ij} \delta(t - t'). \quad (5.2)$$

En el régimen sobreamortiguado, la Ec. (5.1) se reduce a

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = -\Lambda\mathbf{x} + \Lambda\mathbf{x}^* + k^{-1}\Lambda\boldsymbol{\xi}(t), \quad (5.3)$$

donde Λ es una matriz dada por

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \bar{\alpha} & \bar{\Omega} \\ -\bar{\Omega} & \bar{\alpha} \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

donde $\bar{\alpha} = k/\alpha_e$, con $\alpha_e = \alpha(1 + C^2)$ siendo $C = \Omega/\alpha$, y $\Omega = qB/c$ la frecuencia de ciclotrón y $\bar{\Omega} = kC/\alpha_e$. El régimen anterior es válido en la

aproximación $km \ll \alpha(1 + C^2)$.

Para demostrar la relación de fluctuación para el trabajo introducimos nuevamente el cambio de variable $\mathbf{X} = \mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle$, que satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = -\Lambda\mathbf{X} + k^{-1}\Lambda\boldsymbol{\xi}(t), \quad (5.5)$$

$$\frac{d\langle \mathbf{x} \rangle}{dt} = -\Lambda\langle \mathbf{x} \rangle + \Lambda\langle \mathbf{x}^* \rangle. \quad (5.6)$$

La solución de la Ec. (5.6) se puede escribir, después de una integración por partes, como

$$\langle \mathbf{x}(t) \rangle = \mathbf{x}^*(t) - \mathcal{R}^{-1}(t) \int_0^t e^{-\bar{\alpha}(t-t')} \mathcal{R}(t') \mathbf{u}^*(t') dt', \quad (5.7)$$

ya que $\langle \mathbf{x}^*(0) \rangle = 0$. La solución para $\mathbf{X}(t)$ será

$$\mathbf{X}(t) = e^{-\bar{\alpha}t} \mathcal{R}^{-1}(t) \mathbf{X}_0 + \mathcal{R}^{-1}(t) \int_0^t e^{-\bar{\alpha}(t-t')} \bar{\boldsymbol{\xi}}(t') dt', \quad (5.8)$$

donde $\bar{\boldsymbol{\xi}}(t) = k^{-1}\Lambda\mathcal{R}(t)\boldsymbol{\xi}(t)$, y $\mathcal{R}(t) = e^{Wt}$ es una matriz de rotación de tal manera que

$$W = \begin{pmatrix} 0 & \bar{\Omega} \\ -\bar{\Omega} & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{R}(t) = \begin{pmatrix} \cos \bar{\Omega}t & \sin \bar{\Omega}t \\ -\sin \bar{\Omega}t & \cos \bar{\Omega}t \end{pmatrix}. \quad (5.9)$$

siendo $\mathcal{R}^{-1}(t) = e^{-Wt}$ la transpuesta de la matriz $\mathcal{R}(t)$.

5.1.1. Relación de fluctuación para el trabajo: partícula en una trampa armónica con arrastre de su centro

La definición del trabajo dada en la Sección 4.1.1, es equivalente al trabajo total hecho sobre el sistema en un tiempo finito τ , el cual está dado por [12]

$$\mathcal{W}_{tot} = \int_0^\tau \mathbf{u}^* \cdot \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{x}^*) dt. \quad (5.10)$$

Utilizando la variable $\mathbf{X}$, se tiene que

$$\mathcal{W}_{tot} = -k \int_0^\tau [\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{X} + \mathbf{u}^* \cdot (\langle \mathbf{x} \rangle - \mathbf{x}^*)] dt, \quad (5.11)$$

y su valor promedio será

$$\langle \mathcal{W}_{tot} \rangle = -k \int_0^\tau \mathbf{u}^* \cdot (\langle \mathbf{x} \rangle - \mathbf{x}^*) dt. \quad (5.12)$$

De la Ec. (5.7) es posible mostrar que

$$\langle \mathcal{W}_{tot} \rangle = k \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} e^{-\bar{\alpha}(t_1-t_2)} \mathbf{U}^*(t_1) \cdot \mathbf{U}^*(t_2) dt_2. \quad (5.13)$$

donde $\mathbf{U}^*(t) = \mathcal{R}(t)\mathbf{u}^*(t)$. Por otro lado, la varianza del trabajo, definida como $\sigma_{\mathcal{W}}^2 = \langle \mathcal{W}_{tot}^2 \rangle - \langle \mathcal{W}_{tot} \rangle^2$, se puede escribir como

$$\sigma_{\mathcal{W}}^2 = k^2 \int_0^\tau \int_0^\tau \mathbf{u}^*(t_1) \cdot \langle \mathbf{X}(t_1)\mathbf{X}(t_2) \rangle \cdot \mathbf{u}^*(t_2) dt_1 dt_2. \quad (5.14)$$

Podemos evaluar fácilmente la varianza si tomamos en cuenta la simetría de la función de correlación $\langle \mathbf{X}(t_1)\mathbf{X}(t_2) \rangle$, bajo el intercambio de t_1 y t_2 . En este caso

$$\sigma_{\mathcal{W}}^2 = 2k^2 \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} \mathbf{u}^*(t_1) \cdot \langle \mathbf{X}(t_1)\mathbf{X}(t_2) \rangle \cdot \mathbf{u}^*(t_2) dt_1 dt_2. \quad (5.15)$$

Por otro lado, por ser estacionario el proceso $\mathbf{X}(t)$, entonces también se debe cumplir que $\langle \mathbf{X}(t_1)\mathbf{X}(t_2) \rangle = \langle \mathbf{X}(0)\mathbf{X}(t_1 - t_2) \rangle$. Sin embargo, si usamos la solución (5.8) y suponemos que la correlación $\langle \mathbf{X}_0 \bar{\xi}(t) \rangle = 0$, entonces

$$\langle \mathbf{X}_0 \mathbf{X}(t) \rangle = e^{-\bar{\alpha}t} \mathcal{R}^{-1}(t) \langle \mathbf{X}_0 \mathbf{X}_0 \rangle. \quad (5.16)$$

Sabemos que la densidad de probabilidad estacionaria es la distribución canónica dada por $P(\mathbf{X}) = (\beta k / 2\pi) e^{-(\beta k / 2) |\mathbf{X}|^2}$ [29], y por consiguiente también se satisface $P(\mathbf{X}_0) = (\beta k / 2\pi) e^{-(\beta k / 2) |\mathbf{X}_0|^2}$, de modo que $\langle \mathbf{X}_0 \mathbf{X}_0 \rangle = (\beta k)^{-1} \mathbf{I}$, con $\mathbf{I}$ la matriz unidad. Podemos concluir que para $t_1 \geq t_2$

$$\langle \mathbf{X}_0 \mathbf{X}(t_1 - t_2) \rangle = \frac{1}{\beta k} e^{-\bar{\alpha}(t_1-t_2)} \mathcal{R}^{-1}(t_1) \mathcal{R}(t_2) \mathbf{I}. \quad (5.17)$$

Luego entonces, con la sustitución directa de esta ecuación en Ec. (5.15) la varianza será

$$\sigma_{\mathcal{W}}^2 = 2 \frac{k}{\beta} \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} e^{-\bar{\alpha}(t_1-t_2)} \mathbf{U}^*(t_1) \cdot \mathbf{U}^*(t_2) dt_2 = \frac{2}{\beta} \langle \mathcal{W} \rangle. \quad (5.18)$$

Debido a que el trabajo es lineal en la variable $\mathbf{x}$, y éste a su vez es gaussiano, entonces la distribución de probabilidad para el trabajo $P(\mathcal{W})$ es también gaussiana y satisface las mismas expresiones dadas en las Ecs. (4.17) y (4.18). De acuerdo con lo obtenido en la Ec. (5.18) podemos concluir que también se satisface la relación de fluctuación transitorio para el trabajo, es decir

$$\frac{P(\mathcal{W})}{P(-\mathcal{W})} = e^{\beta\mathcal{W}}. \quad (5.19)$$

Esta relación, nos muestra que cuando una partícula browniana con carga eléctrica en presencia de un campo magnético constante, y atrapada en una trampa armónica cuyo centro es arrastrado por una fuerza eléctrica dependiente del tiempo satisface la relación de fluctuación para el trabajo; muy similar a la relación obtenida para el oscilador armónico en ausencia del campo magnético. También se puede mostrar que $\langle e^{-\beta\mathcal{W}} \rangle = 1$, y por consiguiente $\Delta F = 0$, lo cual implica que $F(0) = F(\tau)$, es decir, la energía libre de Helmholtz tiene el mismo valor en el estado de equilibrio inicial y final.

De nueva cuenta, en situaciones de no equilibrio y a nivel microscópico donde las fluctuaciones son importantes, la relación (5.19) nos muestra que durante el proceso inverso o arrastre del centro de la trampa armónica hacia atrás, existe la probabilidad $P(-\mathcal{W}) = e^{-\beta\mathcal{W}}P(\mathcal{W})$, de obtener trabajo *reversible*, consistente con la reversibilidad microscópica, pero en contraposición con la segunda ley de la termodinámica.

5.1.2. Partícula browniana en una trampa armónica con variación instantánea de su rigidez

Veamos ahora qué ocurre con las relaciones de fluctuación estudiadas en la sección 4.2.3. si la partícula browniana tiene una carga eléctrica y además está bajo la acción de un campo magnético con las mismas características ya mencionadas. En este caso el potencial armónico es $U(x, y, z) = (k/2)|\mathbf{r}|^2$, y $\mathbf{r} = (x, y, z)$ el vector posición. Debido a la orientación del campo magnético el proceso se puede descomponer en dos procesos independientes, similar al caso anterior. En el plano x - y la ecuación de Langevin en el régimen sobreamortiguado se puede escribir ahora como

$$\dot{\mathbf{x}} = -\Lambda\mathbf{x} + B\xi(t), \quad (5.20)$$

donde las matrices

$$\Lambda = \frac{k}{\alpha_e} \begin{pmatrix} 1 & -C \\ C & 1 \end{pmatrix}, \quad B = \sqrt{\frac{2k_B T}{\alpha}} \frac{1}{(1+C^2)} \begin{pmatrix} 1 & C \\ -C & 1 \end{pmatrix}, \quad (5.21)$$

siendo $\boldsymbol{\xi}(t) = (\xi_x, \xi_y)$ un ruido blanco gaussiano con valor medio cero y función de correlación $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t-t')$. Su correspondiente ecuación de Fokker-Planck para la densidad de probabilidad condicional $P(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}_0)$, con la condición inicial $P(\mathbf{x}, 0 | \mathbf{x}_0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$, está dada por

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\Lambda \mathbf{x} P) + \frac{k_B T}{\alpha_e} \nabla_{\mathbf{x}}^2 P, \quad (5.22)$$

cuya solución explícita se puede escribir como [29],

$$P(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}_0) = \frac{k}{2\pi k_B T (1 - e^{-2\bar{k}t})} \exp \left[-\frac{k |\mathbf{x} - e^{-\Lambda t} \mathbf{x}_0|^2}{2T(1 - e^{-2\bar{k}t})} \right], \quad (5.23)$$

donde $\bar{k} = k/\alpha_e$. De forma similar que en el modelo de una dimensión, empezamos desde el estado de equilibrio a temperatura T , de tal manera que la rigidez del potencial sufre un cambio instantáneo de k_0 a k_1 en $t = 0$ y está en contacto térmico con el baño para todo tiempo posterior. Nuevamente la producción de entropía será

$$\Delta S_{tot} = \frac{\Delta W - \Delta U}{T} + k_B \ln \left(\frac{P_i(\mathbf{x}_0)}{P_f(\mathbf{x}_1)} \right), \quad (5.24)$$

donde $\mathbf{x}_0 = \mathbf{x}(0)$, $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}(t)$, y $U(\mathbf{x}) = k|\mathbf{x}|^2/2$. También

$$\Delta W = \frac{1}{2}(k_1 - k_0)|\mathbf{x}_0|^2, \quad (5.25)$$

$$\Delta U = \frac{1}{2}k_1|\mathbf{x}_1|^2 - \frac{1}{2}k_0|\mathbf{x}_0|^2, \quad (5.26)$$

y entonces

$$\Delta S_{tot} = -\frac{k_1}{2}(|\mathbf{x}_1|^2 - |\mathbf{x}_0|^2) + k_B \ln \left(\frac{P_i(\mathbf{x}_0)}{P_f(\mathbf{x}_1)} \right). \quad (5.27)$$

Para una distribución inicial

$$P_i(\mathbf{x}_0) = \frac{k_0}{2\pi k_B T} \exp \left(-\frac{k_0 |\mathbf{x}_0|^2}{2k_B T} \right), \quad (5.28)$$

podemos calcular la distribución $P_f(\mathbf{x}_1)$ de forma similar como en el caso de 1D es decir,

$$P_f(\mathbf{x}_1) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}_0)P_i(\mathbf{x}_0)d\mathbf{x}_0. \quad (5.29)$$

Con la sustitución de la distribución inicial y la distribución (5.23), y después de realizar la doble integración obtenemos

$$P_f(\mathbf{x}_1) = \frac{\tilde{k}(t)}{2\pi k_B T} \exp\left(-\frac{\tilde{k}(t)|\mathbf{x}_1|^2}{2k_B T}\right), \quad (5.30)$$

donde

$$\tilde{k}(t) = \frac{k_0 k_1}{k_0 + e^{-2k_1 t}(k_1 - k_0)}. \quad (5.31)$$

También $P_f(\mathbf{x}_1)$ es gaussiana. Igualmente $\tilde{k}(0) = k_0$ y $\tilde{k}(\infty) = k_1$. Sustituyendo la Ec. (5.30) en la Ec. (5.27) vemos que

$$\begin{aligned} \Delta S_{tot}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_0, t) &= \frac{1}{2T}(k_1 - k_0)|\mathbf{x}_0|^2 \\ &+ \frac{1}{2T}(\tilde{k}(t) - k_1)|\mathbf{x}_1|^2 + k_B \ln\left(\frac{k_0}{\tilde{k}(t)}\right), \end{aligned} \quad (5.32)$$

asociada a la trayectoria que inicia en $\mathbf{x}_0$ y termina en $\mathbf{x}_1$ al tiempo t . El promedio de la producción de entropía es ahora

$$\langle \Delta S_{tot} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}_0)P_i(\mathbf{x}_0)\Delta S_{tot}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_0, t) d\mathbf{x}_0 d\mathbf{x}_1. \quad (5.33)$$

Después de evaluar las expresiones correspondientes podemos verificar que

$$\langle \Delta S_{tot} \rangle = k_B \left[\frac{k_1}{k_0} - \frac{k_1}{\tilde{k}(t)} + \ln\left(\frac{k_0}{\tilde{k}(t)}\right) \right]. \quad (5.34)$$

De igual manera como en el caso de 1D, es evidente que en $t = 0$ $\langle \Delta S_{tot} \rangle = 0$, consistente con el tercer principio de la termodinámica y

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta S_{tot} \rangle = k_B \left[\frac{k_1}{k_0} - 1 - \ln\left(\frac{k_1}{k_0}\right) \right] \geq 0, \quad (5.35)$$

consistente con la segunda ley de la termodinámica.

Por otro lado, para la estadística del trabajo comenzamos con la energía potencial dada por la Ec. (5.25), cuyo promedio es

$$\langle \Delta W \rangle = k_B T \left(\frac{k_1}{k_0} - 1 \right). \quad (5.36)$$

La diferencia de energía libre en este caso será $\Delta F = k_B T \ln(k_1/k_0)$, por lo que el trabajo disipativo será entonces

$$\langle \Delta W_d \rangle = \langle \Delta W \rangle - \Delta F = k_B T \left[\frac{k_1}{k_0} - 1 - \ln \left(\frac{k_1}{k_0} \right) \right], \quad (5.37)$$

así que $\langle \Delta W_d \rangle / T$ es igual Ec. (5.35), como era de esperarse en el estado de equilibrio. También la igualdad de Jarzynski se cumple, puesto que

$$\langle e^{-\beta \Delta W} \rangle = \int e^{-\beta \Delta W} P_i(\mathbf{x}_0) d\mathbf{x}_0 = \frac{k_0}{k_1} = e^{-\beta \Delta F}. \quad (5.38)$$

La relación de fluctuación integral para la producción de entropía se obtiene del promedio

$$\langle e^{-\Delta S_{tot}/k_B} \rangle = \int e^{-\Delta S_{tot}/k_B} P(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}_0) P_i(\mathbf{x}_0) d\mathbf{x}_0 d\mathbf{x}_1, \quad (5.39)$$

y con la sustitución correspondiente de las expresiones se muestra que $\langle e^{-\Delta S_{tot}/k_B} \rangle = 1$.

Para la relación de fluctuación de Crooks, necesitamos calcular las distribuciones $P_F(\Delta W)$ y $P_R(-\Delta W)$ para los procesos hacia adelante y hacia atrás respectivamente. En este caso debemos usar la Ec. (5.25) y considerar que $P(x_0, y_0) dx_0 dy_0 = P(\Delta W, \theta) ||J|| d(\Delta W) d\theta$, donde $||J||$ es el jacobiano de la transformación. Aquí $x_0 = \sqrt{2\Delta W/(k_1 - k_0)} \sin \theta$ y $y_0 = \sqrt{2\Delta W/(k_1 - k_0)} \cos \theta$. De esta manera para el proceso hacia adelante usamos la Ec. (5.28) para obtener

$$P_F(\Delta W) = \beta k_0 (k_1 - k_0) \exp \left(-\frac{k_0 \beta \Delta W}{k_1 - k_0} \right) \Theta(\Delta W), \quad (5.40)$$

donde nuevamente $\Theta(x)$ es la función escalón. Para el proceso inverso el sistema se encuentra en equilibrio definido por k_1 , tomando en cuenta que $k_1 > k_0$, de manera tal que el trabajo realizado será $\Delta W = (1/2)(k_0 - k_1)(x_1^2 + y_1^2)$. Para este caso usamos ahora la transformación $P(x_1, y_1) dx_1 dy_1 =$

$P(\Delta W, \theta) ||J|| d(\Delta W) d\theta$, donde $x_1 = \sqrt{2\Delta W/(k_0 - k_1)} \sin \theta$ y $y_1 = \sqrt{2\Delta W/(k_0 - k_1)} \cos \theta$. Para la distribución inversa usamos la distribución (5.30) en equilibrio tal que $\tilde{k} = k_1$, y por lo tanto

$$P_R(\Delta W) = \beta k_1 (k_1 - k_0) \exp \left(-\frac{k_1 \beta \Delta W}{k_0 - k_1} \right) \Theta(-\Delta W), \quad (5.41)$$

así que

$$P_R(-\Delta W) = \beta k_1 (k_1 - k_0) \exp \left(-\frac{k_1 \beta \Delta W}{k_1 - k_0} \right) \Theta(\Delta W). \quad (5.42)$$

Con esto podemos concluir que

$$\frac{P_F(\Delta W)}{P_R(-\Delta W)} = \frac{k_0}{k_1} e^{\beta \Delta W} = e^{\beta(\Delta W - \Delta F)}, \quad (5.43)$$

que corresponde precisamente a la relación de fluctuación de Crooks.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo de tesis hemos usado el modelo de oscilador armónico browniano para demostrar la validez del teorema de fluctuación de Crooks para el trabajo termodinámico, en condiciones de no-equilibrio transitorio, así como la validez de la igualdad de Jarzynski. En este caso el protocolo o parámetro de control dependiente del tiempo es la velocidad de arrastre arbitrario del centro del potencial, responsable de conducir al sistema fuera de equilibrio. De forma similar, hemos utilizado el mismo modelo para demostrar la validez del teorema de fluctuación detallado en el caso transitorio para la producción de entropía total, siempre y cuando la distribución inicial sea la distribución canónica de equilibrio. Mostramos también la validez del teorema de Crooks y el teorema de fluctuación integral de la producción de la entropía total, cuando el parámetro de control, representado por la rigidez del potencial, experimenta un cambio repentino del valor de $k_0 \rightarrow k_1$ en el instante $t = 0$. Hemos complementado nuestro trabajo extendiendo.

Los estudios del Capítulo 4 han sido extendidos al problema del oscilador armónico browniano con carga eléctrica en presencia de un campo magnético constante y un campo eléctrico externo dependiente del tiempo que juega el papel del parámetro de control, responsable de conducir al sistema fuera de equilibrio. Nuestra contribución original en esta tesis se presenta en la subsección 5.1.2, donde probamos la validez de las relaciones de fluctuación del trabajo, y la relación de fluctuación de la producción de entropía total, en presencia del campo magnético, tomando en cuenta la variación instantánea de la rigidez del potencial.

Finalmente, queremos enfatizar que toda la metodología propuesta en este trabajo de tesis ha sido desarrollada en el contexto de los procesos estocás-

ticos markovianos, aunque es importante destacar que los teoremas de fluctuación también han sido formulados desde el punto de vista de los procesos no-markovianos [31]- [37]. Sin embargo, en presencia del campo magnético, algunas cantidades termodinámicas como es el caso de la potencia y el caso de la variación instantánea de la rigidez del potencial, son tareas pendiente para los procesos no-markovianos.

Bibliografía

- [1] K. Sekimoto, *Stochastic Energetics, Lect. Notes Phys. 799*. Springer, Berlin Heidelberg. (2010).
- [2] U. Seifert, *Entropy Production along a Stochastic Trajectory and an Integral Fluctuation Theorem*. Phys. Rev. Lett. 95, 040602, (2005).
- [3] U. Seifert, *Stochastic thermodynamics: principles and perspectives*. Eur. Phys. J. B 64, 423 (2008).
- [4] U. Seifert, *Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines*. Rep. Prog. Phys. 75, 126001 (2012).
- [5] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, *Dynamical Ensembles in Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Phys. Rev. Lett. 74, 2694 (1995).
- [6] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, *Dynamical ensembles in stationary states* J. Stat. Phys. 80, 931 (1995).
- [7] D. J. Evans and D. J. Searles, *The Fluctuation Theorem*. Adv. Phys. 51, 1529 (2002).
- [8] G. E. Crooks, *Nonequilibrium Measurements of Free Energy Differences for Microscopically Reversible Markovian Systems*. J. Stat. Phys. 90, 1481 (1998).
- [9] G. E. Crooks, *Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences*. Phys. Rev. E 60, 2721 (1999).
- [10] G. E. Crooks, *Path-ensemble averages in systems driven far from equilibrium*. Phys. Rev. E 61, 2361 (2000).

- [11] J. Kurchan, *Fluctuation theorem for stochastic dynamics*. J. Phys. A: Math. Gen. 31, 3719 (1999).
- [12] R. van Zon and E. G. D. Cohen, *Stationary and transient work-fluctuation theorems for a dragged Brownian particle*. Phys. Rev. E 67, 046102 (2003).
- [13] R. van Zon and E. G. D. Cohen, *Extended heat-fluctuation theorems for a system with deterministic and stochastic forces*. Phys. Rev. E 69, 056121 (2004).
- [14] M. Baiesi, T. Jacobs, C. Maes and N. S. Skantzos, *Fluctuation symmetries for work and heat*. Phys. Rev. E 74, 021111 (2006).
- [15] C. Jarzynski, *Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences*. Phys. Rev. Lett. 78, 2690 (1997).
- [16] C. Jarzynski, *Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements: A master-equation approach*. Phys. Rev. E 56, 5018 (1997).
- [17] C. Jarzynski, *Hamiltonian Derivation of a Detailed Fluctuation Theorem*. J. Stat. Phys. 98, 77 (2000).
- [18] R. Klages, W. Just, and C. Jarzynski, *Nonequilibrium Statistical Physics of Small Systems*. Reviews of nonlinear Dynamics and Complexity, Wiley, Weinheim, Germany, (2013).
- [19] C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort, *The Nonequilibrium Thermodynamics of Small Systems*. Physics Today 58: 43-48 (2005).
- [20] G. N. Bochkov and Yu. E. Kuzovlev, *Nonlinear fluctuation-dissipation relations and stochastic models in nonequilibrium thermodynamics: I. Generalized fluctuation-dissipation theorem*. Physica A 106, 443 (1981).
- [21] G. N. Bochkov and Yu. E. Kuzovlev, *Nonlinear fluctuation-dissipation relations and stochastic models in nonequilibrium thermodynamics: II. Kinetic potential and variational principles for nonlinear irreversible processes*. Physica A 106, 480 (1981).
- [22] L. P. Pitaevskii, *Rigorous results of nonequilibrium statistical physics and their experimental verification*. Phys. Usp. 54, 625 (2011).

-
- [23] G. N. Bochkov and Yu. E. Kuzovlev, *Fluctuation-dissipation relations. Achievements and misunderstandings*. Phys. Usp. 56, (6) 590 (2013).
- [24] R. Spinney and I. Ford, *Fluctuation Relations: A Pedagogical Overview*. (Primera Edición). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. pp.3-37, (2013).
- [25] A. M. Jayannavar and M. Sahoo, *Dragging of an electrically charged particle in a magnetic field*. Phys. Rev. E 75, 032102 (2007).
- [26] S. Saha and A. M. Jayannavar, *Nonequilibrium work distributions for a trapped Brownian particle in a time-dependent magnetic field*. Phys. Rev. E 77, 022105 (2008).
- [27] J. I. Jiménez-Aquino, R. M. Velasco, and F. J. Uribe, *Dragging of an electrically charged particle in a magnetic field*. Phys.Rev. E 78, 032102 (2008).
- [28] J. I. Jiménez-Aquino, F. J. Uribe, and R. M. Velasco, *Work-fluctuation theorems for a particle in an electromagnetic field*. J. Phys. A: Math. Theor. 43, 255001 (2010).
- [29] J. I. Jiménez-Aquino, *Entropy production theorem for a charged particle in an electromagnetic field*. Phys. Rev. E 82, 051118 (2010).
- [30] D. Roy and N. Kumar, *Langevin dynamics in crossed magnetic and electric fields: Hall and diamagnetic fluctuations*. Phys. Rev. E 78, 052102 (2008).
- [31] T. Ohkuma, *Irreversible work in a thermal medium with colored noise*. J. Stat. Mech: Theor. Exp. P10015 (2009).
- [32] T. Mai and A. Dhar, *Nonequilibrium work fluctuations for oscillators in non-Markovian baths*. Phys. Rev. E 75, 061101 (2007).
- [33] T. Speck and U. Seifert, *The Jarzynski relation, fluctuation theorems, and stochastic thermodynamics for non-Markovian processes*. J. Stat. Mech. L09002 (2007).
- [34] F. Zamponi, F. Bonetto, L. F. Cugliandolo, and J. Kurchan, *A fluctuation theorem for non-equilibrium relaxational systems driven by external forces*. J. Stat. Mech. P09013 (2005).

- [35] A. Puglisi and D. Villamaina, *Irreversible effects of memory*. Europhys. Lett. 88, 30004 (2009).
- [36] J. I. Jiménez-Aquino and R. M. Velasco, *Power fluctuation theorem for a Brownian harmonic oscillator*. Phys. Rev. E 87, 022112 (2013).
- [37] J. I. Jiménez-Aquino and R. M. Velasco, *The entropy production distribution in non-Markovian thermal baths*. Entropy, 16, 1917 (2014).
- [38] J. I. Jiménez-Aquino, *Non-Markovian work fluctuation theorem in crossed electric and magnetic fields*. Phys. Rev. E 92, 022149 (2015).
- [39] J. I. Jiménez-Aquino and M. Romero-Bastida, *Non-Markovian barotropic-type and Hall-type fluctuation relations in crossed electric and magnetic fields*. Phys. Rev. E 94, 032134 (2016).
- [40] J. R. Arias, *Termodinámica de no-equilibrio en sistemas pequeños*. Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA Nanociencia) y Centro Nacional de Biotecnología, CSIC. Cantoblanco 28049, Madrid, (2009).
- [41] T. Y. Wu, *Boltzman's H theorem and the Loschmidt and the Zermelo paradoxes*, *International Journal of Theoretical Physics*. Phys. Vol. 14, pages 289-294, (1975).
- [42] F. Ritort, *Single-molecule experiments in biological physics: methods and applications*. J. Phys: Condens. Matter 18, 531(2006).
- [43] F. Ritort, *Nonequilibrium fluctuations in small systems: From physics to biology*. Adv. Chem. Phys. 137, 31 (2008).
- [44] J. Sung, *Theoretical test of Jarzynski's equality for reversible volume-switching processes of an ideal gas system*. Phys. Rev. E 76, 012101, (2007).
- [45] J. M. G. Vilar and J. M. Rubi, *Failure of the Work-Hamiltonian Connection for Free-Energy Calculations*. Phys. Rev. Lett. 100, 020601, (2008).
- [46] S. Ciliberto, S. Joubaud, and A. Petrosyan, *Fluctuations in out-of-equilibrium systems: from theory to experiment*. J. Stat. Mech: Theor. Exp. P12003 (2010).

-
- [47] S. Ciliberto, R. Gomez-Solano, and A. Petrosyan, *Fluctuations, Linear Response, and Currents in Out-of-Equilibrium Systems*. Matter Phys. 4, 235 (2013).
- [48] J. Gieseler, R. Quidant, C. Dellago, and L. Novotny, *Dynamic relaxation of a levitated nanoparticle from a non-equilibrium steady state*. Nature Nanotech. 9, 358 (2014).
- [49] P. Mestres, I. A. Martinez, A. Ortiz-Ambriz, R. A. Rica, and E. Roldan, *Realization of nonequilibrium thermodynamic processes using external colored noise*. Phys. Rev. E 90, 032116 (2014).
- [50] R. Brown, *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*. Philosophical Magazine N. S. 4, 161-173, (1828).
- [51] E. Braun, *Un movimiento en zigzag*. Fondo de Cultura Económica, México, (1995).
- [52] A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik, 549(17), (1905).
- [53] A. Einstein, *Zur Theorie der Brownschen Bewegung*. Annalen der Physik, (19):371-381, (1906).
- [54] P. Langevin. “on the theory of brownian motion”. [“sur la théorie du mouvement brownien,” c. r. acad. sci. (paris) 146, 530-533 (1908)]. Am. J. of Phys., 65:1079-1081 (1997).
- [55] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein, *On the theory of the brownian motion*. Phys. Rev., 36:823-841, Sep (1930).
- [56] J. Perrin, *Les Atomes*. Constable & company LTD Orange Street Leicester Square WC, London, p. 115, (1914).
- [57] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation, Methods of Solution and Applications*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, (1984).

-
- [58] T. L. Hill, *Thermodynamics of small systems (Part I and II)*. Editorial Dover publications, Inc. (1963-1964).
 - [59] E. Boksenbojma, B. Wynantsa, and C. Jarzynski, *Nonequilibrium thermodynamics at the microscale: Work relations and the second law*. Physica A 389 4406-4417, (2010).
 - [60] S. R. de Groot and P. Mazur, *Nonequilibrium thermodynamics*. North-Holland, Amsterdam, (1962).
 - [61] D. J. Evans, E. G. D.Cohen and G. P. Morris, *Probability of Second Law Violations in Shearing Steady States*. Phys. Rev. Lett. 71, 2401, (1953); 71, 3616(E), (1993).
 - [62] J. Kurchan, *Fluctuation theorem for stochastic dynamics*. Phys. A 31, 3719, (1998).
 - [63] J. L. Lebowitz and H. Spohn, *A Gallavotti-Cohen-Type Symmetry in the Large Deviation Functional for Stochastic Dynamics*. J. Stat. Phys. 95, 333, (1999).
 - [64] S. Saha, S. Lahari and A. M. Jayannavar, *Entropy production theorems and some consequences*. Phys. Rev. E 80, 011117 (2009).
 - [65] N. van Kampen, *Stochastic Procesess in Physics and Chemistry*. 3rd ed. Elsevier, Amsterdam, (2007).
 - [66] J. B. Taylor, *Diffusion of Plasma Across a Magnetic Field*. Phys. Rev. Lett. 6, 262, (1961).
 - [67] B. Kusunoglu, *Movimiento browniano en un campo magnético*. Ann Phys. (N. Y.) 17, 259, (1962).
 - [68] J. Loschmidt, *Über den Zustand des Warmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft*. Viena. Ber., 73, 128-142, (1876).
 - [69] F. Ritort, *Fluctuation theorems in small systems: Extending thermodynamics to the nanoscale*. Europhysics News Vol. 41, No. 2 (2010).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00110

Matrícula: 2143807589

Relaciones de fluctuación
del trabajo y producción de
entropía



LIDIA CECILIA GONZALEZ MORALES
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 16:00 horas del día 23 del mes de febrero del año 2022 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DRA. NORMA SANCHEZ SALAS
DR. JOSE INES JIMENEZ AQUINO
DR. ISAAC PEREZ CASTILLO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (FISICA)

DE: LIDIA CECILIA GONZALEZ MORALES

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. NORMA SANCHEZ SALAS

VOCAL

DR. JOSE INES JIMENEZ AQUINO

SECRETARIO

DR. ISAAC PEREZ CASTILLO