



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00073

Matrícula: 2163802991

RELACIONES DE FLUCTUACIÓN  
TIPO HALL Y BAROTRÓPICO

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 31 del mes de mayo del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE  
DR. MAURICIO ROMERO BASTIDA  
DR. JOSE INES JIMENEZ AQUINO

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: SAMANTHA BIRIDIANA SEVERO MARTINEZ

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.



SAMANTHA BIRIDIANA SEVERO MARTINEZ

ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA FERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

VOCAL

DR. MAURICIO ROMERO BASTIDA

SECRETARIO

DR. JOSE INES JIMENEZ AQUINO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

UNIDAD IZTAPALAPA

# Relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRÍA EN FÍSICA

PRESENTA

SAMANTHA BIRIDIANA SEVERO MARTÍNEZ

ASESOR: DR. JOSÉ INÉS JIMÉNEZ AQUINO

SINODALES:

DR. MAURICIO ROMERO BASTIDA

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

Lugar: 31-Mayo-2019 12 HRS. EP-101



*Porque siempre me brindaron su apoyo y paciencia : José I. Jiménez,  
Ernesto, mi familia y mis amigos de UAMI.*

# Agradecimientos

**¡Que nadie se quede afuera, se la dedico a todos!**

## **Al Dr. José Inés**

En particular, agradezco a mi tutor, por haberme orientado en todos los momentos que necesité. Terminar este proyecto no hubiera sido posible sin su apoyo profesional de quien con apoyo y paciencia encausó mi trabajo con sus conocimientos, con el firme propósito de conseguir un producto comunicacional de alto nivel; comentarios útiles y constructivos, pero sobre todo por compartir su conocimiento. Quien con su gran trayectoria, ha logrado en mí culminar mis estudios con éxito.

## **A mi familia**

Dicen que la mejor herencia que nos pueden dejar los padres son los estudios, sin embargo, no creo que sea el único legado del cual yo particularmente me sienta muy agradecida, mis padres me han permitido trazar mi camino y caminar con mis propios pies. Ellos son mis pilares de vida, les dedico este trabajo de titulación. Pero sobre todo gracias mamá.

A mi hermano Robert, por creer en mí siempre, por llenarme de alegría día tras día, por todos los consejos brindados, por compartir horas y horas de películas, series y mucho bla, bla, bla; por las peleas y herir mi cuerpo de puro amor.

## **A Ernesto**

En el camino encuentras personas que iluminan tu vida, que con su apoyo alcanzas de mejor manera tus metas, quien a través de sus consejos, de su amor, paciencia y llenarme de dosis de alegría, me ayudó a concluir esta meta. A quien le debo su apoyo incondicional, por facilitarme los caminos para seguir, sin pedir nada a cambio y sin dudar de mi capacidad.

## **A mis amigos**

Con todos los que compartí dentro y fuera de las aulas. Aquellos amigos del cubito T-326, que se convierten en amigos de vida, gracias por todo su apoyo y diversión. A todos mis amigos de UAM-I, vecinos y futuros colegas que me ayudaron de alguna manera, gracias infinitas por toda su ayuda y buena voluntad.

## **A mis profesores**

Por su tiempo y dedicación, a mis sinodales de esta tesis:  
Al Dr. Mauricio Romero Bastida y la Dra. Patricia Goldstein Menache, muchas gracias por sus comentarios y apoyo.  
En particular, me siento agradecida y tengo en alta estima el aliento y el apoyo que recibí a lo largo de esta vida universitaria del Dr. Abel Camacho y Dr. José L. Correa, muchas gracias por compartir sus comentarios constructivos y compartir su conocimiento.

## **A las instituciones**

Y por supuesto, deseo expresar mi reconocimiento a mi amada universidad, la Universidad Autónoma Metropolitana, por ser la sede de todo el conocimiento adquirido en estos años. A todas las autoridades, por permitirme concluir con una etapa de mi vida, gracias por la paciencia, orientación y guiarme en el desarrollo de esta investigación.  
A CONACYT y al comité evaluador por todas las atenciones e información brindada a lo largo de este trabajo.

**¡Sin risas no hay vida!**

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
<b>2. Movimiento Browniano</b>	<b>7</b>
2.1. Introducción . . . . .	7
2.2. Ecuación de Langevin . . . . .	9
2.2.1. Desplazamiento cuadrático promedio . . . . .	11
2.3. Ecuación de Fokker-Planck . . . . .	13
<b>3. Efecto Hall Clásico</b>	<b>16</b>
3.1. Introducción . . . . .	16
3.1.1. Velocidad térmica, velocidad de arrastre, movilidad, resistividad . . . . .	17
3.1.2. Efecto Hall clásico . . . . .	22
<b>4. Relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico</b>	<b>26</b>
4.1. Introducción . . . . .	26
4.2. Termodinámica Clásica . . . . .	27
4.2.1. Primera ley de la termodinámica . . . . .	27
4.2.2. Segunda ley de la termodinámica . . . . .	28
4.2.3. Potenciales termodinámicos . . . . .	32
4.3. Relaciones de fluctuación . . . . .	33
4.3.1. La igualdad de Jarzynski . . . . .	33
4.3.2. Estirando y comprimiendo una hebra de ARN . . . . .	37
4.3.3. Teorema de Crooks . . . . .	40
4.4. Relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico . . . . .	41
4.5. Apéndice . . . . .	49

<b>5. Conclusiones</b>	<b>53</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>55</b>





# Resumen

El objetivo de este trabajo de tesis consiste en estudiar de manera explícita las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico a través de la solución de la ecuación de Fokker-Planck asociada a la dinámica de Langevin en el régimen sobre-amortiguado, para un conjunto de electrones independientes en presencia de los campos eléctrico y magnético ortogonales entre sí. También se muestra cual es el agente externo que realiza trabajo en ambos casos. El estudio está basado del artículo realizado por Roy y Kumar en 2008 [1], donde las soluciones que hemos estudiado son ligeramente diferentes a las propuestas en dicho artículo.

Para poder establecer estas relaciones de fluctuación, se consideró desarrollar la tesis en cuatro capítulos, los cuales hacen referencia a los conceptos requeridos, tales como movimiento Browniano ordinario para una partícula libre, efecto Hall clásico en un conductor y/o semiconductor, igualdad de Jarzynski y el teorema de Crooks.

Finalmente se mencionan las conclusiones que abordan los objetivos estudiados a las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico.

# Capítulo 1

## Introducción

La termodinámica clásica proporciona leyes o principios que describen las propiedades de un sistema cuando son afectadas por un intercambio de energía en forma de calor y trabajo con sus alrededores, siempre y cuando no se tome en cuenta la composición 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 primera ley establece el principio de conservación de la energía y define una función de estado termodinámico llamada *energía interna*. Por otro lado, la segunda ley de la termodinámica introduce el concepto de *entropía* y suministra los principios básicos y las limitaciones para los cuales las máquinas térmicas y refrigeradores pueden operar. La segunda ley también establece un límite estricto en la cantidad de trabajo que se realiza sobre un sistema cuando esté inmerso en un baño térmico y sea perturbado de su estado de equilibrio por un agente externo. Sin embargo, con el surgimiento y desarrollo de la mecánica estadística de Maxwell, Boltzmann y Gibbs, fue posible justificar a nivel microscópico, las propiedades macroscópicas de un sistema termodinámico, como son la presión, temperatura, capacidad calorífica, etc. Podemos decir entonces que la termodinámica es una teoría efectiva para describir las propiedades macroscópicas de un sistema, cuya justificación microscópica se obtiene mediante un análisis estadístico de sus constituyentes microscópicos. El éxito de la mecánica estadística se basa en la ley de los grandes números que afirma lo siguiente: conforme el número

de constituyentes (partículas) de un sistema se incrementa, menor son las desviaciones o fluctuaciones de su comportamiento promedio. Para todo sistema macroscópico dichas fluctuaciones son prácticamente nulas y por lo tanto, el valor promedio de cualquier cantidad coincide con el valor de cualquier cantidad observable.

Con los grandes avances de la tecnología moderna y el impresionante desarrollo de las computadoras nos encontramos en una era donde el mundo microscópico es cada vez más accesible. Hoy en día con los avances en las técnicas experimentales, formulación de modelos teóricos y simulación numérica por computadora han producido una comprensión más detallada del “mundo” microscópico. Por ejemplo, con los avances en la nanotecnología, ya es posible atrapar, controlar y manipular biomoléculas, tener una mejor comprensión del funcionamiento de las máquinas biomoleculares tales como miosina, quinesina y del código genético en células vivas [2]. También realizar experimentos del transporte molecular en canales iónicos, controlar el doblamiento y desdoblamiento de proteínas [3], construir micro robots con fines terapéuticos, etc. Para estos sistemas, de tamaño pequeño o microscópico, 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, surge entonces la siguiente pregunta: ¿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*”, o *termodinámica estocástica* [4, 5, 6], en los que las fluctuaciones estocásticas juegan un papel fundamental.

En los últimos 25 años 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 en los que las fluctuaciones estocásticas son muy importantes. Nos referimos a los llamados *teoremas de fluctuación* [7, 8, 9] y la *igualdad de Jarzynski* [10], como las relaciones teóricas esenciales que gobiernan el comportamiento de los sistemas fuera de equilibrio. Un número importante de trabajos teóricos [3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16] y experimentales [5, 17, 18, 19, 20] han sido reportados en la literatura, dando sustento a los diferentes aspectos

de los teoremas de fluctuación; cuyo rango de aplicación ha tenido lugar en los sistemas físicos, químicos y biológicos. Los teoremas de Fluctuación han sido derivados para diferentes cantidades físicas de interés tales como el trabajo, calor, potencia, producción de entropía, etc., en el marco de la termodinámica estocástica, donde dichos conceptos son definidos a lo largo de una trayectoria estocástica.

Con base a estas ideas, en 1997 C. Jarzynski [10] obtuvo una expresión importante que muestra la relación entre el trabajo irreversible y la diferencia de energía libre entre dos estados de equilibrio de un sistema inmerso en un baño térmico. La relación o igualdad de Jarzynski está dada por  $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$ , donde  $\beta$  es el inverso de la temperatura,  $W$  el trabajo irreversible entre dos estados de equilibrio, y  $\Delta F$  la diferencia de energía libre entre dichos estados de equilibrio. El promedio en el miembro izquierdo significa que  $W$  es una cantidad estocástica y por tanto habrá que tomar el promedio sobre todas las realizaciones o trayectorias estocásticas. Dos años posteriores al trabajo de Jarzynski, G. Crooks pudo obtener una relación más general en términos de la distribución de probabilidad del trabajo  $W$ , esto es,  $P_F(W)/P_R(-W) = \exp[\beta(W - \Delta F)]$ , donde  $P_F(W)$  es la probabilidad de observar o medir el trabajo  $W$  a lo largo de una trayectoria o proceso estocástico directo (proceso hacia adelante), y  $P_R(-W)$  la probabilidad de observar el trabajo en el proceso inverso (proceso hacia atrás). Ambos procesos se llevan a cabo mediante un protocolo o parámetro externo que depende del tiempo. En un trabajo reciente de Bochkov y Kuzovlev [11], se muestra que los teoremas de fluctuación, el teorema de Crooks, y la igualdad de Jarzynski son formulaciones alternativas o casos particulares de una teoría de fluctuación-disipación generalizada.

Los experimentos mencionados anteriormente se han llevado a cabo para demostrar la validez de los teoremas de fluctuación y la igualdad de Jarzynski. La mayoría de ellos están relacionadas con el confinamiento de partículas Brownianas en trampas ópticas (trampa que modela un potencial armónico). Por ejemplo, la igualdad de Jarzynski fue verificada experimentalmente por primera vez por Carlos Bustamante y colaboradores en la Universidad de Berkeley, California [15], quienes midieron el trabajo ejercido sobre una hebra de ARN en varios procesos de desdoblamiento de la molécula usando una pinza óptica. También el grupo de científicos experimentales de la Universidad de Barcelona, España, liderados por el físico

catalán Felix Ritort [21], han corroborado experimentalmente la igualdad de Jarzynski mediante el plegamiento y desdoblamiento de proteínas. El teorema de Crooks fue verificado experimentalmente al comprimir y descomprimir una horquilla de ARN [8].

Los teoremas de fluctuación también han sido confirmados teóricamente en el caso de una partícula Browniana con carga eléctrica en una trampa armónica en presencia de campos eléctrico y magnético cruzados. Sin embargo, la confirmación experimental de dichas propuestas todavía no ha sido llevada a cabo. Siguiendo esta línea de investigación, cabe destacar el trabajo de Roy y Kumar publicado en 2008 con el siguiente título en inglés: “*Langevin dynamics in crossed magnetic and electric fields: Hall and diamagnetic fluctuations*” [1]. En dicho trabajo los autores obtuvieron expresiones alternativas de algunas relaciones de fluctuación que nombraron como *relaciones de fluctuación tipo Hall, barotrópico y diamagnético*. Fueron obtenidas mediante el modelo de Langevin para un enjambre independiente de electrones realizando movimiento Browniano en presencia de campos eléctrico y magnético cruzados. El modelo propuesto por Roy y Kumar se espera sea más apropiado para los conductores de baja densidad de portadores de carga a altas temperaturas y de lenta movilidad. Entre éstos se sugiere a los semiconductores con una significativa interacción entre electrones y fonones. Las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico fueron establecidos mediante la solución de la ecuación de Fokker-Planck asociada a la dinámica de Langevin. La relación de fluctuación tipo Hall fue establecido a través del cociente  $P(y, t)/P(-y, t)$ , donde  $P(y, t)$  es la probabilidad de observar (medir) un valor de la trayectoria  $y(t)$  al tiempo  $t$ , en el proceso directo (hacia adelante), y  $P(-y, t)$  la probabilidad de observar (medir) un valor de la trayectoria  $y(t)$  al tiempo  $t$ , en el proceso inverso (hacia atrás). De forma enteramente análoga, la relación de fluctuación barotrópica se establece a través del cociente de probabilidades  $P(x, t)/P(-x, t)$ . Los autores mostraron que ambas están relacionadas con el trabajo que realiza el agente externo.

El objetivo de esta tesis consiste en mostrar la manera explícita de cómo se pueden obtener las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico, así como mostrar cuál es el agente externo que realiza trabajo en cada caso. La estrategia de solución que estudiamos en esta tesis es ligeramente diferente a la que propusieron Roy y Kumar. Queremos destacar aquí que la relación

de fluctuación tipo barotrópico fue nombrado de esta manera debido a la similitud matemática que muestra con el perfil de la presión barotrópica en la región de la atmósfera más cercana a la superficie terrestre, suponiendo que en dicha región la temperatura se mantiene constante. La expresión más interesante que dichos autores establecieron es la relación de fluctuación tipo Hall, debido también a la similitud matemática que muestra con el efecto Hall clásico descubierto por el mismo Edwin Herbert Hall en 1879 [22]. Un detalle interesante que vale la pena destacar en esta tesis es el siguiente: el trabajo total proveniente de la suma de los trabajos barotrópico y de Hall, satisface el teorema Crooks. Este detalle no fue considerado en el artículo de Roy y Kumar.

Son varios los conceptos que hemos requerido para poder establecer y entender las relaciones de fluctuación antes mencionadas. Por esta razón consideramos conveniente desarrollar esta tesis en cuatro capítulos. En el capítulo 2, damos un repaso sobre la teoría del movimiento Browniano ordinario para una partícula libre. En el capítulo 3, estudiamos los conceptos necesarios para poder establecer el efecto Hall en un conductor o en un semiconductor. Dicho efecto tiene que ver con la diferencia de potencial inducida y que se establece en los costados laterales del conductor, transversal a la dirección del campo aplicado. El potencial inducido es precisamente el potencial de Hall. Éste y la energía potencial de Hall se pueden escribir también como el producto entre los campos eléctrico y magnético cruzados. Este producto de los campos es precisamente el efecto que aparece de manera natural en la relación de fluctuación en la dirección transversal  $y$  que obtuvieron Roy y Kumar, y por esta razón lo nombraron como relación de fluctuación tipo Hall. Para poder entender las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico, estudiamos en el capítulo 4 lo concerniente a la igualdad de Jarzynski y el teorema de Crooks. Mostramos explícitamente cómo dichas relaciones están relacionadas con el teorema de Crooks. Finalmente, nuestras conclusiones son formuladas en el capítulo 5 y antes de las referencias bibliográficas incluimos un apéndice de algunos cálculos explícitos.

## Capítulo 2

# Movimiento Browniano

### 2.1. Introducción

El movimiento Browniano es uno de los fenómenos físicos que ha sido identificado como un proceso estocástico fuera de equilibrio. En 1827 el botánico escocés Robert Brown [23], realizó experimentalmente una investigación muy minuciosa sobre el comportamiento de una suspensión de pequeños granos de polen en una solución de agua en condiciones normales ( $p = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 20^\circ \text{ C}$ ). Observó en un microscopio óptico que los granos de polen se encuentran en un estado muy animado e irregular de movimiento, el cual fue nombrado como movimiento Browniano (MB) en honor a [Robert Brown]. Podemos decir entonces que el MB es un movimiento en forma de zigzag que realizan partículas pequeñas, del orden de micras ( $1 \text{ micra} = 10^{-6} \text{ m}$ ), que se encuentran inmersas en un fluido, ya sea líquido, gas, plasma, etc., como se muestra en la Fig. 2.1.

R. Brown no fue capaz de dar una explicación de las causas de dicho movimiento, ni tampoco los científicos más destacados de esa época [24]. Con el resurgimiento y desarrollo de la teoría cinética molecular de Maxwell y Boltzmann a mediados del siglo XIX, comenzaba a surgir la sospecha de que el MB era consecuencia de las colisiones entre las moléculas del fluido con dicha partícula, en el supuesto caso de que la materia estuviera constituida por átomos y moléculas, tal como lo supusieron Maxwell y Boltzmann. Sin embargo, la hipótesis de la estructura atómica y molecular de la materia no fue del todo aceptada, debido a las controversias y contradicciones que



surgían al tratar de explicar el MB.

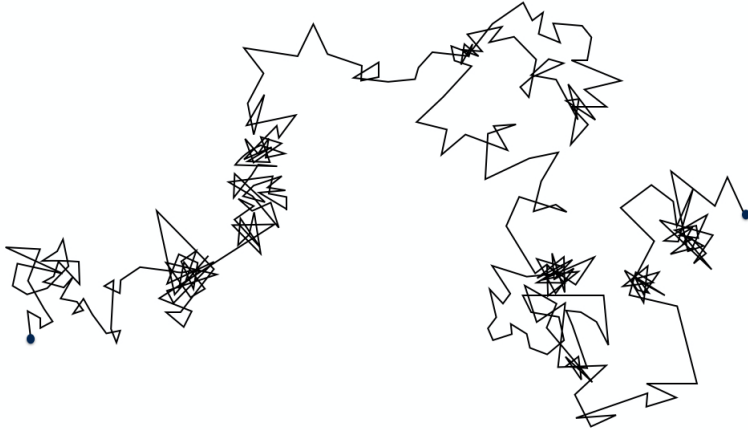


Figura 2.1: Movimiento Browniano

Inclusive surgió la idea de que dicho fenómeno podría violar la segunda ley de la termodinámica. Todas las controversias y confusiones que se generaron para explicar las causas del MB prevalecieron hasta 1905, año en que el físico alemán Albert Einstein [25] las identificó de forma definitiva y audaz. Un año después del trabajo de Einstein, el científico polaco Marian Smoluchowski [26] publica un artículo donde de manera independiente, propone un método de solución alternativo (método del caminante al azar) al problema del MB. En 1908 el físico francés Paul Langevin [27], propone otro método muy distinto, pero más simple que los dos anteriores, basado en la segunda ley de Newton. El resultado teórico propuesto por Einstein para el desplazamiento cuadrático promedio, fueron corroborados experimentalmente por el físico francés Jean Perrin y colaboradores [28] en 1909, confirmando de forma contundente la hipótesis acerca de la estructura atómica de la materia.

Una vez establecidas las estrategias de solución al problema del MB, comenzó a desarrollarse la metodología matemática subyacente para mostrar que el esquema de Einstein y el de Langevin, son dos propuestas equivalentes de solución al problema del MB. El método fue propuesto por primera vez por Ornstein y Uhlenbeck en su artículo de 1930, donde mostraron que

es posible obtener una ecuación para la distribución de probabilidad, llamada ecuación de Fokker-Planck, a partir de la ecuación de Langevin [29]. En la actualidad, existe una enorme cantidad de trabajos que tienen que ver con las distintas aplicaciones del MB, y donde se muestran los distintos métodos de solución que van desde ecuaciones maestras, ecuaciones de Fokker-Planck y/o ecuaciones diferenciales estocásticas de Langevin o sus posibles generalizaciones.

Para los propósitos de esta tesis, en este capítulo vamos a establecer de manera resumida los resultados más importantes del MB mediante métodos matemáticos reportados en la literatura actual [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41], [42], [43], [44], [45], [46].

## 2.2. Ecuación de Langevin

La ecuación de Langevin asociada a una partícula Browniana inmersa en un fluido de temperatura  $T$  está 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. La ec. (4.29) representa una ecuación diferencial estocástica con ruido aditivo  $\xi(t)$  que satisface las propiedades de un ruido blanco Gaussiano, con valor medio  $\langle \xi(t) \rangle = 0$  y función de correlación

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

siendo  $\lambda$  la intensidad del ruido. La solución formal de la ec. (4.29) está dada por

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

donde  $v_0 = v(0)$  es la condición inicial. Usando la ec. (2.2) podemos mostrar que la función de correlación a dos tiempos está dada por

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{2\lambda}{m^2} \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} \delta(t'_1 - t'_2) dt'_1 dt'_2. \quad (2.4)$$

Esta doble integral se puede evaluar tomando en cuenta dos casos en el orden del tiempo, si  $t_1 > t_2$  o  $t_2 > t_1$ . En primer lugar vemos que la función  $\delta(t'_1 - t'_2)$  limita los valores de  $t'_1 = t'_2$ . Es posible demostrar que la doble integral conduce al siguiente resultado [47]

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{\lambda}{m^2\gamma} [e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}]. \quad (2.5)$$

Hagamos ahora un análisis a tiempos largos para los cuales  $\gamma t_1 \gg 1$ ,  $\gamma t_2 \gg 1$ . En este caso la función de correlación es independiente de la velocidad inicial y sólo depende de la diferencia de tiempos  $t_1 - t_2$ , es decir,

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{\lambda}{m^2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|}. \quad (2.6)$$

Esto nos muestra que la velocidad es un proceso estocástico estacionario, Markoviano y Gaussiano. Si  $t_1 = t_2 = t$ , entonces es claro que en el estado estacionario

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{\lambda}{m^2\gamma}, \quad (2.7)$$

luego entonces también  $\langle v^2(0) \rangle = \frac{\lambda}{m^2\gamma}$ . Esto nos dice que si la velocidad tiene una distribución inicial, a saber, una distribución de Maxwell, entonces ésta se debe mantener en el estado estacionario. En dicho estado las partículas Brownianas también están en equilibrio térmico con el fluido a temperatura  $T$ , así que podemos aplicar el teorema de equipartición de tal manera que  $(1/2)m\langle v^2(t) \rangle = (1/2)k_B T$ . Usando (2.7) podemos concluir que

$$\lambda = \alpha k_B T, \quad (2.8)$$

que corresponde precisamente a la **relación de fluctuación-disipación**. El significado físico de esta relación es el siguiente: Una vez alcanzado el estado estacionario y el equilibrio térmico con el baño, las fuerzas fluctuantes se balancean con las fuerzas de fricción. Estas últimas tratan de frenar el movimiento de las PBs, mientras que las primeras tienden a contrarrestar dicho amortiguamiento, manteniendo en movimiento permanente a las partículas.

### 2.2.1. Desplazamiento cuadrático promedio

Hoy en día con los avances tecnológicos en nanotecnología ya es posible controlar, manipular y monitorear moléculas mediante pinzas ópticas (rayos Láser), lo que permite medir la velocidad de una PB. Sin embargo, es mucho más fácil medir las funciones de correlación para la posición, en vez de la función de correlación para la velocidad dada por (2.5). Si al tiempo  $t = 0$  la partícula está en  $x_0$  con velocidad  $v_0$ , su DCP al tiempo  $t$  será

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle v(t_1)v(t_2) \rangle dt_1 dt_2, \quad (2.9)$$

donde el integrando está dado por (2.5). Sustituyendo cada término en (2.9), vemos que

$$\int_0^t \int_0^t e^{-\gamma(t_1+t_2)} dt_1 dt_2 = \frac{1}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2, \quad (2.10)$$

$$\int_0^t \int_0^t e^{-\gamma|t_1-t_2|} dt_1 dt_2 = 2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} e^{-\gamma(t_1-t_2)} dt_2 = \frac{2}{\gamma} t - \frac{2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t}), \quad (2.11)$$

en consecuencia

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \left( v_0^2 - \frac{\lambda}{m^2 \gamma} \right) (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{2\lambda}{m^2 \gamma^2} t - \frac{2\lambda}{m^2 \gamma^3} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (2.12)$$

Como podemos observar, hemos obtenido la expresión exacta del DCP de la PB para todo tiempo  $t \geq 0$ . En la solución (2.3), hemos supuesto que la velocidad inicial  $v_0$  es fija; sin embargo, podría estar inicialmente distribuida por una Maxwelliana con valor medio cero y varianza  $\langle v_0^2 \rangle = \lambda/m^2\gamma$ , esto implica que el primer término de (2.12) es cero. En este caso el DCP será

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = 2 \frac{\lambda}{m^2 \gamma^2} t - 2 \frac{\lambda}{m^2 \gamma^3} (1 - e^{-t/\tau_r}), \quad (2.13)$$

donde  $\tau_r = 1/\gamma$ . En la Fig. 2.2, se muestra el comportamiento del DCP (2.13) como función del tiempo. La gráfica muestra dos regiones representadas por ON y NM, las cuales corresponden a los siguientes casos límite del tiempo de observación comparados con el tiempo de relajación  $\tau_r$ .

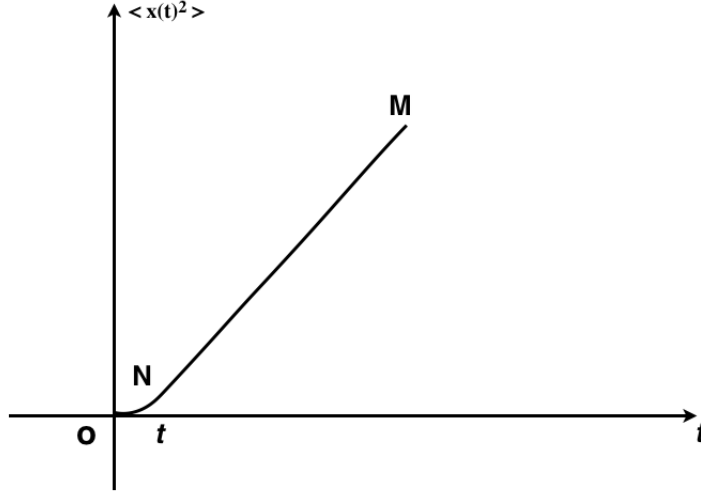


Figura 2.2: Desplazamiento Cuadrático Promedio (2.13) como función del tiempo, tal que  $\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle \equiv \langle x^2 \rangle$

(i). **Tiempos cortos, tales que**  $\gamma t \ll 1$  o  $t \ll \tau_r$ . Mediante el desarrollo en serie de Taylor de la exponencial podemos verificar fácilmente que  $\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = (\lambda/m^2\gamma) t^2$ .

(ii). **Tiempos largos, tales que**  $\gamma t \gg 1$  o  $t \gg \tau_r$ . En este caso se puede verificar que  $(\lambda/m^2\gamma^2)t \gg (\lambda/m^2\gamma^3)$ , y por tanto

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = 2 \left( \frac{\lambda}{m^2\gamma^2} \right) t = 2 \left( \frac{k_B T}{\alpha} \right) = 2Dt, \quad (2.14)$$

donde hemos usado la relación de fluctuación-disipación (2.8) y,  $D = k_B T/\alpha$ , es precisamente el coeficiente de difusión de Einstein.

Estos resultados se pueden interpretar de la siguiente manera: para tiempos cortos el DCP es proporcional a  $t^2$  y, de acuerdo con la mecánica

Newtoniana, se sabe que el desplazamiento de una partícula libre es también proporcional a  $t^2$  (curva ON de la Fig. 2.2). Por lo tanto, para tiempos cortos podemos concluir que la PB se comporta como una partícula libre que todavía no siente la presencia del fluido en la que está inmersa. A este régimen de tiempos cortos se le conoce en la literatura como ***régimen balístico***. Para tiempos largos  $t \gg \tau$  el DCP es proporcional a  $t$  (línea recta NM de la Fig. 2.2) y, de acuerdo con la hidrodinámica clásica, un comportamiento rectilíneo de ese tipo corresponde a la difusión de una partícula en un fluido. Podemos decir entonces que para tiempos largos la PB experimenta un proceso de difusión debido a las constantes colisiones con las moléculas del fluido, es decir, la partícula siente la presencia del fluido en la que está inmersa. A este régimen de tiempos se le conoce como ***régimen difusivo*** o ***régimen sobre-amortiguado***, y como veremos en seguida, la terminología de sobre-amortiguado significa que la fuerza de fricción es dominante con respecto a la fuerza inercial, y por tanto la ecuación de Langevin (4.29) en este caso se escribe como

$$\dot{x} = \xi(t)/\alpha. \quad (2.15)$$

Así, el DCP también se obtiene de la siguiente doble integración

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - x_0)^2 \rangle &= \frac{2\lambda}{\alpha^2} \int_0^t \int_0^t \langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle dt_1 dt_2 \\ &= 2 \frac{\lambda}{\alpha^2} t = 2Dt, \end{aligned} \quad (2.16)$$

que corresponde precisamente al resultado obtenido anteriormente en el límite de tiempos largos. Así que el régimen difusivo es equivalente al régimen sobre-amortiguado.

## 2.3. Ecuación de Fokker-Planck

En general, dada una ecuación diferencial estocástica es posible obtener su ecuación de Fokker-Planck (EFP) asociada, para la densidad de probabilidad. En el caso de la ecuación de Langevin dada por la ec. (4.29), su correspondiente EFP para la densidad de probabilidad condicional  $P(v, t|v_0)$

está dada por

$$\frac{\partial P(v, t|v_0)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial v P(v, t|v_0)}{\partial v} + \frac{\lambda}{m^2} \frac{\partial^2 P(v, t|v_0)}{\partial v^2}, \quad (2.17)$$

sujeta a la condición inicial  $P(v, 0|v_0) = \delta(v - v_0)$ . Su solución para todo tiempo  $t > 0$  es entonces

$$P(v, t|v_0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T(1 - e^{-2\gamma t})}} \exp \left[ \frac{m(v - v_0 e^{-\gamma t})^2}{2\pi k_B T(1 - e^{-2\gamma t})} \right]. \quad (2.18)$$

En el límite cuando  $t \rightarrow \infty$  esta distribución de probabilidad converge a la distribución de equilibrio de Maxwell,  $P_{st}(v) = \sqrt{m/2\pi k_B T} \exp(-mv^2/2k_B T)$ , tal como era de esperarse. Podemos corroborar que en el estado de equilibrio estacionario  $\langle v^2 \rangle = k_B T/m$ , que es exactamente la misma que la ec. (2.7), obtenida a través de la solución de la ecuación de Langevin (4.29).

También en el régimen sobre-amortiguado, la ecuación de Langevin (2.15) tiene asociada su correspondiente EFP para la densidad de probabilidad condicional  $P(x, t|x_0)$ . En este caso dicha EFP es la ecuación de difusión obtenida por Einstein en 1905, es decir

$$\frac{\partial P(x, t|x_0)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P(x, t|x_0)}{\partial x^2}, \quad (2.19)$$

sujeta a la condición inicial  $P(x, 0|x_0) = \delta(x - x_0)$  y cuya solución está dada por

$$P(x, t|x_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left( -\frac{(x - x_0)^2}{4Dt} \right). \quad (2.20)$$

Es claro que en este caso el proceso estocástico (2.15) no es estacionario. También a partir de (2.20) se concluye que el DCP  $\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = 2Dt$ .

Podemos concluir este capítulo haciendo las siguientes anotaciones: la ecuación de Langevin presentada más adelante se conoce como **proceso de Ornstein-Uhlenbeck**, y es un proceso estocástico Markoviano, Gaussiano y estacionario. Fue estudiada de forma exhaustiva precisamente por Ornstein y Uhlenbeck en 1930 [48]. La ec. (2.15), se conoce como **proceso de Wiener**, el cual es también Markoviano y Gaussiano, pero no estacionario. Esta ecuación se obtiene cuando la fuerza de fricción es mayor que la fuerza inercial. A partir de la ec. (2.15) se obtiene de manera inmediata

el DCP dado por (2.16). Esta aproximación de fricción dominante se conoce también como régimen sobre-amortiguado mencionado anteriormente. En conclusión, el estudio del MB mediante la ecuación de Langevin o de Fokker-Planck son totalmente equivalentes. La elección de una o la otra descripción depende del grado de dificultad del problema a estudiar, o de la estrategia matemática requerida.



## Capítulo 3

# Efecto Hall Clásico

### 3.1. Introducción

Cuando un sistema conductor es sometido a la influencia de un agente externo, éste es capaz de producir un cambio en la velocidad media de los portadores de carga. El efecto provocado en los portadores por dicha excitación externa es un cierto tipo de fenómeno de transporte, conocido como *fenómeno de arrastre*. La excitación externa puede ser de tipo eléctrico, térmico u óptico. Entre los fenómenos de transporte más comunes están los de *arrastre*, de *difusión* y el *efecto Hall*. Por ejemplo, la conducción por arrastre, se produce cuando se somete al material a una diferencia de potencial o a la acción de un campo eléctrico externo; la conducción por difusión, ocurre cuando las corrientes de los portadores son generadas por la diferencia en la concentración de éstos en el material, y el efecto Hall, cuando la corriente de los portadores se crea por la acción conjunta de campos eléctrico y magnético sobre el material. En este capítulo vamos a estudiar el efecto Hall clásico descubierto por él mismo en 1879 [22] y obtendremos una expresión que será de utilidad en el cuarto y último capítulo de esta tesis. Por esta razón es necesario repasar ciertos conceptos que se requieren para tales propósitos.

### 3.1.1. Velocidad térmica, velocidad de arrastre, movilidad, resistividad

**Velocidad térmica:** En condiciones de equilibrio térmico y en ausencia de una corriente eléctrica, los electrones de un conductor se mueven rápidamente en todas direcciones colisionando unos con otros. Este movimiento aleatorio conduce a un desplazamiento neto cero de un electrón en un periodo de tiempo suficientemente largo, luego entonces la velocidad media de los electrones es nula. Por otro lado, la distancia promedio entre colisiones o distancia que recorre un electrón antes de colisionar con otro, se define como *recorrido libre medio*,  $l$ , y el tiempo promedio entre colisiones, como *tiempo libre medio*,  $\tau_c$ . Ambas magnitudes están relacionadas con la velocidad térmica promedio mediante la relación  $l = v_{th}\tau_c$ .

**Velocidad de arrastre.** Cuando se aplica un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  a un alambre conductor (por ejemplo, conectando el alambre a una batería que origina una diferencia de potencial a lo largo del alambre), los electrones libres son acelerados en una dirección contraria a dicho campo eléctrico. En este proceso los electrones colisionan entre sí con los iones positivos fijos de la red, disipando su energía cinética. Debido a estas colisiones los electrones acelerados son continuamente frenados por una fuerza  $\mathbf{F} = -q\mathbf{E}$  contraria al sentido del campo eléctrico. El resultado neto de esta aceleración y disipación es tal que los electrones se mueven con una velocidad promedio constante denominada *velocidad de arrastre*  $\mathbf{v}_d$ . En estas condiciones se establece un estado estacionario entre la fuerza electromotriz que impulsa la corriente y la fuerza que arrastra a los electrones contraria al campo eléctrico. Se puede demostrar que la velocidad de arrastre es proporcional al campo eléctrico aplicado, donde la constante de proporcionalidad es identificada como la movilidad. Para demostrarlo, tomamos en cuenta que en condiciones de estado estacionario, el momento lineal aplicado a un electrón durante el recorrido libre medio entre colisiones, debe ser igual al momento lineal ganado por el electrón en el mismo periodo. Así que, el momento lineal proporcionado por la acción del campo eléctrico será  $-q\mathbf{E}\tau_c$ , y el momento lineal obtenido entre colisiones es  $m_e\mathbf{v}_d$ , siendo  $m_e$  la masa efectiva del electrón. Luego entonces

$$m_e\mathbf{v}_d = -q\mathbf{E}\tau_c, \quad (3.1)$$

de modo que

$$\mathbf{v}_d = -\mu \mathbf{E}, \quad (3.2)$$

donde  $\mu = q\tau_c/m_e$  se conoce como la *movilidad*. Éste parámetro es muy importante en el transporte de portadores ya que, como su nombre lo indica, expresa cuantitativamente la facilidad o no del movimiento de los electrones frente a la acción de un campo eléctrico aplicado. El tratamiento hecho para los electrones también puede extrapolarse para los huecos (cargas positivas), es decir,  $\mathbf{v}_d = \mu \mathbf{E}$  indicando que los huecos se desplazan en el mismo sentido que el campo eléctrico externo.

**Resistividad.** El transporte de portadores bajo la influencia de un campo eléctrico, produce una corriente llamada *corriente de arrastre*. Consideremos una muestra de un semiconductor homogéneo de longitud  $L$ , con sección transversal  $A$  y una densidad  $n$  de electrones/cm<sup>3</sup>, como se muestra en la Fig. 3.1.

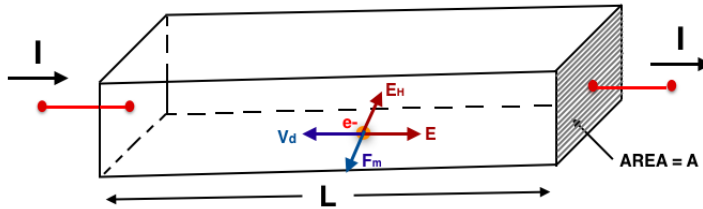


Figura 3.1: Conducción de corriente en una barra semiconductor de longitud  $L$  y sección transversal  $A$ .

Si se aplica un campo eléctrico externo  $\mathbf{E}$  al material semiconductor, éste induce una corriente de arrastre  $I$  de los electrones que se mueven con velocidad de arrastre  $\mathbf{v}_d$  en dirección contraria al campo eléctrico. La densidad de corriente o flujo de corriente (es la corriente por unidad de área), está dada por  $j_e = I/A$ , siendo  $I = dq/dt$ . Sin embargo,  $dq$  es el número  $n$  de portadores por unidad de volumen que atraviesan el volumen  $AL$  en un intervalo de tiempo  $dt$ . Luego entonces,  $L = v_d dt$  y por tanto  $dq = neAL = neAv_d dt$ . Así que el flujo de corriente en su forma vectorial será  $\mathbf{j}_e = ne\mathbf{v}_d$ , y de acuerdo con la ec. (3.2) también  $\mathbf{j}_e = ne\mu\mathbf{E}$ . Se define

la conductividad del semiconductor como  $\sigma = ne\mu$  y su inversa como la resistividad  $\rho = 1/\sigma = 1/ne\mu$ , tal que  $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$  para todo material Ohmico. La **resistividad** de un conductor se define como la fricción entre los portadores de carga y el medio en el que encuentran, dicha fuerza es la fricción de Stokes  $\mathbf{F}_s = -\alpha \mathbf{v}_d$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de fricción.

**Proceso de difusión de portadores de carga.** El movimiento de los portadores de carga en semiconductores da lugar a una corriente, ésta corriente algunas veces es causada por el proceso de difusión de los portadores, y en otras por la aplicación de un campo eléctrico. Como se ha mencionado al inicio del presente capítulo, el proceso de difusión se entiende como la variación en la concentración de partículas en una mezcla de ciertas sustancias. De modo que la corriente por difusión en un semiconductor ocurre cuando existe una variación espacial de la concentración de los portadores de carga. Los portadores, en estos casos, tienden a moverse en un sentido determinado siempre desde las zonas de alta concentración hacia las zonas de baja concentración. Este proceso puede ser estudiado con facilidad cuando se ilumina una pequeña región cerca del centro de una larga y delgada barra de material semiconductor. Este exceso de portadores se moverá aleatoriamente hacia la derecha y hacia la izquierda de la zona de generación, dando lugar a un flujo de partículas que se aleja del centro. Los portadores experimentan entonces un proceso de difusión, similar como una gota de tinta cuando se mezcla rápidamente con el agua.

Para ilustrar el problema consideremos la Fig. 32, la cual muestra una concentración de electrones que varía con la posición, es decir,  $n(x)$ . El material semiconductor está en equilibrio térmico a una temperatura fija  $T$ . Se pretende calcular el flujo de electrones que atraviesa un área unitaria en la unidad de tiempo. Debido a la temperatura, cada electrón experimenta un movimiento térmico aleatorio con velocidad térmica  $v_{th}$  y un recorrido libre medio,  $l$ , tal  $l = v_{th}\tau_c$ , donde  $\tau_c$  es el tiempo libre medio. Consideremos ahora un plano de área por unidad en la posición  $x = 0$ . El número de electrones que atraviesa esta área proviene de aquellos que estén situados a ambos lados del plano a una distancia igual al recorrido libre medio  $l$ . Esto es debido a que, por la propia definición de  $l$ , todos aquellos electrones que estén situados a una distancia  $l$  no habrán colisionado todavía y lo harán atravesando el plano  $x = 0$ . Por otra parte, y en promedio, sólo la mitad

de la concentración de electrones situados en la posición  $-l$ , y de idéntica forma los situados en la posición  $+l$ , fluirán hacia el área localizada en  $x = 0$ .

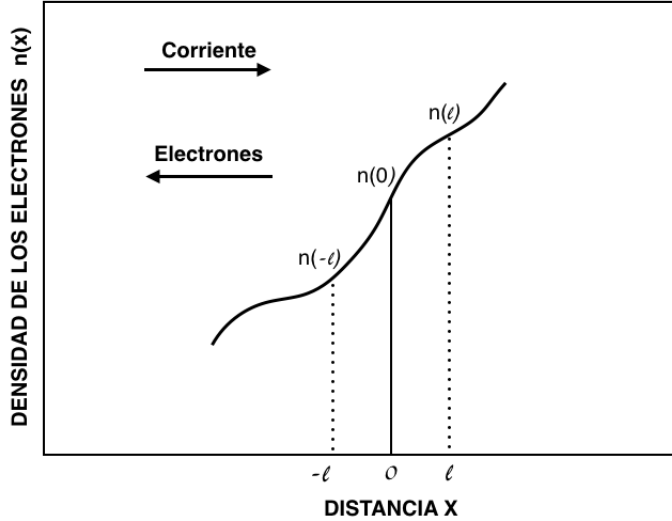


Figura 3.2: Concentración de electrones en función de la distancia

Las otras mitades fluirán en sentido opuesto, debido a que hay una probabilidad del 50 % de ir tanto a la izquierda como a la derecha, puesto que no existe ningún campo eléctrico aplicado que privilegie la dirección del movimiento.

Como se mostrará en seguida, la densidad de corriente o flujo de corriente  $j$  de los portadores debe satisfacer la ley de Fick dada por  $j = -Ddn(x)/dx$ , donde  $D$  es el coeficiente de difusión. Veremos también de qué depende dicho coeficiente  $D$ . En primer lugar, vamos a calcular el flujo promedio  $j_1$  de electrones que atraviesan la unidad de área por unidad de tiempo, desde la posición  $-l$  hacia  $x = 0$ . Este flujo viene dado por [49]

$$j_1 = \frac{n(-l)l}{2\tau_c} = \frac{1}{2}n(-l)v_{th}, \quad (3.3)$$

donde  $n(-l)$  es el número de electrones por unidad de volumen en la posi-

ción  $x = -l$ . Análogamente, el flujo de electrones desde la posición  $l$  hasta  $x = 0$ , será

$$j_2 = \frac{1}{2}n(l) v_{th}. \quad (3.4)$$

El flujo neto será entonces

$$j = j_1 - j_2 = \frac{1}{2}v_{th}[n(-l) - n(l)] < 0, \quad (3.5)$$

puesto que  $n(l) > n(-l)$ . Así que  $j_1 < j_2$ , significa que el flujo neto de electrones fluye de mayor concentración a menor concentración, tal como debe ocurrir en un proceso de difusión. Para obtener una expresión más explícita del flujo neto, se realiza un desarrollo en serie de Taylor alrededor de  $x = 0$ , es decir

$$\begin{aligned} j &= \frac{1}{2}v_{th} \left\{ \left[ n(0) - l \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=0} \right] - \left[ n(0) + l \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=0} \right] \right\} \\ &= -v_{th} l \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=0}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

En general para un plano situado en cualquier posición  $x$ , el flujo neto será

$$j = -v_{th} l \frac{dn}{dx} = -D \frac{dn}{dx}, \quad (3.7)$$

que es precisamente la ley de Fick y el coeficiente de difusión en este caso es  $D = v_{th} l$ . La ec. (3.7) muestra que el flujo de electrones  $j$  en un semiconductor que posee una variación espacial de su concentración de electrones se produce en el sentido opuesto al gradiente  $dn/dx$ . Suponiendo una concentración que aumente en el sentido de las  $x$  positivas entonces  $dn/dx > 0$ , dará lugar a un flujo de electrones hacia la parte negativa del eje  $x$ , por lo que los electrones se mueven hacia zonas de menor concentración. La corriente de difusión generada fluirá en sentido opuesto al movimiento de los electrones y tendrá el sentido de este gradiente, es decir, hacia el sentido de las  $x$  positivas (Fig. 3.1).

El flujo de electrones genera una corriente cuya densidad  $J_e$  es el producto de la carga de cada electrón  $-e$  por dicho flujo, de manera que

$$J_e = -e j = e D_e \frac{dn}{dx}, \quad (3.8)$$

y de forma análoga para los portadores positivos

$$J_p = qj = -qD_p \frac{dn}{dx}. \quad (3.9)$$

El coeficiente de difusión  $D = v_{th}l$ , también se puede escribir en términos de la movilidad  $\mu$  definida anteriormente. Para tal propósito usamos el principio de equipartición de la energía, para el cual  $v_{th}^2 = k_B T/m_e$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Usamos también la expresión de la movilidad  $\mu = q\tau_c/m_e$ , tal que  $\tau_c = m_e\mu/q$ . También el recorrido libre medio  $l = v_{th}\tau_c$ . De acuerdo con estas expresiones se tiene que

$$D_e = v_{th}l = v_{th}^2 \tau_c = \frac{k_B T}{q} \mu_e. \quad (3.10)$$

Esta última relación recibe el nombre de relación de Einstein y relaciona los dos comportamientos, difusividad y movilidad, que caracterizan el transporte de carga por difusión y por movilidad en un semiconductor. Análogamente se puede obtener una expresión similar para los huecos (cargas positivas), esto es,  $D_p = (k_B T/q)\mu_p$ .

Otro resultado importante que podemos obtener de este análisis es el siguiente: de acuerdo con el estudio hecho en el capítulo 2, el coeficiente de difusión de Einstein también se puede escribir en términos del coeficiente de fricción  $\alpha$ , tal que  $D = k_B T/\alpha$ ; luego entonces igualando este resultado con la ec. (3.10), concluimos que la movilidad también se puede escribir como  $\mu = q/\alpha$ .

### 3.1.2. Efecto Hall clásico

El efecto Hall clásico fue descubierto en 1879 por Edwin Hebert Hall [22] mientras trabajaba en su tesis doctoral bajo la asesoría de Henry A. Rowland, el cual consiste en lo siguiente: Si se hace circular una corriente  $I$  a través de una placa conductora, como se muestra en la Fig. 3.3 (izquierda), entonces se establece una diferencia de potencial  $V_x$  en los extremos del material y por tanto un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  que apunta en el mismo sentido de la corriente. Podemos suponer que el sentido de la corriente apunta en la dirección positiva del eje  $x$ . Sin embargo, los portadores de carga, que son los electrones, van en sentido contrario de la corriente y del campo eléctrico.

En estas condiciones, si se desea medir con un voltímetro, la diferencia de potencial entre los otros extremos del material marcados con los puntos rojos de la Fig. 3.3 (izquierda), se observa que la aguja del voltímetro no sufre ninguna deflexión, y por tanto no existe diferencia de potencial.

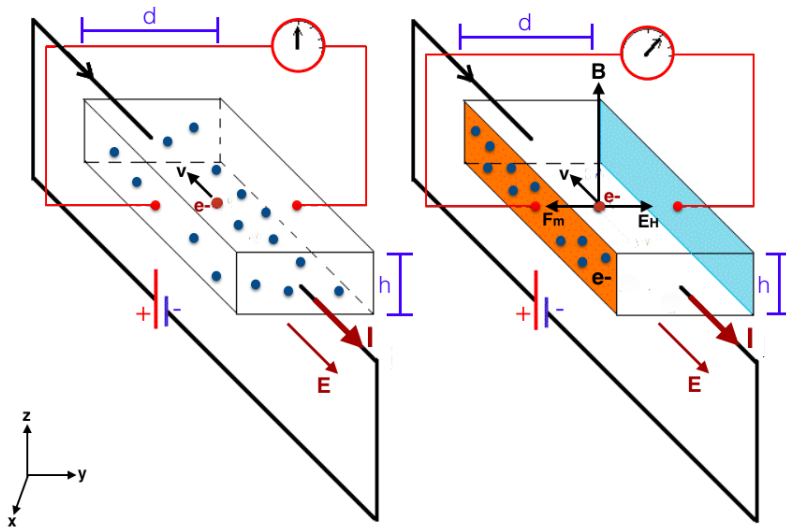


Figura 3.3: Efecto Hall clásico de una barra semiconductora en presencia de campos eléctrico y magnético.

Ahora el material conductor se encuentra bajo la acción de un campo magnético  $\mathbf{B}$  constante que apunta en la dirección perpendicular a la dirección de la corriente, como se muestra en la Fig. 3.3 (derecha). La presencia del campo magnético ejerce una fuerza magnética  $\mathbf{F}_m = q\mathbf{v}_d \times \mathbf{B}$ , sobre los portadores (electrones móviles) que tiende a empujarlos hacia la superficie del costado derecho del material conductor (área pintada de color azul) y las cargas positivas se dirigen hacia la superficie del costado izquierdo del material (área pintada de color naranja). La acumulación de cargas en dichas superficies induce un campo eléctrico, que a su vez genera una fuerza eléctrica que tiende a equilibrar la fuerza magnética. Esta situación de estado estacionario permanece mientras el campo magnético esté presente. Bajo estas condiciones la lectura del voltímetro registrará una diferencia de



potencial  $V_H$ , que es precisamente el potencial que Hall detectó. Por obvias razones este potencial recibe el nombre de **potencial de Hall** y el campo eléctrico inducido por la polarización de cargas, el **campo eléctrico de Hall**. Para la situación en que los portadores sean positivos o huecos, el esquema es muy parecido al caso anterior, solo que los portadores positivos se mueven en el mismo sentido que la corriente eléctrica. En la Fig. 3.4, se ilustran los casos en el que los portadores son electrones (izquierda), o bien, cargas positivas o huecos (derecha). En el caso de los portadores negativos, el voltímetro mide una diferencia de potencial negativa, mientras que, en el caso de los portadores positivos, la lectura también será positiva. El efecto Hall fue uno de los primeros experimentos que permitieron determinar que la corriente en los metales es una consecuencia del arrastre de electrones.

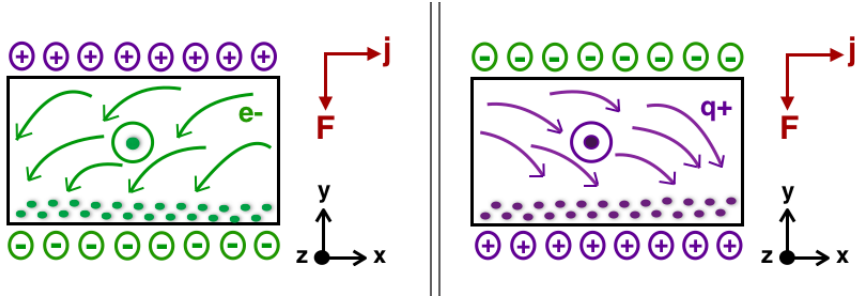


Figura 3.4: Desplazamientos de portadores positivos y negativos de una barra semiconductor en presencia del efecto Hall clásico.

El potencial de Hall  $V_H$ , se calcula de la siguiente manera: en condiciones de estado estacionario y equilibrio entre la fuerzas eléctrica de Hall y magnética, tenemos entonces que

$$q\mathbf{E}_H + q\mathbf{v}_d \times \mathbf{B} = 0, \quad \mathbf{E}_H = -\mathbf{v}_d \times \mathbf{B}. \quad (3.11)$$

Sin embargo, de acuerdo con la Fig. 3.3 (derecha), el campo magnético apunta en la dirección positiva del eje  $z$ , es decir,  $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{e}}_z$ , donde  $\hat{\mathbf{e}}_z$  es el vector unitario en la dirección  $z$ , y supondremos que tanto la fuerza eléctrica de Hall como la fuerza magnética están a lo largo del eje  $y$ , de tal manera que  $\mathbf{E}_H = E_y\hat{\mathbf{e}}_y$ , siendo  $\hat{\mathbf{e}}_y$  el vector unitario en la dirección positiva

del eje  $y$ . El potencial de Hall satisface que  $V_H = E_y d$ , donde  $d$  es el ancho de la placa metálica. Por otro lado, la intensidad de corriente  $I = dq/dt$ , donde  $dq$  es el número de portadores de carga que atraviesan el volumen de la placa en el intervalo de tiempo  $dt$ , el cual está dado por  $dq = nq Av_d dt$ , y por tanto  $I = nq Av_d$ , donde  $n$  es el número de portadores por unidad de volumen y  $A = hd$  es el área de la sección transversal del conductor ( $d$  es el ancho y  $h$  es la altura), y  $v_d$  es la magnitud de la velocidad de arrastre tal que  $\mathbf{v}_d = -v_d \hat{\mathbf{e}}_x$ , la cual apunta en la dirección contraria a la corriente. Tomando en cuenta la ec. (3.11), podemos concluir que el potencial de Hall está dado por

$$V_H = v_d B d = \frac{IB}{qhn}, \quad (3.12)$$

el cual muestra que el potencial de Hall es inversamente proporcional a la densidad numérica de los portadores de carga.

La expresión del efecto Hall que nos interesa para los propósitos de esta tesis se obtiene del siguiente análisis. Nótese que el efecto Hall (3.12) se ha establecido mediante el equilibrio entre las fuerzas magnética y eléctrica de Hall, en la dirección transversal a la corriente y por ende del campo eléctrico aplicado  $\mathbf{E}$  que apunta en la dirección positiva del eje  $x$ , esto es  $\mathbf{E} = E_x \hat{\mathbf{e}}_x$ . También en esta dirección  $x$  se tiene un equilibrio entre la fuerza eléctrica sobre los portadores de carga (electrones)  $\mathbf{F}_q = -qE_x \hat{\mathbf{e}}_x$  y la fuerza de fricción  $\mathbf{F}_s = -\alpha \mathbf{v}_d = \alpha v_d \hat{\mathbf{e}}_x$ , que apunta en la dirección positiva del eje  $x$ . Luego entonces, en el estado estacionario de equilibrio  $\mathbf{F}_s + \mathbf{F}_q = 0$ , y por lo tanto  $\mathbf{F}_s = -\mathbf{F}_q$ , de donde se obtiene que  $v_d = (q/\alpha)E_x = \mu E_x$ , siendo  $\mu = q/\alpha$  la movilidad, definida anteriormente. En este caso el efecto Hall (3.11) también se puede escribir como

$$V_H = \mu E_x B y = \frac{q}{\alpha} E_x B y, \quad (3.13)$$

donde hemos identificado el ancho del material conductor como  $d = y$ . La energía potencial o el trabajo que se realiza sobre los portadores será entonces

$$qV_H = \frac{q^2}{\alpha} E_x B y. \quad (3.14)$$

Ésta es precisamente la expresión del efecto Hall que requerimos para comparar con el resultado del siguiente capítulo de esta tesis.

## Capítulo 4

# Relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico

### 4.1. Introducción

Para formular las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico, consideramos necesario realizar un estudio preliminar de la igualdad de Jarzynski (IJ) [10] y la relación de fluctuación de Crooks (RFC) [16], así como un breve repaso de la primera y segunda ley de la termodinámica. En nuestro análisis no pretendemos deducir la IJ, tampoco la RFC, sino más bien justificar su validez con un ejemplo concreto que consiste en el doblamiento y desdoblamiento de una hebra de ARN, tal como se reporta en artículo [50]. Las relaciones de fluctuación han sido formuladas en un contexto muy general y demostrando ser válidas, en principio, de forma universal.

Una vez hecho este estudio, procedemos a estudiar las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico de acuerdo con el modelo de Langevin propuesto por Roy y Kumar [1], para un conjunto de electrones diluidos realizando movimiento Browniano en un baño térmico y en presencia de campos eléctrico y magnético ortogonales entre sí. Para este modelo es de esperar la aparición natural del efecto Hall de manera similar como en el caso de los conductores (ver capítulo 3). En efecto, como veremos en este capítulo, para el modelo propuesto, Roy y Kumar encontraron dos tipos

de relaciones de fluctuación: Una en la dirección  $y$ , transversal al campo eléctrico aplicado, al que nombraron como *relación de fluctuación tipo Hall*, y la otra en la dirección  $x$ , al cual nombraron como *relación de fluctuación tipo barotrópico*.

En esta tesis mostraremos otro aspecto importante que no fue considerado en el trabajo de Roy y Kumar, que consiste en mostrar que al trabajo total correspondiente a la suma entre el trabajo barotrópico y de Hall, satisface la RFC.

## 4.2. Termodinámica Clásica

El propósito de la termodinámica clásica es estudiar las propiedades de la materia cuando son afectadas por un cambio de temperatura, presión y volumen de un sistema físico (un material, un líquido, un conjunto de cuerpos, etc.) a un nivel macroscópico; en tanto que en estas observaciones no se tenga en cuenta la composición atómica de la materia. Los conceptos de energía, trabajo, etc., son de uso común en termodinámica y en una amplia variedad de situaciones que tienen que ver con la Física, Química, Biología y otras ramas de la ciencia. El objetivo principal de la termodinámica es estudiar las leyes que regulan el intercambio de energía entre un sistema termodinámico con sus alrededores. A continuación, vamos a realizar un breve estudio sobre la primera y segunda ley de la termodinámica, conceptos que son necesarios para los propósitos de esta tesis.

### 4.2.1. Primera ley de la termodinámica

El trabajo y el calor son formas equivalentes de transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores. Bajo ciertas condiciones, ambos intercambios pueden producir un mismo cambio de estado del sistema. La experiencia nos muestra lo siguiente: si un sistema que se encuentra en un recipiente de paredes adiabáticas sufre un cambio de estado por la transferencia de trabajo de sus alrededores, entonces la cantidad de trabajo  $W$  requerida depende únicamente de los estados final e inicial del sistema. El cambio de estado está cuantificado por una cantidad llamada *energía interna* del sistema, que denotamos por  $U$ . Así que, el trabajo adiabático total entre el sistema y sus alrededores será igual al cambio de su energía

interna, es decir

$$U_f - U_i = \Delta U = W_{ad}, \quad (4.1)$$

la cual representa la **primera ley de la termodinámica**. De igual forma si el cambio de estado ocurre en un sistema con paredes diatérmicas, entonces  $\Delta U = Q_{diat}$ . Cuando el sistema experimenta un cambio de estado como resultado de un intercambio de calor y trabajo con sus alrededores, entonces

$$\Delta U = Q + W. \quad (4.2)$$

Para un proceso infinitesimal y reversible se tiene que

$$dU = d'Q + d'W = d'Q + \sum_{i=1}^n X_i dY_i. \quad (4.3)$$

Estas expresiones representan el principio de conservación de la energía para los sistemas macroscópicos cerrados. Es claro que, para todo sistema aislado, la energía interna es una constante. En un proceso cíclico el estado inicial coincide con el final y por lo tanto  $\Delta U = 0$ , en este caso  $Q = -W$ . Esto significa que en un proceso cíclico el trabajo realizado por un sistema es igual al calor absorbido por él. La energía interna es una función de punto o función de estado, por lo que su diferencial es exacta y un cambio de su valor entre dos estados de equilibrio no depende de la trayectoria.

#### 4.2.2. Segunda ley de la termodinámica

En el párrafo anterior hemos visto que la primera ley de la termodinámica está relacionada con el principio de conservación de la energía, para todo sistema termodinámico que puede intercambiar energía con sus alrededores en forma de trabajo y calor. Luego entonces, la ec. (4.2) establece que todo proceso cuyo único fin sea crear o destruir energía es imposible, lo cual significa la negación de un *perpetuum mobile de primera clase*. En principio, la primera ley no establece ninguna restricción acerca de la dirección en que un proceso puede ocurrir en un sistema dado; tampoco establece limitación alguna para transformar energía de una forma a otra. Por ejemplo, transformar trabajo en calor puede ocurrir por fricción entre dos superficies, el paso de una corriente eléctrica a través de una resistencia,

etc. Sin embargo, la transformación de calor en trabajo sólo puede ocurrir bajo ciertas restricciones. Esto significa que existen restricciones en la dirección en que un proceso puede o no ocurrir y, se manifiesta en todos los procesos inducidos o naturales. En efecto, siempre observamos que el calor fluye de los cuerpos calientes a los fríos, o bien, un gas comprimido tiende a expandirse, etc., pero nunca se observa que estos procesos ocurren espontáneamente en dirección contraria. La segunda ley de la termodinámica se encarga de generalizar estas observaciones e introduce una variable de estado termodinámica llamada **entropía**, tal que un cambio de su valor entre dos estados de equilibrio de un sistema, se puede establecer un criterio para decidir bajo qué condiciones un proceso puede o no ocurrir. Dicho criterio niega la existencia de un *perpetuum mobile de segunda clase*, es decir, un proceso cuya única finalidad sea extraer calor de un cuerpo y convertirlo íntegramente en trabajo.

La segunda ley de la termodinámica se puede formular de la siguiente manera. Para un sistema termodinámico  $\sigma$  que opera en ciclos entre una distribución continua de fuentes de temperatura  $T$ , la desigualdad de Clausius establece que

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0, \quad (4.4)$$

donde  $d'Q$  es la cantidad de calor que el sistema intercambia con la fuente a la temperatura  $T$ . La igualdad se cumple si el proceso es reversible y  $T$  es la temperatura del sistema o de la fuente indistintamente; en este caso se tiene que

$$\oint \frac{d'Q_{rev}}{T} = 0. \quad (4.5)$$

Si  $A$  y  $B$  son dos estados de equilibrio de un sistema  $\sigma$ , entonces el cambio de entropía será

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{d'Q_{rev}}{T}. \quad (4.6)$$

Si el proceso es infinitesimal, el cambio de entropía será  $dS = d'Q/T$ , haciendo que  $dS$  sea una diferencial exacta debido al factor integrante  $T^{-1}$ . Derivado de la primera ley de la termodinámica, podemos establecer

la relación fundamental para un proceso infinitesimal y reversible dada por

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^n X_i dY_i, \quad (4.7)$$

o bien

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n X_i dY_i. \quad (4.8)$$

También la desigualdad de Clausius (4.4) se puede escribir de la siguiente manera para cualquier proceso entre dos estados de equilibrio  $A$  y  $B$  de un sistema  $\sigma$ , esto es

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (4.9)$$

y la igualdad se cumple para procesos reversibles y es consistente con la ec. (4.6). A partir de la ec. (4.9) se obtiene la **ley de incremento de la entropía** para todo sistema aislado. En este caso,  $d'Q = 0$  por estar aislado y como consecuencia

$$S(B) \geq S(A), \quad (4.10)$$

donde  $A$  y  $B$  representan las variables independientes que caracterizan ambos estados de equilibrio. Esta desigualdad establece el criterio para determinar cuándo y en qué condiciones puede ocurrir un proceso dado en un sistema. Es claro que, para un sistema con paredes adiabáticas, la entropía es una constante. Por otro lado, la desigualdad anterior se debe aplicar con especial cuidado, cuando un sistema que no se encuentra térmicamente aislado de sus alrededores sufre un cambio de estado como consecuencia de un determinado proceso. Aunque el sistema puede intercambiar calor con sus alrededores, se puede asumir que el sistema completo o universo (el sistema  $\sigma$  + los alrededores) es un sistema aislado, en consecuencia

$$(\Delta S)_{univ} \equiv (\Delta S)_{\sigma} + (\Delta S)_a \geq 0, \quad (4.11)$$

donde  $(\Delta S)_{\sigma}$  es el cambio de entropía del sistema y  $(\Delta S)_a$  el cambio de entropía de los alrededores. Por lo tanto, para todo proceso que ocurra en un sistema termodinámico cerrado, la entropía del universo no disminuye. Este criterio se cumple tanto para procesos espontáneos o irreversibles como para los reversibles y, en este último caso, el cambio neto en la entropía del

universo es igual a cero. De acuerdo con la desigualdad (4.10), la segunda ley de la termodinámica también se puede enunciar de la siguiente manera: **para todo proceso que ocurra en un sistema aislado, la entropía nunca disminuye.**

Otras consecuencias que podemos obtener de la desigualdad de Clausius son las siguientes: la ec. (4.9) se puede escribir para un cambio infinitesimal como

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}. \quad (4.12)$$

Esta desigualdad muestra que para un proceso irreversible, el cambio de entropía  $dS$  es estrictamente mayor que  $d'Q/T$ , donde  $d'Q$  es el calor intercambiado con los alrededores. Esto significa que, durante el intercambio de calor con sus alrededores, habrá una cierta cantidad de calor que no se compensa y que da lugar al aumento en el cambio de entropía. Esta cantidad de calor fue nombrada por Clausius como **calor no compensado**. Nótese que en un intercambio reversible  $dS = d'Q/T$ . El calor no compensado es producido por el sistema durante el proceso irreversible, de modo que si se define la cantidad  $dS_e = d'Q/T$  y  $dS_i$  como el **cambio de entropía interna o producción de entropía interna**, entonces

$$dS = dS_e + dS_i, \quad (4.13)$$

donde  $dS_e$  representa el cambio de entropía del sistema debido al intercambio de energía y materia con los alrededores. Por tanto, el cambio total de entropía es debido tanto al intercambio de entropía con los alrededores, así como a la producción interna de entropía. Podemos concluir nuevamente que, para todo sistema aislado en el que ocurre un proceso irreversible, es evidente que  $dS_e = 0$  y por lo tanto  $dS_i > 0$ , es decir, la entropía siempre crece. Claramente  $dS_i = 0$  para procesos reversibles. Como consecuencia, de la primera y la segunda ley de la termodinámica la relación fundamental (4.7) se puede escribir, para procesos infinitesimales y reversibles, como

$$TdS_e = dU - d'W, \quad (4.14)$$

ya que en este caso  $dS_e = dS$ , puesto que  $dS_i = 0$ . Sin embargo, para todo proceso arbitrario se debe tomar en cuenta el cambio total de entropía, de tal manera que  $dS_e = dS - dS_i$ , luego entonces, para procesos irreversibles



se tiene que

$$TdS = dU - d'W + TdS_i = dU - d'W_{irr}, \quad (4.15)$$

donde  $d'W_{irr} = d'W - TdS_i < d'W$ ; lo cual significa que el trabajo máximo que un sistema puede realizar es de carácter reversible. Esta desigualdad establece también que la producción de entropía está relacionada con el trabajo disipativo de los procesos de transporte.

### 4.2.3. Potenciales termodinámicos

Los potenciales termodinámicos se obtienen a partir de la relación fundamental y utilizando la transformada de Legendre. Los potenciales termodinámicos más comunes son: *la energía libre de Helmholtz, la energía libre de Gibbs, la entalpía, la entropía y la energía interna.*

**Energía libre de Helmholtz.** La energía libre de Helmholtz es una función de estado que se define como  $F = U - TS$ , y de acuerdo con la relación fundamental, en un sistema simple, se puede escribir como

$$dF = -SdT - pdV, \quad (4.16)$$

y por tanto es una función de estado para las variables independientes  $(T, V)$ , es decir,  $F(T, V)$ . La razón de llamar a  $F$  energía libre es por lo siguiente: si un sistema termodinámico experimenta un proceso isotérmico reversible entre dos estados de equilibrio  $A$  y  $B$  y si durante el proceso el sistema únicamente intercambia calor con los alrededores, entonces el trabajo realizado por el sistema es igual a la disminución en la energía libre del mismo. Para mostrar esta afirmación, recurrimos a la ec. (4.9) y vemos que

$$Q \leq T[S(B) - S(A)], \quad (4.17)$$

y de acuerdo con la primera ley se tiene que  $U(B) - U(A) = Q + W_{AB}$ , por lo que  $-W_{AB} \leq -[U(B) - TS(B)] + [U(A) - TS(A)]$ , de donde se obtiene

$$-W_{AB} \leq -[F(B) - F(A)] = -\Delta F, \quad (4.18)$$

y por lo tanto para todo proceso reversible

$$-W_{AB}^{rev} = -\Delta F, \quad (4.19)$$

el cual representa el trabajo máximo que el sistema puede realizar. Equivalentemente, los alrededores realizan trabajo sobre el sistema si  $W_{AB} \geq \Delta F$ , es decir, el trabajo que se realiza sobre el sistema es más que el trabajo reversible  $\Delta F$ . Como podemos observar, la ec. (4.19) tiene cierta analogía con el teorema trabajo-energía de la mecánica clásica.

**Energía libre de Gibbs.** Este potencial es también una función de estado que se define como  $G = U - TS + pV$ , y su forma diferencial satisface la relación

$$dG = -SdT - Vdp, \quad (4.20)$$

y por tanto es una función de estado para las variables independientes  $(T, p)$  es decir,  $G(T, p)$ .

**La entalpía.** Este potencial se define como  $H = U + pV$ , de tal manera que

$$dH = TdS + Vdp, \quad (4.21)$$

y por tanto es una función de estado tal que  $H(S, p)$ .

## 4.3. Relaciones de fluctuación

En esta sección vamos a formular las dos relaciones de fluctuación conocidas como la igualdad de Jarzynski (IJ) y el teorema de Crooks (TC). Ambos fueron establecidos para el trabajo termodinámico fuera de equilibrio. Sin embargo, el TC ha sido formulado también para otras cantidades termodinámicas como calor, potencia, producción de entropía, etc. Mostraremos también que la IJ es un caso particular del TC.

### 4.3.1. La igualdad de Jarzynski

En esencia, la IJ establece una relación entre el trabajo fuera de equilibrio con la diferencia de energía libre entre dos estados de equilibrio. La IJ puede aplicarse a sistemas macroscópicos deterministas; sin embargo, lo más relevante de su contenido está en su aplicación al estudio de los sistemas de tamaño pequeño, donde las fluctuaciones estocásticas juegan un papel fundamental.

Para poder entender mejor la IJ, primeramente, estudiaremos un sistema termodinámico que consiste en una banda elástica y, posteriormente veremos cómo los conceptos se pueden extender al caso de una hebra de ARN (Ácido Ribonucleico) sujeta a una trampa óptica. En este caso, la segunda ley de la termodinámica debe interpretarse estadísticamente en términos de promedios sobre muchas realizaciones. Desde el punto de vista termodinámico, cuando una fuerza externa (agente externo) actúa sobre un sistema para sacarlo de su estado de equilibrio, el trabajo  $W$  realizado por dicha fuerza, debe satisfacer, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, la desigualdad  $W \geq \Delta F$ . 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  $W_{rev} = \Delta F$ . De manera que el trabajo irreversible es mayor que el trabajo reversible y la diferencia  $W_{dis} = W - \Delta F$  es entonces, la cantidad neta de calor o trabajo disipativo que se transfiere del sistema a sus alrededores (baño térmico) debido a los procesos disipativos que se generan en el sistema. Ilustremos esta afirmación con un ejemplo: consideremos una banda elástica de longitud  $z$  que se tira de uno de sus extremos. La banda está atada en uno de sus extremos a una pared fija y en el otro, a un resorte sobre el cual se ejerce una fuerza externa (véase la Fig. 4.1) [51]. La longitud de la banda junto con la del resorte se denota como  $\lambda$ , que juega el papel del parámetro externo que ejerce trabajo sobre el sistema. Los alrededores o baño térmico en este caso, es el aire a temperatura  $T$ .

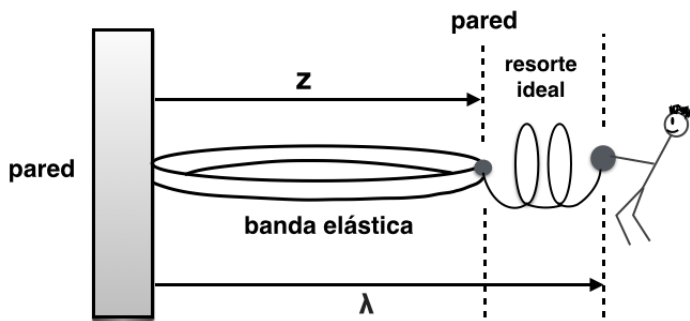


Figura 4.1: Estiramiento de una banda elástica unida a un resorte.

Durante el proceso de estiramiento entre dos estados de equilibrio, el cambio en la energía interna del sistema satisface los requerimientos de la primera ley de la termodinámica, es decir

$$\Delta U = Q + W, \quad (4.22)$$

donde  $Q$  es el calor que el sistema intercambia con sus alrededores y  $W$  el trabajo que se realiza sobre el sistema. De la definición dada anteriormente para el trabajo a lo largo de una trayectoria estocástica,  $d'W = \partial\mathcal{U}(x, a)/\partial a$ , identificamos el parámetro  $\lambda(t) = a$  y el potencial  $U(x, a) \equiv \mathcal{U}(x, \lambda)$ . De modo que el trabajo total hecho sobre el sistema en un intervalo de tiempo  $[0, \tau]$  será

$$W = \int_0^\tau \frac{\partial\mathcal{U}(x, \lambda)}{\partial\lambda} d\lambda = \int_0^\tau \frac{\partial\mathcal{U}(x, \lambda)}{\partial\lambda} \dot{\lambda}(t) dt. \quad (4.23)$$

Por otro lado, de acuerdo con la desigualdad de Clausius (4.9), es claro que

$$W = \Delta U - Q = \Delta U - T \int_A^B \frac{d'Q}{T} \geq \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta F, \quad (4.24)$$

donde  $T$  es la temperatura del baño térmico y  $F = U - TS$  es la energía libre de Helmholtz. El resultado (4.24) es el esperado como ha sido establecido anteriormente.

A continuación, consideramos un proceso cíclico para el cual el protocolo o parámetro del trabajo  $\lambda$  actúa de tal manera que el sistema pasa de un estado inicial de equilibrio  $A$  hacia otro estado de equilibrio  $B$ , y viceversa de  $B \rightarrow A$ , como se muestra en la Fig.4.2. En este caso se tiene que  $\Delta F = 0$  y por tanto el trabajo cíclico será  $W_c \geq 0$ . Puesto que también  $\Delta U = 0$ , entonces  $Q_c = -W_c \leq 0$ . Podemos concluir que, en un proceso cíclico, la situación para la cual  $W_c < 0 < Q$ , *es imposible*. Es decir, la segunda ley de la termodinámica niega la existencia de un perpetuum mobile de segunda clase, esto es, una máquina trabajando en ciclos cuya única finalidad sea convertir calor (fluctuaciones térmicas) en trabajo. Ésta es la formulación de Thomson de la segunda ley de la termodinámica. En el caso de la banda elástica, esto significa que no es posible almacenar la energía contenida en

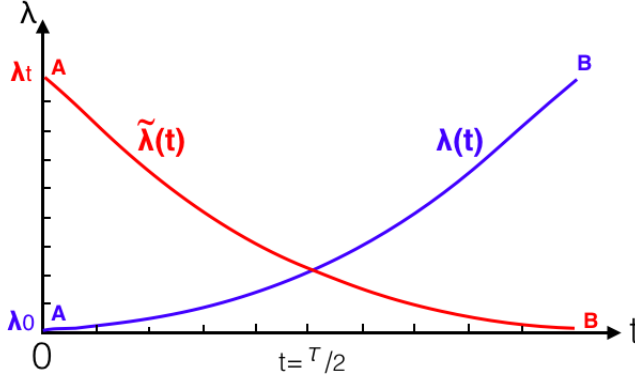


Figura 4.2: Proceso cíclico para un protocolo  $\lambda$  a partir de un estado de equilibrio  $A \rightarrow B$  y de  $B \rightarrow A$

el movimiento térmico de las moléculas, y liberar dicha energía en trabajo, simplemente estirando y comprimiendo la banda elástica.

En el caso de la banda elástica, el proceso cíclico lo podemos separar en dos procesos: el proceso hacia adelante cuando el protocolo actúa sobre el sistema cambiando su estado de equilibrio de  $A$  a  $B$ , es decir  $\lambda_F(t)$  y; el proceso inverso cuando el protocolo actúa de forma tal que el sistema cambia su estado de equilibrio de  $B$  a  $A$ . Con más precisión, el proceso inverso se cuantifica con una inversión en el tiempo  $\lambda_R(t)$ , de tal manera que  $\lambda_R(t) = \lambda_F(\tau - t)$ . Es claro que

$$\begin{aligned}
 W_F &\geq \Delta F = F_B - F_A, \\
 W_R &\geq -\Delta F = -(F_B - F_A), \\
 -W_R &\leq \Delta F \leq W_F,
 \end{aligned}
 \tag{4.25}$$

de donde se concluye que  $W_c = W_F + W_R \geq 0$ , lo cual es también consistente con la formulación de Thomson de la segunda ley.

### 4.3.2. Estirando y comprimiendo una hebra de ARN

Apliquemos los mismos conceptos termodinámicos arriba mencionados, pero ahora a una escala microscópica que consiste en estirar y comprimir una molécula (hebra) de ARN, tal como se muestra en la Fig. 4.3.

Estudiemos ahora cómo los resultados anteriores se pueden extender al estudio de sistemas mesoscópicos. Para ello, nuevamente consideremos un ejemplo análogo al de la banda elástica, que consiste de una molécula (hebra) de ARN tal que uno de extremos está sujeto a una partícula de poliestireno y ésta a su vez está sujeta a una micro pipeta. El otro extremo está sujeto a otra partícula confinada en una trampa óptica, como se muestra en la Fig. 4.3.

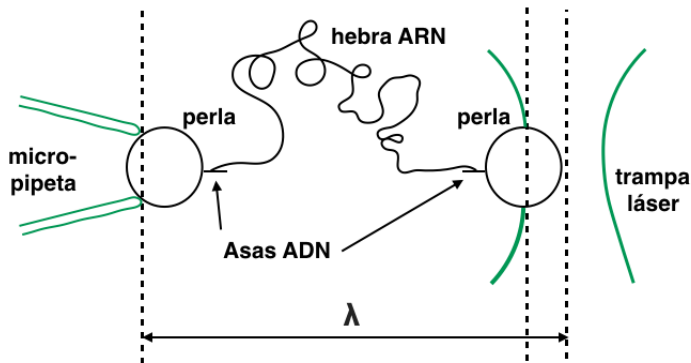


Figura 4.3: Doblamiento y desdoblamiento de una hebra de ARN confinada en una trampa óptica.

Todo el sistema está inmerso en agua a temperatura ambiente (baño térmico). Se puede realizar trabajo sobre el sistema variando la posición de la trampa óptica. Imaginemos el siguiente proceso irreversible: comenzamos considerando a la molécula en equilibrio con el baño térmico y la trampa en la posición  $\lambda = A$ . Súbitamente se realiza un estiramiento de la hebra hasta  $\lambda = B$  y, se deja relajar al sistema hasta alcanzar el equilibrio con el baño. Posteriormente se realiza el trabajo inverso, que consiste en comprimir la hebra de ARN del estado  $\lambda = B$  hasta el estado de equilibrio  $\lambda = A$ . Supongamos que el experimento se realiza muchas veces, preparan-

do al sistema siempre en los mismos estados de equilibrio  $A$  y  $B$  y siguiendo el mismo protocolo en cada experimento.

Debido a la inevitable presencia de las fluctuaciones térmicas a la que está sujeta la hebra dentro del baño térmico, es evidente que las mediciones del trabajo en cada experimento serán distintas. Esto es precisamente el origen de las fluctuaciones estadísticas del trabajo en el proceso de estiramiento y compresión de la molécula de ARN. Nuevamente definimos los trabajos  $W_F$  y  $W_R$  asociados a los procesos de estiramiento y compresión de la hebra respectivamente y, por tanto, el trabajo cíclico será  $W_c = W_F + W_R$  para cada experimento, tal que  $-W_R < \Delta F < W_F$ . A nivel termodinámico, el conjunto de experimentos se debe interpretar estadísticamente para que sea consistente con la segunda ley. Por ejemplo, para cada proceso de estiramiento se tendrá una distribución de valores del trabajo que definiremos como  $\rho_F(W)$ , de modo que a nivel termodinámico se debe cumplir que  $\langle W \rangle \geq \Delta F$ . En la Fig. 4.4, se observa la distribución  $\rho_F(W)$  de valores de  $W$  y el valor de  $\Delta F$  a la izquierda de  $\langle W \rangle$ . Sin embargo, conforme se realizan tantas veces como sea posible el experimento, cabría la posibilidad de obtener valores del trabajo para los cuales  $W < \Delta F$ , tal como se muestra en la región lejana de la cola izquierda de la distribución  $\rho_F(W)$ , como se ilustra en la misma Fig. 4.4.

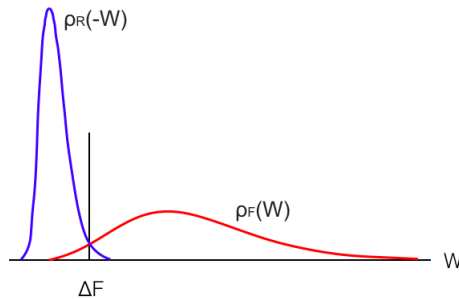


Figura 4.4: Distribución de probabilidad de  $W$  y  $-W$ . Tomado de la Ref. [51]

Conclusiones equivalentes se deben obtener acerca del trabajo cíclico  $W_c$ . En efecto, para el conjunto de realizaciones también se debe cumplir que  $\langle -W_R \rangle \leq \Delta F \leq \langle W_F \rangle$ . Lo que significa a nivel termodinámico, que  $\langle W_c \rangle = \langle W_F + W_R \rangle \geq 0$ , consistente con la desigualdad de Thomson. De nueva cuenta, para un número muy grande de realizaciones, cabría la posibilidad de obtener valores del trabajo para los cuales en un ciclo  $W_c = W_F + W_R < 0$ .

Estas “violaciones a la segunda ley” representan eventos fortuitos durante los cuales las fluctuaciones térmicas interfieren de manera constructiva que facilitan el proceso de estiramiento de la molécula de ARN. Estos estudios representan una razonable extrapolación estadística de la segunda ley de la termodinámica a los procesos que ocurren en los sistemas pequeños. Por esta razón se hace necesaria una descripción fundamental acerca del trabajo termodinámico fuera de equilibrio a lo largo de una trayectoria estocástica. En 1997 el físico estadounidense Christopher Jarzynski [10] estableció una destacable igualdad para todos los procesos irreversibles en términos de cantidades de equilibrio. Esta igualdad establece lo siguiente:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}, \quad (4.26)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ ,  $\Delta F$  es la diferencia de energía libre entre dos estados de equilibrio, digamos  $A$  y  $B$ ,  $W$  es el trabajo irreversible a lo largo de una realización o trayectoria estocástica, y el promedio  $\langle \dots \rangle$  se realiza sobre el ensamble de trayectorias.

La IJ es consistente con la segunda ley de la termodinámica. Por ejemplo, de acuerdo con la desigualdad de Jensen, se tiene que para toda función  $f(x)$  de una variable aleatoria  $x$  se cumple que  $\langle f(x) \rangle \geq f(\langle x \rangle)$ . Así que  $\langle e^{-\beta W} \rangle \geq e^{-\beta \langle W \rangle}$  y por la IJ se concluye que  $\langle W \rangle \geq \Delta F$ , que es consistente con la segunda ley de la termodinámica. También para un proceso cíclico  $\Delta F = 0$  y, nuevamente por la IJ, se tiene que  $1 \geq e^{-\beta \langle W_c \rangle}$  o bien  $\langle W_c \rangle \geq 0$ , lo cual es consistente con la desigualdad de Thomson. La primera prueba experimental de la IJ fue realizada por C. Bustamante y colaboradores en la Universidad de Berkeley, California [15], quienes midieron el trabajo ejercido sobre una hebra de ARN en varios procesos de desdoblamiento de la molécula usando una pinza óptica. También el grupo de científicos experimentales de la Universidad de Barcelona, España, liderados por el



físico catalán Felix Ritort [21], han corroborado experimentalmente la IJ mediante el plegamiento y desdoblamiento de proteínas.

### 4.3.3. Teorema de Crooks

Dos años después del trabajo de Jarzynski, Gavin Crooks [16] fue capaz de generalizar la IJ al establecer una relación entre la distribución del trabajo medido a lo largo de una trayectoria estocástica y la distribución a lo largo de la inversa de dicha trayectoria. La relación de Crooks establece lo siguiente:

$$\frac{P(W)}{P(-W)} = e^{\beta(W-\Delta F)}, \quad (4.27)$$

donde  $P(W)$  es la probabilidad de observar el trabajo a lo largo de una trayectoria estocástica,  $P(-W)$  es la probabilidad del trabajo a lo largo de la inversa de dicha trayectoria,  $W_d = W - \Delta F$  es el trabajo disipativo y  $\beta W_d$  la producción de entropía.  $P(W)$  representa la probabilidad del trabajo medido en el proceso directo o hacia “delante” en un intervalo finito de tiempo y  $P(-W)$  la probabilidad a lo largo del proceso inverso o hacia “atrás” en el mismo intervalo de tiempo. Ambos procesos se llevan a cabo mediante la acción de un protocolo que dependen del tiempo, digamos  $\lambda(t)$ .

Las consecuencias inmediatas de la relación de Crooks son las siguientes:

(i) A partir de ella se obtiene la IJ tomando en cuenta que

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} P(-W)dW = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\beta(\Delta F - W)} P(W)dW = e^{\beta\Delta F} \langle e^{-\beta W} \rangle, \quad (4.28)$$

luego entonces  $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta\Delta F}$ .

(ii) Si  $W = \Delta F$ , implica que  $P(W) = P(-W)$ ; entonces el trabajo es reversible y, por tanto, no hay trabajo disipativo. En 2005 la relación de Crooks fue verificado experimentalmente al comprimir y descomprimir una horquilla de ARN.

## 4.4. Relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico

En 2008 D. Roy y N. Kumar [1], publicaron un artículo cuyo título en inglés lleva por nombre *Langevin dynamics in crossed magnetic and electric fields: Hall and diamagnetic fluctuations*, y cuya traducción al español sería, *Dinámica de Langevin en campos eléctrico y magnético cruzados: fluctuaciones Hall y diamagnético*. Para lograr su objetivo, los autores consideraron la dinámica de un sistema de electrones independientes inmersos en un baño térmico de temperatura  $T$  y en presencia de campos eléctrico y magnético cruzados. Las relaciones de fluctuación tipo *Hall y barotrópico* fueron establecidos mediante la solución de la ecuación de Fokker-Planck asociada a la ecuación de Langevin para un electrón en el régimen sobreamortiguado. La relación de fluctuación barotrópica es nombrada así porque su expresión algebraica es muy similar a la expresión que se obtiene del perfil de presión barotrópica en un fluido. De manera análoga, la expresión algebraica de la relación de fluctuación tipo Hall es bastante similar a la expresión del efecto Hall estudiado en el capítulo anterior. Para obtener las relaciones de fluctuación antes mencionadas, usaremos un método ligeramente distinto al propuesto por Roy y Kumar [1].

Consideremos entonces un sistema independiente de electrones con carga eléctrica  $-e$  y masa  $m$  inmersos en un baño térmico y en presencia de campos eléctrico y magnético cruzados. El campo eléctrico se considera como un vector constante que apunta en la dirección  $x$  y el campo magnético también como un vector constante apuntando en la dirección  $z$  del sistema cartesiano de coordenadas, es decir,  $\mathbf{E} = (E, 0, 0)$  y  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ . En este caso, la ecuación de Langevin para un electrón se puede escribir entonces de la siguiente manera

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\alpha \mathbf{v} - e\mathbf{E} - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} + \boldsymbol{\xi}(t), \quad (4.29)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de fricción y  $\boldsymbol{\xi}(t)$  es un ruido blanco Gaussiano con valor medio  $\langle \xi_i(t) \rangle = 0$  y cuya función de correlación satisface  $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2\lambda \delta_{ij} \delta(t - t')$ , siendo  $\lambda = \alpha k_B T$ , la intensidad del ruido y  $k_B$  la constante de Boltzmann. Debido a la orientación del campo magnético, éste sólo tiene influencia en el plano  $(x, y)$  ya que en la dirección  $z$  el proceso estocástico

en independiente del campo magnético. De manera que en el plano  $(x, y)$  y en el régimen sobre-amortiguado, la dinámica de Langevin (4.29) se puede escribir como

$$\dot{\mathbf{x}} = -\mathbf{A}(\mathbf{x}) + \mathbb{B}\boldsymbol{\eta}(t), \quad (4.30)$$

donde  $\mathbf{x} = (x, y)$ ,  $\boldsymbol{\eta}(t) = (\xi_x, \xi_y)$ , y el vector  $\mathbf{A}(\mathbf{x}) = (A_x, A_y)$ , así como la matriz  $\mathbb{B}$  están definidos en el apéndice A. En el mismo apéndice obtenemos la ecuación de Fokker-Planck (EFP) para la densidad de probabilidad condicional  $P(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0) \equiv P(x, y, t|x_0, y_0)$  asociada a la ec. (4.30), la cual está dada por

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{A}P + \frac{\lambda}{\alpha^2(1+C^2)} \nabla_{\mathbf{x}}^2 P, \quad (4.31)$$

sujeta a la condición inicial  $P(\mathbf{x}, 0|\mathbf{x}_0, 0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ . Para facilitar los cálculos algebraicos introducimos el siguiente cambio de variable  $\mathbf{X} = \mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle$ , donde las cantidades  $\mathbf{X}$  y  $\langle \mathbf{x} \rangle$ , satisfacen las siguientes ecuaciones diferenciales

$$\dot{\mathbf{X}} = \mathbb{B}\boldsymbol{\eta}(t), \quad (4.32)$$

y

$$\langle \dot{\mathbf{x}} \rangle = -\mathbf{A}. \quad (4.33)$$

La solución de la ec. (4.33) es simplemente  $\langle \mathbf{x}(t) \rangle - \langle \mathbf{x}_0 \rangle = -\mathbf{A}t$ . Podemos mostrar ahora que la EFP para la densidad de probabilidad condicional  $P(\mathbf{X}, t|\mathbf{X}_0) \equiv P(X, Y, t|X_0, Y_0)$ , asociada a la ec. (4.32) será simplemente

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_e \nabla_{\mathbf{X}}^2 P, \quad (4.34)$$

sujeta también a la condición inicial  $P(\mathbf{X}, 0|\mathbf{X}_0, 0) = \delta(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0)$  y  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectivo dado por  $D_e = D/(1+C^2)$ , siendo  $D = \lambda/\alpha^2 = k_B T/\alpha$  el coeficiente de difusión de Einstein. La ec. (4.34) es precisamente la ecuación de difusión y su solución es bien conocida y dada por

$$P(\mathbf{X}, t|\mathbf{X}_0) = \frac{1}{4\pi D_e t} \exp\left(-\frac{|\mathbf{X} - \mathbf{X}_0|^2}{4D_e t}\right). \quad (4.35)$$

Regresando a la variable original, podemos verificar fácilmente que  $\mathbf{X} - \mathbf{X}_0 = \mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle - (\mathbf{x}_0 - \langle \mathbf{x}_0 \rangle) = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0 + \mathbf{A}t$ , y por lo tanto, la solución de la

ec. (4.31) será

$$P(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0) = \frac{1}{4\pi D_e t} \exp\left(-\frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0 + \mathbf{A}t|^2}{4D_e t}\right). \quad (4.36)$$

Para calcular la densidad de probabilidad conjunta  $P(\mathbf{x}, t)$ , ésta se debe calcular mediante la integral

$$P(\mathbf{x}, t) = \int P(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0)\delta(\mathbf{x}_0), \quad (4.37)$$

la cual conduce fácilmente al resultado

$$P(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{4\pi D_e t} \exp\left(-\frac{|\mathbf{x} + \mathbf{A}t|^2}{4D_e t}\right), \quad (4.38)$$

y para esta densidad de probabilidad se tiene que  $\langle \mathbf{x} \rangle = -\mathbf{A}t$ , el cual se puede escribir también como  $\langle \mathbf{x} \rangle = -(A_x t, A_y t)$ , siendo  $A_x = eE/\alpha(1+C^2)$  y  $A_y = eEC/\alpha(1+C^2)$  las componentes del vector  $\mathbf{A}$ . Antes de establecer las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico, vamos a formular una relación de fluctuación en términos de la densidad de probabilidad (4.38). En este caso se puede demostrar que dicha relación de fluctuación satisface la siguiente expresión

$$\frac{P(\mathbf{x}, t)}{P(-\mathbf{x}, t)} = \exp\left(\frac{\mathbf{x} \cdot \langle \mathbf{x} \rangle}{D_e t}\right). \quad (4.39)$$

Con base a este resultado surge entonces las siguientes preguntas: *¿qué significado físico podemos obtener de esta relación de fluctuación? ¿Tiene esta relación de fluctuación algo que ver con la relación de fluctuación de Crooks?* Para poder responder a éstas dos preguntas, veamos primeramente qué significado físico tiene el producto escalar de la exponencial, es decir,  $\mathbf{x} \cdot \langle \mathbf{x} \rangle/D_e t$ . De acuerdo con las definiciones anteriores esta cantidad se puede escribir como

$$\frac{\mathbf{x} \cdot \langle \mathbf{x} \rangle}{D_e t} = -\left(\frac{x A_x}{D_e} + \frac{y A_y}{D_e}\right) = -\frac{eEx}{k_B T} - \frac{CeEy}{k_B T}, \quad (4.40)$$

y si recordamos que  $C = eB/\alpha c$  entonces

$$\frac{\mathbf{x} \cdot \langle \mathbf{x} \rangle}{D_e t} = -\frac{eEx}{k_B T} - \frac{e^2 EBy}{\alpha c k_B T}. \quad (4.41)$$

Es evidente que el primer término de (4.41) que definimos como  $W_x = -eEx$  representa el trabajo que realiza la fuerza eléctrica, proveniente del campo eléctrico aplicado  $\mathbf{E} = (E, 0, 0)$  sobre los portadores de carga (electrones) en la dirección contraria a dicho campo eléctrico. El término  $-eEx/k_B T = \beta W_x$  es entonces el trabajo adimensional.

Por otro lado, el segundo término de (4.41) que contiene a  $e^2 EBy/\alpha c$  debe ser también un trabajo realizado por alguna fuerza en la dirección  $y$ , pero no se ve muy claro cuál es la fuerza, puesto que  $E$  es la amplitud del campo eléctrico aplicado  $\mathbf{E}$  que apunta en la dirección  $x$  y  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$  en la dirección  $z$ . Sin embargo, como hemos visto en el capítulo 3, en el caso de los conductores o semiconductores la expresión de la energía potencial de Hall se puede escribir como  $eV_H = eE_y y = e^2 E_x B y / \alpha$ , siendo en este caso  $E_y$  la magnitud del campo eléctrico de Hall que se induce debido al campo magnético. En unidades Gaussianas del campo magnético podemos escribir la energía potencial de Hall como  $eE_y y = e^2 E_x B y / \alpha c$ .

Ante esta situación, es válido hacernos la siguiente pregunta: ¿bajo qué condiciones, sería posible establecer la igualdad  $eV_H = eE_y y = e^2 E_x B y / \alpha$  en el modelo propuesto por Roy y Kumar? De acuerdo con los autores, el modelo propuesto sugiere su aplicación a cierta clase de semiconductores cuyos portadores de carga (electrones) interaccionan fuertemente con los fonones [1]. Si en esta clase de semiconductores surge el efecto Hall por la presencia de los campos eléctrico y magnético cruzados, entonces la aparición de dicho efecto nos diría que la energía potencial de Hall sería  $-eE_y y = -e^2 E B y / \alpha c$ , donde  $W_y = -eE_y y$  representa el trabajo que realiza la fuerza eléctrica de Hall en la dirección contraria al campo eléctrico de Hall  $E_y$ , y  $\beta W_y$  es el trabajo de Hall adimensional. En estas condiciones podemos concluir que la ec. (4.41) representa el trabajo total adimensional dado por la suma de los trabajos realizados, por la fuerza eléctrica  $-eE$  y la fuerza eléctrica de Hall  $-eE_y$  sobre los electrones.

La otra pregunta de si la relación de fluctuación (4.39) tiene algo que ver con la relación de fluctuación de Crooks la cual se encuentra relacionada precisamente con el trabajo total  $W$  que se realiza sobre el sistema en un intervalo de tiempo, digamos  $[0, \tau]$ . Este trabajo es una cantidad estocástica y es una función lineal de  $\mathbf{x}$ , luego entonces es un proceso estocástico

Gaussiano y por lo tanto su distribución de probabilidad debe ser

$$P(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_w^2}} \exp \left[ -\frac{(W - \langle W \rangle)^2}{2\sigma_w^2} \right], \quad (4.42)$$

donde  $\sigma_w^2 = \langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2$  es la varianza y  $\langle W \rangle$  el valor medio de  $W$ . Para establecer la relación de fluctuación de Crooks, debemos calcular el cociente  $P(W)/P(-W)$  dado por

$$\frac{P(W)}{P(-W)} = \exp \left[ \frac{4\langle W \rangle W}{2\sigma_w^2} \right], \quad (4.43)$$

y demostrar que la varianza debe cumplir que  $\sigma_w^2 = 2\langle W \rangle$ . Para ello, tenemos que  $\langle W \rangle = \langle \mathbf{x} \cdot \mathbf{x} \rangle / D_{et} = [\langle x \rangle^2 + \langle y \rangle^2] / D_{et}$ , así que

$$\begin{aligned} \langle W^2 \rangle &= \frac{1}{(D_{et})^2} \langle [x\langle x \rangle + y\langle y \rangle]^2 \rangle \\ &= \frac{1}{(D_{et})^2} [\langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 + 2\langle xy \rangle \langle x \rangle \langle y \rangle + \langle y^2 \rangle \langle y \rangle^2] \\ \langle W \rangle^2 &= \frac{1}{(D_{et})^2} [\langle x \rangle^4 + 2\langle x \rangle^2 \langle y \rangle^2 + \langle y \rangle^4], \end{aligned} \quad (4.44)$$

y entonces

$$\begin{aligned} \sigma_w^2 &= \frac{1}{(D_{et})^2} [\langle x \rangle^2 (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) \\ &\quad + 2\langle x \rangle \langle y \rangle (\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle) + \langle y \rangle^2 (\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2)]. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Cada término de (4.45) se puede calcular de (4.38) si éste se escribe en términos de componentes, es decir

$$P(x, y, t) = \frac{1}{4\pi D_{et}} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x \rangle)^2 + (y - \langle y \rangle)^2}{4D_{et}} \right]. \quad (4.46)$$

De esta densidad de probabilidad es evidente que la varianza de  $x$  y de  $y$  son iguales, esto es  $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2 = 2D_{et}$ , y además  $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$ , y por lo tanto (4.45) se reduce a

$$\sigma_w^2 = \frac{1}{(D_{et})^2} [\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2] [\langle x \rangle^2 + \langle y \rangle^2]$$

$$= \frac{2}{(D_e t)} [\langle x \rangle^2 + \langle y \rangle^2] = 2\langle W \rangle. \quad (4.47)$$

Finalmente tenemos que

$$\frac{P(W)}{P(-W)} = e^W, \quad (4.48)$$

que corresponde precisamente a la relación de fluctuación de Crooks dada por la ec. (4.27). ¿Qué podemos decir acerca de la diferencia de la energía libre  $\Delta F$ ? Esta diferencia se puede calcular de la siguiente manera: de la misma ec. (4.48) tenemos que

$$\langle e^{-W} \rangle = \int e^{-W} P(W) dW = \int P(-W) dW = 1, \quad (4.49)$$

Si admitimos la validez de la igualdad de Jarzynski, entonces  $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$  y para que se cumpla esta igualdad en (4.49), se requiere que  $\Delta F = 0$ . Esto nos dice que la condición de equilibrio en  $t = 0$  debe ser la misma que en  $t = \tau$ , es decir,  $F(0) = F(\tau)$ .

Siguiendo ahora la propuesta de Roy y Kumar [1], vamos a establecer las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico. Para tal propósito debemos calcular las densidades de probabilidad marginales  $P(x, t)$  y  $P(y, t)$ . En este caso, es claro que

$$P(x, t) = \frac{1}{4\pi D_e t} \exp \left[ -\frac{(x + A_x t)^2}{4 D_e t} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{(y + A_y t)^2}{4 D_e t} \right] dy, \quad (4.50)$$

y por tanto

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_e t}} \exp \left[ -\frac{(x + A_x t)^2}{4 D_e t} \right]. \quad (4.51)$$

De manera análoga podemos verificar que

$$P(y, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_e t}} \exp \left[ -\frac{(y + A_y t)^2}{4 D_e t} \right]. \quad (4.52)$$

En la dirección  $x$  la relación de fluctuación se obtiene del cociente entre  $P(x, t)$  y  $P(-x, t)$ , donde

$$P(-x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_e t}} \exp \left[ -\frac{(-x + A_x t)^2}{4 D_e t} \right]. \quad (4.53)$$

Tomando en cuenta la expresión explícita de  $A_x$ , obtenemos como consecuencia

$$\frac{P(x, t)}{P(-x, t)} = \exp\left(-\frac{eEx}{k_B T}\right). \quad (4.54)$$

Ésta es la relación de fluctuación que Roy y Kumar nombraron como **Relación de fluctuación “tipo barotrópico”**, por su similitud matemática con la variación de la presión barotrópica con la altura en una cierta región de la atmósfera cercana a la superficie terrestre. En efecto, en una primera aproximación, se supone que la temperatura y la intensidad del campo gravitatorio se mantienen constantes con la altura en esta región, y que el aire es un gas ideal formado por una sola componente (el más abundante, el nitrógeno). En este caso la distribución de moléculas por unidad de volumen con la altura sigue la ley de distribución de Boltzmann, dada por

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right), \quad (4.55)$$

donde  $n_0$  es el número de moléculas por unidad de volumen a nivel del mar y  $mgy$  la energía potencial. Por ser un gas ideal se tiene que  $p = nk_B T$ , así que el perfil de presiones satisface lo siguiente

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right), \quad (4.56)$$

donde  $p_0$  es la presión atmosférica a nivel del mar. Podemos observar entonces la similitud matemática entre las ecs. (4.54) y (4.56), donde aparecen de manera natural los términos de energía potencial electrostática  $-eEx$ , o trabajo hecho por la fuerza electrostática  $-eE$ , y energía potencial gravitacional  $-mgy$ , o trabajo hecho por la fuerza gravitacional  $-mg$ .

Para la relación de fluctuación transversal, esto es, en la dirección  $y$ , requerimos de la razón entre  $P(y, t)$  y  $P(-y, t)$ , donde

$$P(-y, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_e t}} \exp -\frac{(-y + A_y)^2}{4D_e t}. \quad (4.57)$$

Usando la expresión explícita de  $A_y$  se concluye que

$$\frac{P(y, t)}{P(-y, t)} = \exp\left(-\frac{e^2 EBy}{c \alpha k_B T}\right). \quad (4.58)$$



Éstas fueron precisamente las relaciones de fluctuación tipo barotrópico (4.54) y tipo Hall (4.58), obtenidas por Roy y Kumar en 2008. Por obvias razones, la relación de fluctuación en la dirección  $y$  fue nombrada como **Relación de fluctuación “tipo Hall”**. La relación de fluctuación tipo barotrópico está relacionada con el trabajo que realiza la fuerza eléctrica en dirección contraria al campo eléctrico  $E$  aplicado, y la relación de fluctuación tipo Hall, tiene que ver con el trabajo hecho por la fuerza eléctrica de Hall.

El resultado obtenido en la ec. (4.58) nos dice que la relación de fluctuación tipo Hall, involucra el producto de los campos eléctrico y magnético y que el término  $e^2 EB/c\alpha$  debe ser el trabajo que se realiza sobre los electrones en la dirección transversal al campo eléctrico aplicado. Sin embargo, es importante hacer notar que el campo magnético no realiza trabajo sobre dichas partículas puesto que éstas se mueven sobre el plano  $xy$ . De acuerdo con Roy y Kumar, esta relación de fluctuación parece estar más relacionada con el rompimiento en la simetría del tiempo debido a la inversión del campo magnético de  $\mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}$  en el proceso inverso  $-y(t)$ . Esto al parecer, es distinto a la relación de fluctuación de Crooks, que se establece de acuerdo con el rompimiento en la simetría temporal debido a la disipación por fricción.

Sin embargo, hemos visto que el trabajo total  $W = \beta(W_x + W_y)$ , satisface la relación de fluctuación de Crooks y por tanto, su relación de fluctuación debe estar relacionada con el rompimiento de la simetría temporal debido a la disipación por fricción.

## 4.5. Apéndice

En este apéndice vamos a establecer la metodología de cómo obtener la ecuación de Fokker-Planck (EFP) asociada a la ecuación de Langevin para una y varias variables estocásticas.

### Ecuaciones de Langevin y Fokker-Planck para una variable .

Consideremos una ecuación diferencial estocástica (EDE) para la variable estocástica  $y(t)$ , dada por

$$\dot{y} = A(y, t) + B(y, t)\xi(t), \quad (4.59)$$

donde  $A(y, t)$ ,  $B(y, t)$  son funciones arbitrarias y  $\xi(t)$  el término de ruido cuyas propiedades estadísticas son de ruido blanco Gaussiano con valor medio  $\langle \xi(t) \rangle = 0$  y función de correlación  $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\lambda \delta(t-t')$ . El término  $A(y, t)$  se conoce como término de *arrastré* y  $B(y, t)\xi(t)$  como término *difusivo*. Se puede demostrar que la EFP para la densidad de probabilidad condicional  $P(y, t|y_0)$  asociada la EDE (4.59) está dada por [47]

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial y} [a^{(1)}(y, t) P] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [a^{(2)}(y, t) P], \quad (4.60)$$

sujeta a la condición inicial  $P(y, 0|y_0) = \delta(y - y_0)$ . Los coeficientes  $a^{(i)}(y, t)$  se conocen como *derivada de los momentos* y están definimos por

$$a^{(1)}(y, t) = A(y, t) + \lambda B(y, t) \frac{\partial B(y, t)}{\partial y}, \quad (4.61)$$

$$a^{(2)}(y, t) = 2\lambda B^2(y, t). \quad (4.62)$$

Como ejemplo concreto vamos a obtener la EFP para la partícula Browniana en el régimen sobreamortiguado, cuya ecuación de Langevin está dada por

$$\dot{x} = \frac{1}{\alpha} \xi(t), \quad (4.63)$$

donde  $\xi(t)$  satisface las propiedades de un ruido blanco Gaussiano. Si comparamos la ec. (4.63) con la ec. (4.59) vemos que  $y = x$ ; entonces es inmediato ver que  $A(x, t) = 0$  y  $B(x, t) = 1/\alpha$ , de modo que los coeficientes

$a^{(1)}(x, t) = 0$  y  $a^{(2)}(x, t) = 1/\alpha^2$ . Así que la EFP para la densidad de probabilidad condicional  $P(x, t|x_0)$  será

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}, \quad (4.64)$$

que corresponde precisamente a la ecuación de difusión, siendo  $D = \lambda/\alpha^2 = k_B T/\alpha$  la constante de difusión de Einstein.

Consideremos ahora la ecuación de Langevin para la velocidad, es decir

$$\dot{v} = -\gamma v + \frac{1}{m} \xi(t), \quad (4.65)$$

donde  $\gamma = \alpha/m$ . En este caso la variable estocástica  $y = v_x$ , y los coeficientes de arrastre y de difusión serán respectivamente  $A(v, t) = -\alpha v$  y  $B(v, t) = 1/m$ . Por lo tanto es fácil verificar que  $a^{(1)}(x, t) = -\alpha v$ ,  $a^{(2)}(x, t) = 2\lambda/m^2$ , y de esta manera se concluye que la EFP para la densidad de probabilidad condicional  $P(v, t|v_0)$  está dada por

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial v} (v P) + \frac{\lambda}{m^2} \frac{\partial^2 P}{\partial v^2}, \quad (4.66)$$

sujeta a la condición inicial  $P(v, t|v_0)$ .

### Ecuaciones de Langevin y Fokker-Planck multivariables .

Para un conjunto de  $n$  variables estocásticas definimos el vector  $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_n)$ . Para este conjunto de variables la ecuación diferencial estocástica se puede escribir como

$$\dot{y}_i = A_i(\mathbf{y}, t) + B_{ij}(\mathbf{y}, t) \xi_j(t), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.67)$$

donde ahora  $A_i(\mathbf{y}, t)$  son las componentes de un vector que definimos como  $\mathbf{A}$ ,  $B_{ij}(\mathbf{y}, t)$  los elementos de una matriz que definimos como  $\mathbb{B}$ , y  $\xi_i(t)$  las componentes del vector  $\boldsymbol{\xi}(t)$  con valor medio  $\langle \xi_i(t) \rangle = 0$  y función de correlación  $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2\lambda \delta_{ij} \delta(t - t')$ . También es posible demostrar que la EFP para la densidad de probabilidad condicional  $P(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}_0)$  asociada la EDE (4.67) será [47]

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial y_i} [a_i^{(1)}(\mathbf{y}, t) P] + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} [a_{ij}^{(2)}(\mathbf{y}, t) P], \quad (4.68)$$

sujeta a la condición inicial  $P(\mathbf{y}, 0 | \mathbf{y}_0) = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0)$ . Las derivadas de los momentos en este caso están dadas por

$$a_i^{(1)}(\mathbf{y}, t) = A_i(\mathbf{y}, t) + \lambda B_{jk}(\mathbf{y}, t) \frac{\partial}{\partial y_j} B_{ik}(\mathbf{y}, t), \quad (4.69)$$

$$a_{ij}^{(2)}(\mathbf{y}, t) = 2\lambda B_{ik}(\mathbf{y}, t) B_{jk}(\mathbf{y}, t), \quad (4.70)$$

cuya forma explícita para el primer momento es

$$a_1^{(1)} = A_1 \left[ \lambda B_{11} \frac{\partial}{\partial y_1} B_{11} + \lambda B_{12} \frac{\partial}{\partial y_1} B_{12} + \lambda B_{21} \frac{\partial}{\partial y_2} B_{11} + \lambda B_{22} \frac{\partial}{\partial y_2} B_{12} \right]$$

$$a_2^{(1)} = A_2 \left[ \lambda B_{11} \frac{\partial}{\partial y_1} B_{21} + \lambda B_{12} \frac{\partial}{\partial y_1} B_{22} + \lambda B_{21} \frac{\partial}{\partial y_2} B_{21} + \lambda B_{22} \frac{\partial}{\partial y_2} B_{22} \right]$$

para el segundo momento como

$$a_{11} = 2\lambda [B_{11}B_{11} + B_{12}B_{12}], \quad a_{21} = 2\lambda [B_{21}B_{11} + B_{22}B_{12}],$$

$$a_{12} = 2\lambda [B_{11}B_{21} + B_{12}B_{22}], \quad a_{22} = 2\lambda [B_{21}B_{21} + B_{22}B_{22}]. \quad (4.71)$$

Con esta descripción, podemos obtener la EFP asociada a la ecuación de Langevin en el régimen sobreamortiguado para una partícula cargada bajo la acción de campos eléctrico y magnético constantes. Para la situación en que el campo magnético apunta en la dirección  $z$  y el campo eléctrico en la dirección  $x$ , la ecuación de Langevin se puede escribir como

$$\dot{\mathbf{x}} = -\mathbf{A} + \mathbb{B}\boldsymbol{\eta}(t), \quad (4.72)$$

o en su forma matricial como

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_{xx} & B_{xy} \\ B_{yx} & B_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_x(t) \\ \xi_y(t) \end{pmatrix}, \quad (4.73)$$

donde el vector  $\boldsymbol{\eta}(t) \equiv (\xi_x(t), \xi_y(t))$  y

$$A_x = \frac{eE}{\alpha(1+C^2)}, \quad A_y = \frac{eEC}{\alpha(1+C^2)}, \quad B_{xx} = \frac{1}{\alpha(1+C^2)},$$

$$B_{xy} = \frac{-C}{\alpha(1+C^2)}, \quad B_{yx} = \frac{C}{\alpha(1+C^2)}, \quad B_{yy} = \frac{1}{\alpha(1+C^2)}, \quad (4.74)$$

siendo  $C = eB/\alpha c$ . Así, los coeficientes  $a_x^{(1)} = -A_x$ ,  $a_y^{(1)} = -A_y$ ,  $a_{xx}^{(2)} = 2\lambda(B_{xx}B_{xx} + B_{xy}B_{xy})$ ,  $a_{xy}^{(2)} = 2\lambda(B_{xx}B_{yx} + B_{xy}B_{yy})$ ,  $a_{yx}^{(2)} = 2\lambda(B_{yx}B_{xx} + B_{yy}B_{xy})$ ,  $a_{yy}^{(2)} = 2\lambda(B_{yx}B_{yx} + B_{yy}B_{yy})$ . Sin embargo, se puede probar que  $a_{xx}^{(2)} = a_{yy}^{(2)} = 2\lambda/\alpha^2(1+C^2)$  y  $a_{xy}^{(2)} = a_{yx}^{(2)} = 0$  y, por lo tanto, la EFP para la densidad de probabilidad condicional  $P(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0)$  será finalmente

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(A_x P) + \frac{\partial}{\partial y}(A_y P) + \frac{\lambda}{\alpha^2(1+C^2)} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} P + \frac{\partial^2}{\partial y^2} P \right), \quad (4.75)$$

sujeta a la condición inicial  $P(\mathbf{x}, 0|\mathbf{x}_0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ .

# Capítulo 5

## Conclusiones

En este trabajo de tesis hemos estudiado las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico, las cuales han sido obtenidas a través de la solución de la ecuación de Fokker-Planck asociada a la dinámica de Langevin, en el régimen sobre-amortiguado (fricción grande), para un conjunto de electrones independientes en presencia de campos eléctrico y magnético ortogonales entre sí. Aunque en esta tesis hemos utilizado otro método analítico de solución, era de esperarse obtener las mismas relaciones de fluctuación que obtuvieron Roy y Kumar [1]. Hemos mostrado con más detalle por qué Roy y Kumar nombraron la relación de fluctuación en la dirección transversal al campo eléctrico aplicado, relación de fluctuación tipo Hall. En nuestra opinión, para poder afirmar que dicha relación de fluctuación sea precisamente la relación de fluctuación de Hall, los autores sugieren que el modelo propuesto esté relacionado en cierta medida con los simiconductores de baja densidad de portadores de carga y lenta movilidad a altas temperaturas. Sería entonces el experimento quien tendría que mostrar la presencia del efecto Hall en dichos semiconductores. Vale la pena comentar que el efecto Hall ha sido estudiado en otras situaciones físicas reacionadas con un plasma diluido de hidrógeno, como el que se reporta en la referencia [52]. Por otro lado, la relación de fluctuación en la dirección  $x$  es muy similar al perfil de la presión barotrópica, razón por la cual dicha relación de fluctuación ha sido nombrado como relación de fluctuación tipo barotrópico. A partir de las relaciones de fluctuación establecidas por Roy y Kumar, hemos encontrado un resultado sorprendente; el cual consiste en

que la suma de los trabajos definidos por  $W = \beta(W_x + W_y)$ , satisface la relación de fluctuación de Crooks (4.48).

Finalmente, vale la pena mencionar que el marco teórico desarrollado por Roy y Kumar está basado en la hipótesis de que el proceso estocástico es Gaussiano y Markoviano. Sin embargo, en años recientes las relaciones de fluctuación tipo Hall y barotrópico han sido generalizados en el marco teórico del movimiento Browniano considerado como un proceso estocástico Gaussiano pero no-Markoviano [53]. [33]

# Bibliografía

- [1] Roy y Kumar. Langevin dynamics in crossed magnetic and electric fields: Hall and diamagnetic fluctuations. *Physical Review E*, 78(5):052102, 2008.
- [2] Jonathon Howard. *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton*. Sinauer, USA, 2005.
- [3] C M Dobson. Protein folding and misfolding. *Nature*, 426:884–890, 2003.
- [4] K. Sekimoto. *Stochastic Energetics*. Springer, Berlin Heidelberg, 2010.
- [5] Udo Seifert. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines. *American Journal of Mathematics*, 75(12):126001, 2012.
- [6] F Ritort. The physics of small systems: From energy to information. 11:137–146, 2015.
- [7] Gavin E. Crooks. Path-ensemble averages in systems driven far from equilibrium. *Phys. Rev. E*, 61:2361–2366, Mar 2000.
- [8] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Tinoco, and C. Bustamante. Verification of the crooks fluctuation theorem and recovery of rna folding free energies. *Nature*, 437(7):231–234, 2005.
- [9] R. Klages, Wolfram Just, and Christopher Jarzynski. *Nonequilibrium Statistical Physics of Small Systems: Fluctuation Relations and Beyond*. WILEY-VCH, Weinheim, 2013.



- [10] C. Jarzynski. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2690–2693, Apr 1997.
- [11] G N Bochkov and Yu E Kuzovlev. Fluctuation–dissipation relations. achievements and misunderstandings. *Physics-Uspokhi*, 56(6):590, 2013.
- [12] G. M. Wang, E. M. Sevick, E. Mittag, Searles J. Debra, and J. Denis J. Evans. Experimental demonstration of violations of the second law of thermodynamics for small systems and short time scales. *Phys. Rev. Lett.*, 89:050601, Jul 2002.
- [13] C. R. Calladine, H. R. Drew, B. F. Luisi, and A. A. Travers. *Understanding DNA: the molecule and how it works*. Elsevier Academic Press, 1992.
- [14] B. Hille. Ionic channels in excitable membranes. current problems and biophysical approaches. *Biophysical Journal*, 22(2):283–294, 1978.
- [15] Jan Liphardt, Sophie Dumont, Steven B. Smith, Ignacio Tinoco, and Carlos Bustamante. Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of jarzynski’s equality. *Science*, 296(5574):1832–1835, 2002.
- [16] Gavin E. Crooks. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Phys. Rev. E*, 60:2721–2726, Sep 1999.
- [17] Lev P Pitaevskii. Rigorous results of nonequilibrium statistical physics and their experimental verification. *Physics-Uspokhi*, 54(6):625, 2011.
- [18] Chulan Kwon, Jae Dong Noh, and Hyunggyu Park. Work fluctuations in a time-dependent harmonic potential: Rigorous results beyond the overdamped limit. *Phys. Rev. E*, 88:062102, Dec 2013.
- [19] A. Puglisi and D. Villamaina. Irreversible effects of memory. *EPL (Europhysics Letters)*, 88(3):30004, 2009.
- [20] Paul Muzikar. Unlikely fluctuations and non-equilibrium work theorems—a simple example. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(25):5720–5723, 2016.

- [21] A. Alemany and F. Ritort. Fluctuation theorems in small systems: extending thermodynamics to the nanoscale. *Europhysics News*, 41:27–30, 2010.
- [22] Edwin Hall. On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, 78(5), 1879.
- [23] Robert 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. *Philos. Mag.*, 4:161–173, 1828.
- [24] S.G. Brush. The kind of motion we call heat, north-holland, amsterdam. 1976.
- [25] Albert Einstein. On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen der Physik*, 17(8):549–560, 1905.
- [26] Marian Smoluchowski. Outline of the kinetic theory of brownian motion of suspensions. *Annalen der Physik*, 21:756, 1906.
- [27] P. Langevin. Paul langevin’s 1908 paper “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).
- [28] J. B. Perrin. “mouvement brownien et réalité moléculaire”, ann. chim. phys. 18, 5-114 (1909), j. perrin, atoms, translated by d. ll. hamrick, (constable, london, 1920) and reprinted by (ox bow, woodbridge, 1990), chaps. ii-iv.
- [29] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein. On the theory of the brownian motion. *Phys. Rev.*, 36:823–841, Sep 1930.
- [30] Peter Hänggi; Fabio Marchesoni. Introduction: 100 years of brownian motion. *Chaos 15*, 026101, 2005.
- [31] M. Falcioni F.Cecconi, M.Cencini and A. Vulpiani. Brownian motion and diffusion: From stochastic processes to chaos and beyond. *Chaos 15*, 026102, 2005.

- [32] I. M. Sokolov and J. Klafter. From diffusion to anomalous diffusion: A century after einstein's brownian motion. *Chaos* 15, 026103, 2005.
- [33] Jean-Philippe Bouchaud. The subtle nature of financial random walks. *Chaos* 15, 026104, 2005.
- [34] P. Hänggi and Gert-Ludwig. Fundamental aspects of quantum brownian motion. *Chaos* 15, 026105, 2005.
- [35] H. Grabert J. Ankerhold and Pechukas. Quantum brownian motion with large friction. *Chaos* 15, 026106, 2005.
- [36] J. Luczka. Non-markovian stochastic processes: Colored noise. *Chaos* 15, 026107, 2005.
- [37] Nikolai V. Brilliantov and Thorsten Pöschel. Self-diffusion in granular gases: Green–kubo versus chapman–enskog. *Chaos* 15, 026108, 2005.
- [38] L. Sander and E. Somfai. Random walks, diffusion limited aggregation in a wedge, and average conformal maps. *Chaos* 15, 026109, 2005.
- [39] M. Borromeo and F. Marchesoni. Noise-assisted transport on symmetric periodic substrates. *Chaos* 15, 026110, 2005.
- [40] M. Downton H. Linke and M. J. Zuckermann. Performance characteristics of brownian motors. *Chaos* 15, 026111, 2005.
- [41] Sergey Savel'ev and Franco Nori. Controlling the motion of interacting particles: Homogeneous systems and binary mixtures. *Chaos* 15, 026112, 2005.
- [42] B. Cleuren R. Eichhorn, P. Reimann and C. Van den Broeck. Moving backward noisily. *Chaos* 15, 026113, 2005.
- [43] C. Schmitt D. Babič and C. Bechinger. Colloids as model systems for problems in statistical physics. *Chaos* 15, 026114, 2005.
- [44] J.G. Ordóñez J. Pascual and M. Morillo. Stochastic resonance: Theory and numerics. *Chaos* 15, 026115, 2005.

- [45] Eli Pollak and Peter Talkner. Reaction rate theory: What it was, where is it today, and where is it going? *Chaos* 15, 026116, 2005.
- [46] L. Schimansky-Geier M.A. Zaks, X.Sailer and A. B. Neiman. Noise induced complexity: From subthreshold oscillations to spiking in coupled excitable systems. *Chaos* 15, 026117, 2005.
- [47] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation*. Springer, Berlin Heidelberg, 1996.
- [48] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein. On the theory of the brownian motion. *Phys. Rev.*, 36:823–841, Sep 1930.
- [49] Universidad de Valencia I.T.T.(S.E.). Estadística y fenómenos de transporte. Enero 2000, chap.ii.
- [50] C. Jarzynski. Equalities and inequalities: Irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2(1):329–351, 2011.
- [51] C. Jarzynski. Nonequilibrium work relations: foundations and applications. *The European Physical Journal B*, 64:331–340, Aug. 2008.
- [52] M. Mendoza N. Offeddu. Hall effect in diluted plasmas. *Physics - Plasma Physics*, January 2018.
- [53] J. I. Jiménez-Aquino. Non-markovian work fluctuation theorem in crossed electric and magnetic fields. *Phys. Rev. E*, 92:022149, Aug 2015.