Termo avanzada
Guía 4: relaciones de trabajo, motores moleculares

Relaciones de trabajo

Un sistema

Goma elástica cuya longitud L controlamos externamente.

Un proceso

- Inicialmente la goma está en equilibrio con un reservorio a temperatura T, y su longitud es L_i.
- Entre los instantes $t = 0$ y $t = \tau$ cambiamos su longitud de acuerdo con un protocolo específico $L = L(t)$, con $L(0) = L_i$ y $L(\tau) = L_f$.
- A partir de entonces dejamos que el sistema vuelva a equilibrarse con el reservorio con longitud L_f.

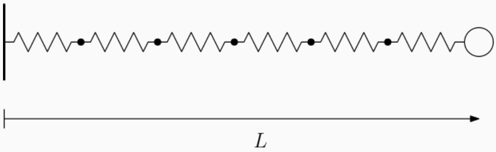
En todo el proceso, el sistema sólo puede intercambiar calor con el reservorio.

Qué dice la segunda ley?

La segunda ley impone cota **inferior** al trabajo hecho **sobre** el sistema.

$$\left.\begin{aligned} &W = \Delta U - Q \\ &Q \leq T\Delta S \end{aligned}\right\} \quad \Rightarrow \quad W \geq \Delta U - T\Delta S = \Delta F$$

Pero esto no puede ocurrir siempre



- Supongamos que el trabajo se hace con el sistema aislado del reservorio $\Rightarrow$ La evolución está determinada por las condiciones iniciales (q_i, p_i) y el protocolo $L(t)$ $\Rightarrow$ El trabajo también.
- Supongamos que para un cierto (q_i, p_i) se cumple $W \geq \Delta F$.
- Consideremos el protocolo inverso, $L^*(t) = L(\tau - t)$ $\Rightarrow\ \Delta F^* = -\Delta F$. Con las condiciones iniciales $(q_i^*, p_i^*) = (q_f, -p_f)$, la evolución va a ser al revés

$$\Rightarrow\ W^* = -W \leq -\Delta F = \Delta F^*$$

Qué está pasando?

- La segunda ley tiene un carácter estadístico. Hay que entenderla más bien como $\langle W \rangle \geq \Delta F$.
- Para sistemas macroscópicos las fluctuaciones están muy suprimidas $\Rightarrow$ Nunca vamos a ver un comportamiento distinto.
- Para sistemas más pequeños (por ejemplo, si la goma es un pedazo de ADN), podemos observar fluctuaciones en las que se viole la segunda ley.
- Las **relaciones de trabajo** ponen límites a la forma que pueden tener estas fluctuaciones.

Relación de trabajo 1: identidad de Jarzynski

Identidad de Jarzynski

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

Demostración

- La vamos a demostrar en el caso particular en que el trabajo se hace con el sistema aislado del reservorio.
- En ese caso, la evolución está dictada por las condiciones iniciales $x_i = (q_i, p_i)$ y por el protocolo $L(t)$, y el trabajo es $W(x_i) = \Delta H = H(x_f; L_f) - H(x_i; L_i)$.
- La única fuente de aleatoriedad está en las condiciones iniciales, que están distribuidas según el ensamble canónico,

$$\rho(x_i) = \frac{1}{Z(L_i)} e^{-\beta H(x_i; L_i)}$$

Demostración

$$\begin{aligned}
\langle e^{-\beta W}\rangle &= \int dx_i\, \rho(x_i) e^{-\beta W(x_i)} \\
&= \frac{1}{Z(L_i)} \int dx_i\, e^{-\beta H(x_i;L_i)} e^{-\beta[H(x_f;L_f)-H(x_i;L_i)]} \\
&= \frac{1}{Z(L_i)} \int dx_i\, e^{-\beta H(x_f;L_f)} \\
&= \frac{1}{Z(L_i)} \int dx_f\, e^{-\beta H(x_f;L_f)} \\
&= \frac{Z(L_f)}{Z(L_i)} = e^{-\beta[F(L_f)-F(L_i)]} = e^{-\beta\Delta F}
\end{aligned}$$

Consecuencias

- $\langle W \rangle \geq \Delta F$
  (La segunda ley se cumple en promedio)
- $P(W \leq \Delta F - \zeta) \leq e^{-\beta\zeta}$
  (Las violaciones de la segunda ley están exponencialmente suprimidas)

Relación de trabajo 2: teorema de Crooks

Teorema de Crooks

Si $\rho(W)$ es la densidad de probabilidad del trabajo y $\rho^*(W)$ es la densidad para el protocolo inverso $L^*(t) = L(\tau - t)$, entonces

$$\frac{\rho(W)}{\rho^*(-W)} = e^{\beta(W - \Delta F)}$$

Demostración

La condición inicial x_i y el protocolo determinan la evolución. Para observar la evolución inversa con el protocolo inverso debemos arrancar con $x_i^* = (q_f, -p_f)$. Cuál es la probabilidad de que eso ocurra?

$$
\begin{aligned}
\rho(x_i^*; L_f) &= \frac{1}{Z(L_f)} e^{-\beta H(x_i^*; L_f)} = \frac{1}{Z(L_f)} e^{-\beta H(x_f; L_f)} \\
&= \frac{1}{Z(L_f)} e^{-\beta H(x_i; L_i)} e^{-\beta W(x_i)} = \frac{Z(L_i)}{Z(L_f)} \rho(x_i; L_i) e^{-\beta W(x_i)} \\
&= e^{-\beta [W(x_i) - \Delta F]} \rho(x_i; L_i)
\end{aligned}
$$

Demostración

Tenemos entonces $\rho(x_i; L_i) = e^{\beta[W(x_i) - \Delta F]}\rho(x_i^*; L_f)$. Usando que $dx_i = dx_f = dx_i^*$ y que $W^*(x_i^*) = -W(x_i)$,

$$
\begin{aligned}
\rho(W) &= \int dx_i \, \rho(x_i; L_i)\delta(W - W(x_i)) \\
&= e^{-\beta\Delta F} \int dx_i \, \rho(x_i^*; L_f) e^{\beta W(x_i)} \delta(W - W(x_i)) \\
&= e^{\beta(W - \Delta F)} \int dx_i \, \rho(x_i^*; L_f)\delta(W - W(x_i)) \\
&= e^{\beta(W - \Delta F)} \int dx_i^* \, \rho(x_i^*; L_f)\delta(W + W^*(x_i^*)) \\
&= e^{\beta(W - \Delta F)} \int dx_i^* \, \rho(x_i^*; L_f)\delta(-W - W^*(x_i^*)) \\
&= e^{\beta(W - \Delta F)} \rho^*(-W)
\end{aligned}
$$

Consecuencias

- Crooks implica Jarzynski
- $P(W \leq \Delta F - \zeta) \leq e^{-\beta\zeta} P^*(W \geq -\Delta F + \zeta)$

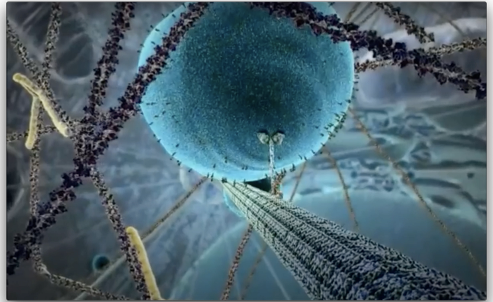
Una aplicación

Como podemos medir la diferencia de energía libre entre dos estados con la misma temperatura? Medimos el trabajo necesario para ir de un estado al otro en un proceso reversible isotermo (porque en ese caso $W = \Delta F$).

Si el sistema es muy pequeño (por ejemplo, un pedazo de ADN), eso suele no ser viable experimentalmente. Entonces, lo que se puede hacer (y se hace) es medir $\rho(W)/\rho^*(-W)$ repitiendo muchas veces el mismo protocolo y haciendo estadística, y de ahí, por el teorema de Crooks, se obtiene ΔF.

Motores moleculares

La kinesina de vuelta



Cómo puede funcionar esto? Aprovechando las fluctuaciones estadísticas.

Un modelito

Algunas referencias

- Un review muy claro, muy recomendable, sobre las relaciones de trabajo: Jarzynski, Seminaire Poincaré 2013

  http://www.bourbaphy.fr/jarzynskitemps.pdf

- Un paper donde se verifica experimentalmente el teorema de Crooks y se usa para medir diferencias de energías libres: Collins et al., Nature 2005

  https://arxiv.org/abs/cond-mat/0512266

- Un review sobre la aplicación de las relaciones de trabajo a motores moleculares: Lacoste, Mallick, Seminaire Poincaré 2009

  https://arxiv.org/abs/0912.0391