

## Teoría Avanzada de la Termodinámica – 2do cuatrimestre de 2023

### Guía 4: Relaciones de trabajo clásicas y motores moleculares

1. Consideremos un sistema (por ejemplo, una goma elástica) en contacto con un reservorio térmico a temperatura  $T$  (por ejemplo, el aire), y sea  $\lambda$  un parámetro del sistema que controlamos externamente (por ejemplo, la longitud de la goma). Supongamos que a tiempo  $t < 0$  el sistema está en equilibrio con el reservorio con  $\lambda = \lambda_i$ , y que en el intervalo  $0 < t < \tau$  lo perturbamos (de forma posiblemente violenta) aplicando un protocolo  $\lambda = \lambda(t)$  con  $\lambda(0) = \lambda_i$  y  $\lambda(\tau) = \lambda_f$ . A partir de entonces mantenemos  $\lambda = \lambda_f$  y eventualmente el sistema alcanza de nuevo el equilibrio con el reservorio. En estas condiciones, la segunda ley de la termodinámica nos dice que el trabajo  $W$  que hacemos sobre el sistema debe cumplir  $W \geq \Delta F$ , donde  $\Delta F = F(\lambda_f) - F(\lambda_i)$  es la diferencia de energías libres entre los macroestados de equilibrio inicial y final. Sin embargo, este trabajo es una variable aleatoria: depende de las posiciones y momentos iniciales de todas las partículas del sistema, que están distribuidos según el ensamble canónico,

$$\rho(q_i, p_i) = \frac{1}{Z(\lambda_i)} e^{-\beta H(q_i, p_i; \lambda_i)},$$

y también de las perturbaciones aleatorias debidas a la interacción del sistema con el reservorio. No es difícil imaginar realizaciones del proceso en las que se viola la segunda ley; lo que esperamos es que estas realizaciones tengan una probabilidad muy baja cuando el sistema es macroscópico, aunque quizá no lo sea tanto si el sistema consta de pocas partículas. Estas posibles violaciones de la segunda ley están limitadas por la *identidad de Jarzynski*,

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

Por otra parte, sea  $\rho(W)$  la densidad de probabilidad para un trabajo  $W$ , y sea  $\rho^*(W)$  la densidad de probabilidad correspondiente a aplicar el protocolo inverso,  $\lambda^*(t) = \lambda(\tau - t)$ . Estas dos densidades se relacionan por el *teorema de Crooks*,

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

que nos dice que, si  $W$  es un trabajo que cumple con la segunda ley para el protocolo original,  $W \geq \Delta F$ , entonces la probabilidad de que ocurra  $-W$  en el protocolo inverso (lo cual violaría la segunda ley porque  $-W \leq -\Delta F$ ) está exponencialmente suprimida.

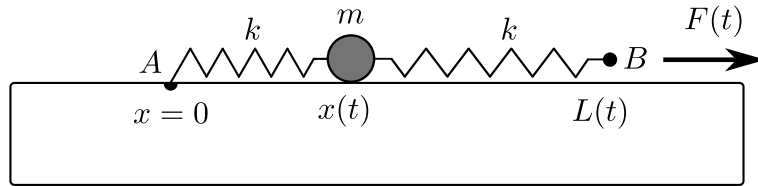
- Teniendo en cuenta que  $\langle f(x) \rangle \geq f(\langle x \rangle)$  para toda función  $f$  convexa, muestre a partir de la identidad de Jarzynski que la segunda ley se cumple en promedio,  $\langle W \rangle \geq \Delta F$ .
- Muestre que la identidad de Jarzynski implica  $P(W \leq \Delta F - \zeta) \leq e^{-\beta \zeta}$ , es decir, la probabilidad de observar violaciones de la segunda ley está exponencialmente suprimida. (Esta cuenta es muy sencilla pero hay que tener una idea; si no se le ocurre cómo hacerla, consulte este [review](#) del propio Jarzynski.)
- Muestre que el teorema de Crooks implica la identidad de Jarzynski.
- A partir del teorema de Crooks muestre que  $P(W \leq \Delta F - \zeta) \leq e^{-\beta \zeta} P^*(W \geq -\Delta F + \zeta)$ , que es un resultado más fuerte que el del ítem (b).

2. Si  $\rho(W)$  es gaussiana, demostrar que la identidad de Crooks implica que  $\rho^*(W)$  también debe ser gaussiana, y viceversa. Demostrar que deben tener la misma dispersión  $\sigma^2$  y que, si sus valores medios son  $\overline{W}$  y  $\overline{W}^*$ , se cumple

$$\overline{W} + \overline{W}^* = \sigma^2 \beta,$$

$$\overline{W} - \overline{W}^* = 2\Delta F.$$

3. El sistema unidimensional de la figura consiste en una partícula de masa  $m$  y en dos resortes de masa despreciable, longitud natural nula y constante elástica  $k = m\omega^2$ .



La partícula sólo se mueve en el eje horizontal, entre más y menos infinito. El punto A está fijo en el origen, y la posición  $L(t)$  del punto B se controla externamente. El hamiltoniano del sistema es

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2[x^2 + (x - L)^2].$$

Para  $t < 0$ ,  $L(t) = L_i$  y el sistema está en equilibrio con un reservorio a temperatura  $T$ . Para  $0 < t < \tau$ , el sistema se aísla del reservorio y  $L(t)$  varía de acuerdo con

$$L(t) = L_i + vt,$$

donde  $v$  es una constante. Para  $t > \tau$  la posición del punto B se mantiene constante,  $L(t) = L_f = L_i + v\tau$ , y el sistema se deja equilibrar nuevamente con el reservorio.

- Calcule la función de partición canónica  $Z(L) = \int dx dp e^{-\beta H(x,p;L)}$ , y a partir de ahí obtenga la diferencia  $\Delta F = F(L_f) - F(L_i)$  entre las energías libres inicial y final.
- Calcule la densidad de probabilidad  $\rho(W)$  para el trabajo realizado sobre el sistema, así como la densidad de probabilidad  $\rho^*(W)$  correspondiente al protocolo inverso,  $L^*(t) = L(\tau - t)$ .
- A partir de los resultados de los dos ítems anteriores, verifique que se cumple el teorema de Crooks, y por lo tanto también la identidad de Jarzynski.
- Elija valores para los parámetros del problema, y grafique las densidades  $\rho(W)$  y  $\rho^*(-W)$ .

*Ayuda para el ítem (b).* Primero de todo, deberá encontrar la solución general a la ecuación del movimiento

$$\ddot{x} + 2\omega^2 x = \omega^2(L_i + vt)$$

en términos de las condiciones iniciales  $x_i = x(0)$  y  $p_i = p(0)$ . El trabajo realizado sobre el sistema con estas condiciones iniciales es

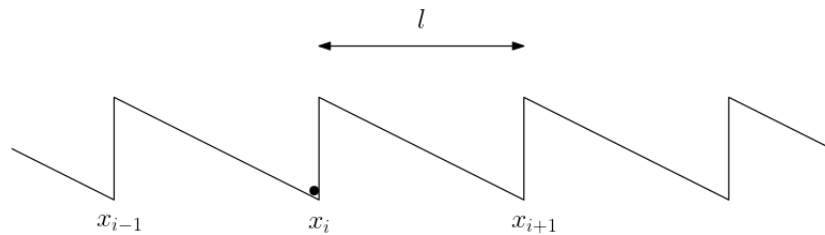
$$W(x_i, p_i) = \int_0^\tau dt \dot{L}(t) \left( \frac{\partial H}{\partial L} \right) (x(t), p(t); L(t)).$$

La densidad de probabilidad para el trabajo está dada por la fórmula de la guía 1,

$$\rho(W) = \int dx_i dp_i \rho(x_i, p_i) \delta(W - W(x_i, p_i)),$$

donde  $\rho(x_i, p_i) = e^{-\beta H(x_i, p_i; L_i)} / Z(L_i)$  es la densidad de probabilidad para las condiciones iniciales  $x_i, p_i$ . Una de las integrales siempre será fácil de hacer usando la delta de Dirac, y la otra integral será una gaussiana. El resultado de hacer ambas integrales, entonces, será una distribución gaussiana para  $W$ , de modo que queda unívocamente determinada simplemente por los dos primeros momentos de la variable aleatoria  $W$ , lo que permite evitar el cálculo explícito de la ecuación de arriba. Por último, para calcular  $\rho^*(W)$  no hace falta repetir todas las cuentas: simplemente notar que todo es igual que en el protocolo directo salvo que  $L_i^* = L_f$  y  $v^* = -v$ .

- Los motores moleculares (como la kinesina, que de manera aparentemente mágica “camina” por los microtúbulos de la célula) usan las fluctuaciones estadísticas como parte esencial de su funcionamiento. El siguiente es un modelo sencillo de motor molecular. El motor se representa por una partícula que se mueve en una dimensión. En el instante inicial  $t = 0$  la partícula se encuentra en uno de los mínimos de un potencial periódico asimétrico, como se muestra en la figura.



Entre los instantes  $t = 0$  y  $t = \tau$ , el potencial se “borra” (lo cual modela la absorción por parte del motor de energía proveniente de la hidrólisis del ATP, que le permite escapar del potencial). En ese lapso de tiempo, el motor describe un movimiento browniano, de manera que la densidad de probabilidad para su posición es

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-(x-x_i)^2/4Dt},$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión. En el instante  $t = \tau$  el potencial “reaparece”, y la partícula rueda hasta el mínimo del potencial en el valle donde ha caído. Ahí el ciclo vuelve a empezar. Dado que el movimiento browniano es isótropo, cuando el potencial desaparece la partícula tiene igual probabilidad de ir hacia la izquierda o hacia la derecha, pero, debido a la asimetría del potencial, si se va un poquito hacia la izquierda va a volver al mismo mínimo de partida cuando el potencial reaparezca, mientras que si se va un poquito hacia la derecha va a caer en el mínimo siguiente. En promedio, eso hace avanzar a la partícula de izquierda a derecha.

Supongamos por simplicidad que la separación  $l$  entre mínimos es muy grande comparada con  $D\tau$ , de manera que la probabilidad  $P(x_j|x_i)$  de pasar de  $x_i$  a  $x_j$  en un ciclo es cero para  $j \neq i, i + 1$  y

$$P(x_{i+1}|x_i) = \frac{1}{2} \quad P(x_i|x_i) = \frac{1}{2}.$$

Si  $\langle x \rangle_n = \sum_{i=-\infty}^{\infty} x_i P_n(x_i)$  es el valor medio de la posición en el paso  $n$ , calcule la velocidad media  $v = (\langle x \rangle_{n+1} - \langle x \rangle_n) / \tau$ .