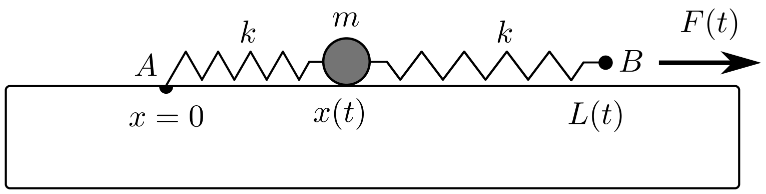
Temas avanzados de termodinámica y física estadística − 1er. cuatrimestre de 2015

Guía 6: *Relaciones de trabajo clásicas*

Problema 1. 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. La posición del punto B puede controlarse externamente y es una función dada del tiempo, $L(t)$. Para $t < 0$, $L(t) = L_i$ y el sistema está en equilibrio térmico con un reservorio a temperatura $1/k_B\beta$. Para $0 \leq t < t_f$ el sistema se aísla del reservorio y $L(t)$ varía entre $L(0) = L_i$ y $L(t_f) = L_f$. La función $L(t)$ está fijada de antemano, pero aparte de eso es arbitraria. Se trata de verificar la identidad de Jarzynski,

$$\left\langle e^{\beta W} \right\rangle = e^{-\beta \Delta F}, \tag{1}$$

y la identidad de Crooks,

$$\frac{\rho_F(W)}{\rho_R(-W)} = e^{\beta(W - \Delta F)}. \tag{2}$$

Aquí $\Delta F = F(\beta, L_f) - F(\beta, L_i)$ es la diferencia entre las energías libres del sistema en equilibrio a temperatura $1/k_B\beta$ cuando $L = L_f$ y $L = L_i$. Cada realización del proceso depende del estado microscópico inicial del sistema, es decir, de la posición x_0 de la masa m y de su impulso p_0 en $t = 0$, que son variables aleatorias. Si el punto B está fijo en L y el sistema está en equilibrio térmico, la densidad de probabilidad de las variables x_0 y p_0 está dada según el ensamble canónico:

$$P(x_0, p_0) = \frac{1}{hZ(\beta, L)}\, e^{-\beta E(x_0, p_0)},$$

donde Z es la llamada función de partición,

$$Z(\beta, L) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \int_{-\infty}^{\infty} dx_0\; e^{-\beta E(x_0, p_0)}.$$

La energía $E(x_0, p_0)$ es la energía del sistema para una posición x_0 de la partícula y un impulso p_0,

$$E(x_0, p_0) = \frac{1}{2} m\omega^2 \left[x_0^2 + (L - x_0)^2\right] + \frac{p_0^2}{2m}$$

$$= \frac{1}{2} m(2\omega^2) \left(x_0 - \frac{L}{2}\right)^2 + \frac{p_0^2}{2m} + \frac{1}{4} m\omega^2 L^2.$$

A su vez, la conexión entre la estadística y la termodinámica viene dada a través de la ecuación

$$e^{-\beta F(\beta,L)} = Z(\beta, L).$$

Volviendo a las expresiones (1) y (2), la convención es que el trabajo es positivo si el sistema recibe energía y negativo si el sistema entrega energía. El agente que realiza el trabajo es la fuerza F aplicada en el punto B, y que depende de $L(t)$ y $x(t)$,

$$W(x_0, p_0) = \int_0^{t_f} F[x(t), L(t)]\, \dot{L}(t)\, dt,$$

donde

$$F[x(t), L(t)] = m\omega^2 \left[L(t) - x(t)\right].$$

■ Para verificar la identidad de Jarzynski es necesario comparar el promedio

$$\left\langle e^{-\beta W} \right\rangle = \frac{1}{hZ(\beta, L_i)} \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \int_{-\infty}^{\infty} dx_0\; e^{-\beta E(x_0,p_0)} e^{-\beta W(x_0,p_0)},$$

con esta otra cantidad

$$e^{-\beta \Delta F} = \frac{Z(\beta, L_i)}{Z(\beta, L_f)}.$$

Además, para calcular el trabajo es necesario conocer $x(t)$ para cada condición inicial. La posición de la partícula satisface la ecuación diferencial

$$\ddot{x}(t) = \omega^2 \left[L(t) - 2x(t)\right] \rightarrow \ddot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = \omega^2 L(t),$$

donde $\omega_0^2 = 2\omega^2$. A partir de aquí lo que resta es encontrar $x(t) = x(t, x_0, p_0)$, calcular el trabajo entre $t = 0$ y $t = t_f$ para una función arbitraria $L(t)$, hacer el promedio (que se reduce a calcular dos integrales gaussianas, una en p_0 y la otra en x_0) y verificar que, luego de una serie de cancelaciones providenciales, se obtiene $e^{-\beta\Delta F}$.

Como nota práctica, para simplificar los cálculos conviene reducir, integrando por partes, todas las integrales en donde aparezca $L(t)$ a integrales en donde aparezca sólo $\dot{L}(t)$ y acaso L_i y L_f. Por otro lado, muchas veces aparecen las expresiones

$$C = \int_0^{t_f} dt\; \dot{L}(t) \cos \omega_0 t, \qquad S = \int_0^{t_f} dt\; \dot{L}(t) \sin \omega_0 t,$$

de manera que conviene usar esta notación abreviada.

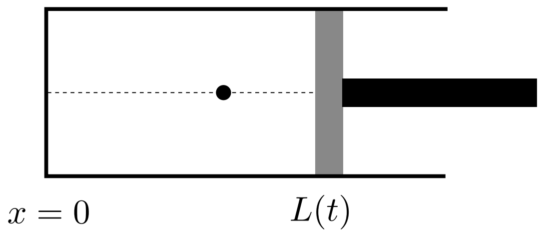
■ Para verificar la identidad de Crooks es necesario calcular la densidad de probabilidad de W, tanto para el proceso directo, ρ_F, como para el proceso inverso, ρ_R. Como W es una función de las variables aleatorias x_0 y p_0, su densidad de probabilidad viene dada por la fórmula de la Guía 1:

$$\rho(W) = \int dp_0 dx_0\; P(x_0, p_0)\, \delta\big[W - W(x_0, p_0)\big].$$

Para el proceso inverso el trabajo debe ser calculado usando el protocolo inverso, dado por $L_R(t) = L(t_f - t)$. Una de las integrales siempre será fácil de hacer usando la delta de Dirac, y la otra integral será una gaussiana. En resumen, lo que hay que hacer es calcular por separado $\rho_F(W)$ y $\rho_R(-W)$, hacer el cociente y mostrar que da igual a $e^{\beta(W-\Delta F)}$.

Para terminar el ejercicio, elija valores para m, ω y t_f, y alguna o algunas funciones $L(t)$ y grafique las densidades $\rho_F(W)$ y $\rho_R(-W)$.

Problema 2. Se trata de verificar las dos identidades (1) y (2) para el sistema unidimensional que muestra la figura.



En un cilindro hay una partícula ultrarrelativista; un fotón, por ejemplo. Su energía es $E(p) = |p|c$, donde p es el impulso y c la velocidad de la luz. La velocidad de la partícula siempre es c. La base del cilindro está fija en $x = 0$, y sobre el otro extremo puede moverse un pistón. La partícula se mueve sólo en la dirección horizontal, rebotando entre los dos extremos del cilindro. Para $t < 0$, el pistón está fijo en $L(t) = L_i$ y el sistema se encuentra en equilibrio térmico a temperatura $1/k_B\beta$. En $t = 0$ se aísla al sistema y el pistón comienza a moverse con velocidad constante $u < c$ hacia la derecha. A tiempo t_f el movimiento del pistón cesa. Durante el movimiento del pistón se realiza un trabajo W, que puede calcularse como la diferencia entre la energía final e inicial de la partícula. Para una expansión el trabajo será negativo, y positivo en una compresión. Notar que cada choque con el pistón móvil afecta la energía de la partícula según las mismas leyes que valen para la frecuencia de la luz que se refleja perpendicularmente en un espejo móvil,

$$|p'| = \frac{c-u}{c+u}\,|p|.$$

Este problema es más simple que el que se comentó en clase (partícula con distribución maxwelliana de velocidades), puesto que la velocidad de la partícula ultrarrelativista es constante. El trabajo dependerá del número de choques de la partícula con el pistón entre $t = 0$ y t_f, lo que a su vez depende de la posición de la partícula en $t = 0$ y del sentido en que se mueva, hacia el pistón o hacia la base del cilindro. La densidad de probabilidad para el estado inicial de la partícula, en equilibrio a temperatura $1/k_B\beta$, es

$$P(x_0, p_0) = \frac{1}{hZ(\beta, L_i)}\, e^{-\beta c|p_0|},$$

donde

$$Z(\beta, L) = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \int_0^L dx_0\; e^{-\beta c|p_0|} = \frac{2L}{h\beta c}.$$

Además es $Z(\beta, L) = e^{-\beta F(\beta, L)}$.

El problema tiene una primera parte cinemática, que consiste en determinar el número de choques de la partícula con el pistón en movimiento. Para simplificar el tratamiento en el caso en que $p_0 < 0$ (partícula que se mueve hacia la izquierda inicialmente), conviene usar la simetría del problema y suponer que x_0 puede tomar valores entre $-L_i$ y L_i y que p_0 toma valores siempre mayores que cero. Una partícula que parte de $x_0 > 0$ con $p_0 < 0$ es equivalente a una que parte de $-x_0 < 0$ con impulso $-p_0 > 0$. Lo que puede verse más o menos rápido es que para cada valor de t_f habrá condiciones iniciales que produzcan n choques y otras que produzcan $n-1$, y que para cada valor de n habrá un intervalo (τ_{n-1}, τ_n) tal que si t_f pertenece a ese intervalo la partícula choca o $n-1$ o n veces con el pistón. No es muy difícil ver que será necesario calcular la función $t_n(x_0)$ que da el tiempo del choque $n-$ésimo si la partícula parte de x_0. Para calcular las integrales sobre p_0 y x_0 lo único que habrá que hacer es dividir el intervalo de integración $[-L_i, L_i]$ según el punto x_0 que marca la transición entre $n-1$ y n choques. No debería ser demasiado complicado verificar así la identidad de Jarzynski. Muchos cálculos pueden simplificarse graficando claramente en un diagrama espacio$-$tiempo la posición del pistón y la trayectoria de la partícula para varias condiciones iniciales.

La identidad de Crooks se comprueba calculando ρ_F y ρ_R a través de la fórmula de cambio de variables aleatorias, de x_0 y p_0 a $W(x_0, p_0)$. Como para cada tiempo t_f puede haber $n-1$ o n choques, las densidades se escriben como sumas de dos términos, y cada término es proporcional a la longitud del intervalo de x que lleva a uno o a otro número de choques.

El caso cuasiestático ($u \ll c$) puede ser resuelto como en Physical Review E **75**, 021116 (2007), sabiendo que el invariante adiabático para partículas relativistas en una dimensión es pL, de modo que, para el proceso directo, $W = (L_i/L_f - 1)cp_0$. Muestre explícitamente que valen las identidades de Jarzynski y Crooks calculando $\left\langle e^{-\beta W} \right\rangle$ y las densidades $\rho_F(W)$ y $\rho_R(-W)$. ¿Cómo se relacionan estas densidades con las obtenidas a partir del primer método?