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

Guía 6: *Relaciones de trabajo clásicas − 2da. parte*

Problema 1. Un sistema unidimensional consiste en una partícula browniana que se mueve en un potencial de la forma

$$U(x,t) = \frac{1}{2}k\left[h(t) - x\right]^2.$$

En principio su ecuación de movimiento sería

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} = -\frac{\partial}{\partial x}U(x,t) + \xi,$$

donde γ es el coeficiente de fricción y ξ es un ruido blanco gaussiano,

$$\langle\xi(t)\xi(t')\rangle = \eta^2\,\delta(t - t').$$

Sin embargo, asumiremos que el coeficiente de fricción es tan alto que hace despreciable el término inercial en la ecuación de movimiento, quedando simplemente

$$\gamma\dot{x} = -\frac{\partial}{\partial x}U(x,t) + \xi.$$

Durante el proceso directo, para $t < 0$, el centro del potencial está fijo en $h(t) = h_0$ y el sistema está termalizado a temperatura $1/k_B\beta$. Entre $t = 0$ y $t = t_f$, el centro del potencial se mueve a velocidad constante hasta alcanzar el valor $h(t_f) = h_f$. Cuando $t > t_f$, es siempre $h(t) = h_f$. Para el proceso inverso, el centro del potencial se mueve según la ecuación $h_R(t) = h(t_f - t)$.

Se trata de verificar la relación de trabajo de Crooks para este sistema,

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

Las funciones ρ_F y ρ_R son las distribuciones de probabilidad del trabajo en los procesos directo e inverso, respectivamente. Además, $\Delta F = F(\beta, h_f) - F(\beta, h_0)$ es la diferencia entre las energías libres del sistema en equilibrio a temperatura $1/k_B\beta$ cuando $h = h_0$ y $h = h_f$.

a) Sin hacer ningún cálculo, ¿cuánto vale ΔF?

Por otro lado, W es el trabajo realizado durante el intervalo entre $t = 0$ y $t = t_f$. La convención es que el trabajo W es mayor que cero si la partícula recibe energía. Para un potencial dependiente del tiempo la potencia se escribe como

$$\dot{W} = \frac{\partial}{\partial t}U(x,t).$$

Para el sistema que estamos considerando, es fácil interpretar este trabajo en términos del producto fuerza por velocidad, pero no siempre es así. Independientemente de esto, el trabajo total será

$$W = \int_0^{t_f} d\tau\, \dot{W}(\tau).$$

Cada realización del proceso depende del estado microscópico inicial del sistema y de la función $\xi(t)$ entre $t = 0$ y $t = t_f$, de modo que, por ejemplo,

$$\rho_F(W) = \int dx_0 \int \mathcal{D}\xi\; p(x_0) P[\xi]\; \delta\Big(W - W[\xi, h, x_0)\Big). \tag{1}$$

En esta ecuación $W[\xi, h, x_0)$ es el trabajo realizado sobre el sistema cuando la condición inicial es $x(0) = x_0$, el ruido sigue la trayectoria $\xi(t)$ y el centro del potencial se mueve según el protocolo $h(t)$. La probabilidad $p(x_0)$ viene dada por la distribución canónica,

$$p(x_0) = \frac{1}{Z_x}\, e^{-\beta U(x_0,0)}, \qquad Z_x = \int_{-\infty}^{\infty} dx_0\, e^{-\beta U(x_0,0)}.$$

A su vez, el ruido tiene una distribución de probabilidad

$$P[\xi] = \frac{1}{Z_\xi}\, \exp\left[-\frac{1}{2\eta^2}\int_0^{t_f} d\tau\; \xi(\tau)^2\right],$$

donde

$$Z_\xi = \int \mathcal{D}\xi\; \exp\left[-\frac{1}{2\eta^2}\int_0^{t_f} d\tau\; \xi(\tau)^2\right].$$

b) El teorema de fluctuación$-$disipación relaciona η^2 con γ y la temperatura. Para encontrar esta relación resuelva la ecuación de movimiento de la partícula para h fijo. (Por invariancia de Galileo cualquier h debería servir.) Promediando sobre el ruido y sobre la condición inicial x_0, calcule el valor medio de la energía potencial en función del tiempo,

$$\langle U\rangle (t) = \left\langle \frac{1}{2} k \left[h - x(t)\right]^2 \right\rangle.$$

En esta expresión habrá términos que decaen a cero para $t \to \infty$ y términos que tienden a una constante. Estos términos, que sobreviven para $t \to \infty$, corresponden al estado estacionario. Cuando el sistema está en equilibrio térmico a temperatura $1/k_B\beta$ el teorema de equipartición requiere entonces que

$$\lim_{t\to\infty} \langle U\rangle (t) = \frac{1}{2\beta}.$$

Demostrar que esto implica que $\eta^2 = 2\gamma/\beta$.

A partir de aquí, el camino que hay que seguir para verificar la identidad de Crooks sería más o menos así:

- Considerar primero el proceso directo.

- Resolver la ecuación de movimiento y escribir $x[\xi, h, t, x_0)$ para $0 \leq t \leq t_f$.
- Calcular el trabajo entregado al sistema.
- Argumentar, por analogía con las integrales de n variables gaussianas, que la distribución de probabilidad del trabajo, dada por (1), es también gaussiana.
- La observación anterior evita el cálculo directo de la ecuación (1), puesto que si la distribución $\rho_F(W)$ es gaussiana, entonces alcanza con calcular su valor medio y su dispersión, lo que es mucho más sencillo que encarar el cálculo directo de (1). Calcular entonces los valores medios $\overline{W}_F = \langle W \rangle$ y $\sigma_F^2 = \left\langle \left(W - \overline{W}_F\right)^2 \right\rangle$.
- Escribir finalmente
$$\rho_F(W) = \frac{e^{-\left(W-\overline{W}_F\right)^2/2\sigma_F^2}}{\sqrt{2\pi\sigma_F^2}}.$$
- Calcular las mismas cosas para el proceso inverso, $h_R(t) = h(t_f - t)$, tratando de usar tanto como se pueda lo hecho para el proceso directo. Tener en cuenta que $\dot{h}_R(t) = -\dot{h}(t_f - t)$.

En resumen:

c) Complete los pasos anteriores y verifique la identidad de Crooks.

d) Con los resultados a la vista: ¿por qué todo terminó siendo trivial?

e) Repetir el problema con $h(t)$ arbitraria entre $t = 0$ y $t = t_f$, y fija fuera de ese intervalo. ¿Siguen valiendo los mismos resultados triviales de antes? ¿Por qué?

f) Volviendo al caso original con $h(t) = h_0 + vt$, demostrar que, dados h_0 y h_f, cuando $v \to 0$ (y por lo tanto $t_f \to \infty$) las fluctuaciones en el trabajo tienden a cero.

El problema 2 generaliza algunos de estos resultados y sirve para entender cuánto hay de general y cuánto de particular.

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

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

$$\overline{W}_F - \overline{W}_R = 2\Delta F.$$

Verificar que todas estas relaciones se satisfacen en el problema anterior para el caso general de $h(t)$ arbitrario.