



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Posgrado en Ciencias Físicas

**Entropía e irreversibilidad en un sistema
hamiltoniano reversible**

TESIS

que para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

(FÍSICA)

Presenta:

M. en C. Alberto Salazar Martínez

Director de Tesis: Dr. François Leyvraz Waltz

Comité de tutores: Dr. Germinal Cocho Gil

Dr. Hernán Larralde Ridaura





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado en Ciencias Físicas y a la Facultad de Ciencias por mi formación académica.

Al Instituto de Física y al Instituto de Ciencias Físicas por facilitarme la consulta de libros y revistas científicas, salas de cómputo e instalaciones en general.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo 150126 durante el periodo 2003–2006 y a la Dirección General de Asuntos para el Personal Académico (UNAM) por su apoyo DGAPA 1N100803 en 2007.

Al Posgrado en Ciencias Físicas por su apoyo para asistir a la escuela *Fundamental Problems of Statistical Physics XI* en Lovaina, Bélgica (2005), donde me fue posible conocer con amplitud el teorema de fluctuaciones y otros tópicos de investigación igualmente interesantes.

A los miembros de mi comité tutorial. Al Dr. François Leyvraz por dirigir mi tesis y enseñarme el rigor de las matemáticas. Al Dr. Germinal Cocho por su apoyo en el Instituto de Física y por sus comentarios acertados. Al Dr. Hernán Larralde por su solidaridad incomparable y las horas que dedicó en toda la parte final de la realización de esta tesis. A los miembros de jurado de mi examen de grado: Dr. Rosalío Rodríguez Zepeda, Denis P. Boyer, Dr. Carlos Villareal Luján, Dr. David P. Sanders y Dr. Carlos F. Pineda Zorrilla, por su lectura detallada e interés, así como por sus anotaciones al manuscrito, que mucho hicieron para mejorar esta tesis. Espero sinceramente que este trabajo contribuya en algo para desarrollar nuevos temas de investigación.

Índice general

Agradecimientos	IX
Introducción	XI
I Antecedentes	1
1. Conceptos básicos	3
1.1. Descripción de los sistemas físicos	3
1.2. Sistemas hamiltonianos	5
1.2.1. La ecuación de Liouville	6
1.2.2. La estadística de las condiciones iniciales	7
1.2.3. La reversibilidad temporal	8
1.3. Los procesos irreversibles	9
1.3.1. Las ecuaciones de transporte	9
1.4. Resultados de sistemas fuera de equilibrio	12
1.4.1. El formalismo de Onsager	12
1.4.2. El teorema de fluctuación–disipación (TFD)	15
1.5. El trabajo de Bochoy y Kuzovlev	16
1.6. Los teoremas de fluctuaciones (TF)	17
1.6.1. Algunas verificaciones experimentales del TF	20
2. El gas de Lorentz con rotores (GLR)	23
2.1. Los modelos de transporte	23
2.2. Un modelo mecánico termodifusivo	24
2.2.1. Descripción	24
2.2.2. Las reglas de colisiones	25
2.2.3. Los baños termodinámicos	26
2.2.4. Perfiles termodinámicos	27
2.2.5. Las dinámicas moleculares	28

II	Resultados	35
3.	Teorema de fluctuaciones (TF) para corrientes	37
3.1.	Derivación del TF hamiltoniano para corrientes	38
3.1.1.	Las corrientes de masa y energía	40
3.1.2.	Sistema en equilibrio	43
3.2.	El TF para estados estacionarios	43
4.	Resultados numéricos	49
4.1.	Verificación de los resultados estacionarios (TFE) en las simulaciones del gas de Lorentz con rotores (GLR)	49
4.2.	Ensemble canónico	51
4.2.1.	Fluctuaciones no gaussianas	54
4.3.	Ensemble gran-canónico	54
4.3.1.	Producción de entropía	56
4.3.2.	Distribución conjunta de corrientes	60
4.3.3.	Campo constante externo	61
5.	Discusión y conclusiones	65
5.1.	El comportamiento irreversible	65
5.2.	Conclusión	66
III	Apéndices	69
A.	Probabilidad de grandes desviaciones	71
B.	Derivación de otras fórmulas de TFE usadas	75
B.1.	Sistema abierto con un campo externo constante g	75
B.2.	Sistema abierto con gradientes de temperatura y potencial químico	77
B.3.	Probabilidad conjunta en términos de σ y una corriente	78
C.	Entropía e irreversibilidad	81
C.1.	El enfoque previo a los TF	81
C.2.	Termodinámica	81
C.3.	La entropía de Boltzmann	84
C.4.	La entropía de Gibbs	85
C.5.	El trabajo de Jaynes	85
D.	Fluctuation theorem for currents in the Spinnig Lorentz Gas	93

Resumen

En esta tesis se estudia de manera detallada tanto la formulación como la aplicación del teorema de fluctuaciones para las corrientes acopladas de energía y partículas, en un sistema hamiltoniano clásico cuya dinámica es reversible. Para mantener a dicho sistema fuera de equilibrio se le supone en contacto con sendos baños termodinámicos, cuyas temperaturas y/o potenciales químicos son en general distintos. En tales condiciones, el teorema de fluctuaciones se expresa en términos de la probabilidad conjunta de las corrientes que atraviesan el sistema.

Para la derivación de los resultados de esta tesis, el sistema hamiltoniano clásico se supone en un estado inicial dado, y bajo esta condición se calcula la probabilidad conjunta de observar un estado final y ciertos valores de las corrientes de energía y/o partículas después de un tiempo fijado anteriormente. Usando la reversibilidad de la dinámica, esta probabilidad se relaciona con la de observar en el sistema los valores opuestos de corrientes y un estado final, cuyas velocidades son inversas a las del estado inicial. El funcional de las fluctuaciones resulta ser proporcional tanto a los valores de las corrientes observadas como a las diferencias de energías y/o partículas del sistema entre el inicio y el final del proceso.

En el estado estacionario, cuando el tiempo de observación crece indefinidamente, en el teorema de fluctuaciones las probabilidades pierden la dependencia respecto a los estados inicial y final del sistema. En este caso la fórmula del teorema de fluctuaciones es proporcional a los valores de las corrientes multiplicadas por los gradientes correspondientes, coincidiendo con la conocida expresión para la producción de entropía de un proceso irreversible.

Para el caso estacionario se presenta además la verificación numérica del teorema de fluctuaciones para corrientes en diversas situaciones fuera de equilibrio, mediante un extenso estudio numérico de un sistema mecánico específico, a saber, el gas de Lorentz con discos rotantes (GLR), el cual es un modelo hamiltoniano no trivial, que en el estado estacionario (fuera de equilibrio) presenta transporte acoplado de masa y energía y cumple con la hipótesis de equilibrio térmico local.

La formulación del teorema de fluctuaciones en términos de las corrientes que se presenta aquí es más cercana que las tradicionales al enfoque experimental, y mediante ella se muestra de una manera clara el significado físico de cada una de los componentes de esta importante simetría, tanto para el estado estacionario como en el transitorio, la cual es válida para sistemas que se encuentran arbitrariamente lejos del equilibrio.

Abstract

In this thesis, we study in detail both the formulation and the application of the fluctuation theorem (FT) formulated in terms of the currents present in a Hamiltonian classical system with coupled mass and energy transport, whose dynamics is time reversible. To drive the system out of equilibrium, we assume it to be connected to two ideal thermodynamical baths, whose temperatures and chemical potentials are in general different. The fluctuation symmetry is, thus, expressed in terms of the joint probability distribution of energy and particle currents in the system.

In order to derive our results, we include the degrees of freedom of both the system and the reservoirs in a global Hamiltonian system. The system is assumed to be in a given initial state and, with this condition, we calculate the joint probability of observing a final state in the system and certain values of the energy and particle currents, given that the system has evolved during a fixed time. Using the time reversibility of the Hamiltonian dynamics, as well as the fact that in this case the Liouville measure is preserved, we relate the latter probability to the probability of observing the opposite currents and a final state which is the time-reversed image of the initial state, given that the system begins at the time-reversed image of the former final state. With this we obtain a transient fluctuation theorem, valid for finite times, in which the fluctuation functional is proportional to the magnitude of the currents multiplied by the corresponding gradients, as well as to the energy and particle number differences of the system in the initial and final states.

In the steady state, when the observation time goes to infinity, the FT is expressed as an asymptotic expression in which the probabilities no longer depend on the initial and final states of the system. In this case, the logarithmic ratio of probabilities is proportional to the currents multiplied by the gradients in the system, thus corresponding to the standard expression for the entropy production rate from irreversible thermodynamics, calculated over the fluctuation time-scale.

The FT for currents in the steady state is verified numerically in the Spinning Lorentz Gas (SLG) in a slab, driven out of equilibrium by temperature and/or chemical potential differences between the baths, as well as in the presence of an applied field. The SLG is a mechanical model that sustains non-trivially coupled mass and energy currents, while being characterized by local thermal equilibrium.

The formulation of the FT for the currents presented here is much closer to the experimental approach, where currents are directly accessible to measurements. Furthermore, either in the transient or stationary case, the physical meaning of all the terms involved in this remarkable symmetry, which is valid even far from equilibrium, becomes unambiguous and clear.

Agradecimientos

Quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado en Ciencias Físicas y a la Facultad de Ciencias por mi formación académica.

Al Instituto de Física y al Instituto de Ciencias Físicas por facilitarme la consulta de libros y revistas científicas, salas de cómputo e instalaciones en general.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo 150126 durante el periodo 2003–2006 y a la Dirección General de Asuntos para el Personal Académico (UNAM) por su apoyo DGAPA 1N100803 en 2007.

Al Posgrado en Ciencias Físicas por su apoyo para asistir a la escuela *Fundamental Problems of Statistical Physics XI* en Lovaina, Bélgica (2005), donde me fue posible conocer con amplitud el teorema de fluctuaciones y otros tópicos de investigación igualmente interesantes.

A los miembros de mi comité tutorial. Al Dr. François Leyvraz por dirigir mi tesis y enseñarme el rigor de las matemáticas. Al Dr. Germinal Cocho por su apoyo en el Instituto de Física y por sus comentarios acertados. Al Dr. Hernán Larralde por su solidaridad incomparable y las horas que dedicó en toda la parte final de la realización de esta tesis. A los miembros de jurado de mi examen de grado: Dr. Rosalío Rodríguez Zepeda, Denis P. Boyer, Dr. Carlos Villareal Luján, Dr. David P. Sanders y Dr. Carlos F. Pineda Zorrilla, por su lectura detallada e interés, así como por sus anotaciones al manuscrito, que mucho hicieron para mejorar esta tesis. Espero sinceramente que este trabajo contribuya en algo para desarrollar nuevos temas de investigación.

Introducción

El estudio de la naturaleza implica plantearse una necesaria división de ésta en realidades o idealizaciones separadas entre sí, al grado de poder ser exploradas independientemente. Esta división se lleva a cabo en base a escalas: de energías, de tamaños, de tiempos o velocidades. De hecho, el poder establecer cierta división entre las diversas escalas ha permitido el desarrollo de una cantidad enorme de avances en las distintas ramas de la ciencia: históricamente, el ignorar los detalles microscópicos de un fenómeno dado en la física ha permitido hallar formas expeditas y confiables para contestar muchas preguntas clave. No obstante, otra parte fundamental del progreso científico es la unificación de los resultados a través de marcos generales. De tal suerte, el grado en que una teoría microscópica fundamental corresponde a una realidad dada depende ciertamente de la aplicación coherente de reduccionismos. Tras el éxito de esta tarea, hoy hemos aprendido a hablar ya no de escalas independientes entre sí, sino de una jerarquía de escalas cuyas teorías pueden interconectarse, y a través de las cuales es posible transitar desde la descripción más fina hasta las escalas más grandes.

La Física Estadística juega el papel de puente entre los distintos niveles de descripción. En ella se conectan las leyes de los procesos macroscópicos, los cuales constituyen la interfase inmediata para relacionarnos con el mundo que nos rodea, con los procesos fundamentales del nivel microscópico. Entre los aspectos más importantes del comportamiento de la materia a nivel microscópico que se conservan en los distintos niveles de descripción están las leyes de conservación y las simetrías.

Ahora bien, entre los fenómenos que se observan en la naturaleza, el estudio de los procesos fuera de equilibrio es importante, pues a todas luces, la variedad de situaciones que abarcan es inmensa: desde los fenómenos hidrodinámicos, atmosféricos y geofísicos, hasta las diversas aplicaciones en las ramas de la ingeniería y otras ciencias naturales en las escalas nanométricas; en muchos casos estos son sistemas abiertos (sistemas que intercambian materia y/o energía con su entorno).

El estar fuera de equilibrio causa el rompimiento de una simetría básica: la invariancia temporal de las ecuaciones de evolución. Tal asimetría se manifiesta, por ejemplo, como disipación de energía en forma de calor debida a la fricción, la viscosidad o la resistividad eléctrica, en los sistemas difusivos o en reacciones químicas. De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, todos los procesos que producen entropía son irreversibles¹; a través de esta ley la asimetría temporal se identifica con la producción de entropía. La segunda ley expresa el concepto intuitivo de que existe una dirección marcada del tiempo, aquella en que

¹En contraparte, los procesos reversibles son los que no cambian la entropía del universo y, por tanto, pueden evolucionar indistintamente en una u otra dirección del tiempo.

los cuerpos calientes y fríos se termalizan entre sí al ponerse en contacto, pero donde nunca volverán a separarse espontáneamente en calientes y fríos.

Más aún, el interés en la física de los procesos irreversibles ha venido en aumento en las últimas décadas, debido al desarrollo de nuevas técnicas experimentales que permiten manipular sistemas muy pequeños, como las nanoestructuras o los motores moleculares [BusR05]. En dichas escalas se observan fenómenos tan variados como, por ejemplo, la conducción electrónica en puntos cuánticos y moléculas [GuP04], corrales cuánticos de 10–20nm [CrL93], la difusión microscópica de átomos en superficies [DifG82], microfusión en cúmulos de sodio [ScK01], los rotores moleculares [NYa01], motores moleculares artificiales [BouG04], fricción en nanotubos de carbón [CumZ00] y nanogotas en estructuras poliméricas [SchB00]. En los sistemas metabólicos, por ejemplo, las propiedades de no equilibrio de los organismos son las que les dotan de cierta autonomía respecto a su medio ambiente. Gracias a los espectaculares desarrollos recientes de la biología molecular, hoy se puede apreciar cómo la complejidad de los sistemas comienza a surgir a partir de las escalas que están justo por encima de la escala atómica, en la formación de biomoléculas y proteínas [MaeW03], las cuales a su vez se ensamblan para formar otras estructuras como membranas, ribosomas, virus, bacterias [ManR05]. Podemos decir que en estas áreas de estudio la física estadística toma una perspectiva un tanto distinta de la tradicional, donde se podía separar el mundo microscópico de la física atómica de las propiedades de las fases macroscópicas [Rit04a].

Los sistemas en las escalas pequeñas son mucho más vulnerables a las fluctuaciones espontáneas. Tal es el caso, por ejemplo, de las fluctuaciones térmicas en los motores moleculares, las cuales introducen energías del orden de $k_B T$. La mayoría de dichos motores moleculares se hallan inmersos en baños térmicos, los cuales inducen grandes fluctuaciones en su funcionamiento; a pesar de esto, los procesos biológicos trabajan con muy buenas eficiencias. Un caso particular de motor molecular es la kinesina, la cual es capaz de utilizar energías de $12k_B T$ de un total de $20k_B T$ disponibles a través de la hidrólisis del ATP [MaeW03]. Estos motores ejercen fuerzas del orden de pico-newtons y desplazamientos de orden nanométrico, por lo que el trabajo realizado es del orden de $1k_B T$. Esta baja energía de operación explica la vulnerabilidad de estos sistemas a las fluctuaciones térmicas. Ella explica además por qué dichos motores trabajan a veces *al revés*, en contra de su modo normal de operación, al absorber del medio ambiente unos cuantos $k_B T$ de energía en vez de disipar dicha energía en su medio ambiente.

Más aún, en muchas ocasiones las fluctuaciones son los factores esenciales para el funcionamiento de dichos sistemas. Esto se ve en el caso de los motores brownianos [dBro04]. Incluso la famosa matraca (o *ratchet*) de Feynman es uno de tantos mecanismos concebibles en donde en condiciones externas no homogéneas se pueden obtener trabajo directamente de las fluctuaciones, ver por ejemplo [Sek97], [CleB07]. Aun en el trabajo de Einstein sobre las partículas brownianas en 1905 se muestra que las fluctuaciones pueden ser usadas para causar desplazamientos de masas.

En las escalas pequeñas, los fenómenos fuera de equilibrio que se observan se encuentran en una fase intermedia, al alcance tanto de la teoría de los sistemas dinámicos como de la física estadística. Por una parte, los nanosistemas son suficientemente pequeños para ser considerados como sistemas dinámicos, en los cuales el movimiento de las partículas está determinado por la mecánica hamiltoniano (o de Schrödinger); por otra parte, estos sistemas son suficientemente grandes para apreciar en ellos comportamientos estadísticos

tales como la difusión, la viscosidad, la fricción o las oscilaciones continuas. Sólo daremos algunos ejemplos. Es posible simular con dinámicas moleculares los patrones de circulación de Rayleigh–Bénard en sistemas que cuentan con algunos pocos miles de partículas [MarK87]; se pueden calcular los coeficientes de difusión de sistemas de esferas duras, compuestos por unas pocas docenas de ellas [VisG03]; se pueden calcular los coeficientes de transporte acoplado de masa y conducción de calor, así como verificar las relaciones de Green–Kubo, en un gas de Lorentz con discos giratorios, compuesto por una media centena de partículas [LarL03].

Como hemos mencionado antes, los procesos irreversibles están descritos por ecuaciones macroscópicas que no poseen invariancia temporal. A pesar de ello, sabemos que la materia está constituida en última instancia por partículas microscópicas cuya evolución temporal es reversible (es decir, en las ecuaciones de Newton o de Schrödinger no hay distinción alguna entre el pasado y el futuro). Esto quiere decir que de cualquier solución de las ecuaciones microscópicas se puede construir una nueva solución, reemplazando el tiempo t por $-t$. Entonces, si desde la perspectiva microscópica las soluciones en el sentido normal del tiempo (con t) y en reversa (con $-t$) son adecuadas, resulta natural preguntarse: ¿cómo es que en el mundo macroscópico (en donde hay un aumento de la entropía) sólo se observa una de las dos posibles soluciones, la que indica el sentido de los procesos irreversibles?

Otro de los aspectos primordiales en la Física Estadística que provienen del nivel microscópico de descripción son los procesos de conteo. Así, para los sistemas clásicos, la solución a la aparente *paradoja de irreversibilidad* que acabamos de formular se encuentra ya en el trabajo seminal de L. Boltzmann (c. 1870), basándose en la entropía. En su definición $S = k_B \ln W$, la entropía termodinámica S de un macroestado se relaciona con el número W de microestados compatibles con él (lo cual a su vez se relaciona con la probabilidad de escoger ese macroestado en particular). La constante de Boltzmann k_B se añade para hacer compatibles las unidades. Mediante la función de entropía, Boltzmann conecta el movimiento microscópico de las partículas con los procesos térmicos, y añade [Bol74]:

“The general struggle for the existence of living creatures is therefore not one for the basic elements – the elements of all organisms are present in abundance in air, water and the soil – or for energy, which is unfortunately contained in abundance in any body in the form of inconvertible heat, but it is a struggle for the entropy that is available through the passage of energy from the hot Sun to the cold Earth.”

La explicación de Boltzmann de la segunda ley de la termodinámica consiste en comparar el número de microestados posibles que corresponde a cada macroestado. La entropía de un estado en que todas las partículas de un gas ocupan un rincón dentro de un contenedor es muy pequeña, pues no hay muchas configuraciones microscópicas para ese estado. En contraparte, cuando las partículas del gas se distribuyen uniformemente en todo el contenedor, la entropía aumenta, puesto que el número de microestados compatibles ha aumentado formidablemente².

²Supongamos que un sistema se inicializa en un estado microscópico $\mathbf{x} \in M_0(\mathbf{x})$, donde M_0 representa un estado macroscópico de entropía baja, i. e., con un volumen de espacio fase pequeño. La evolución hamilton-

Desde un punto de vista reduccionista, decimos que la mecánica estadística está situada antes que la termodinámica, puesto que en ella está la descripción microscópica. La termodinámica se recupera disminuyendo adecuadamente el detalle de la descripción: lo que se puede esperar de un sistema compuesto por un gran número de partículas está determinado por 1) lo que llamamos el comportamiento más típico; 2) el tamaño de las fluctuaciones.

Para describir a un sistema en equilibrio a temperatura T , Gibbs introdujo la distribución microscópica

$$\rho(\mathbf{x}) \propto e^{-\beta H(\mathbf{x})} \quad (1)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ es la temperatura inversa, $H(\mathbf{x})$ es el hamiltoniano y \mathbf{x} representa los estados microscópicos. En equilibrio el objeto central es el hamiltoniano; con éste se construyen los distintos ensembles en el formalismo de Gibbs, y a partir de él se pueden derivar todos los resultados de la termodinámica [Gib60]. Por su parte, la dinámica microscópica de las partículas en equilibrio juega un lugar secundario. La entropía, que para un proceso fuera de equilibrio se usa para conectar el movimiento microscópico con la irreversibilidad, aparece como uno de los varios potenciales termodinámicos. También las funciones de respuesta, y las fluctuaciones de equilibrio, pueden ser estudiadas detalladamente mediante las conocidas técnicas variacionales o perturbativas; se construyen los diagramas de fase, se comparan los regímenes macroscópicos usando balances de energía-entropía, etc.

No obstante, el poder del formalismo de Gibbs para sistemas en equilibrio no tiene una contraparte para los sistemas fuera de equilibrio. Sólo cuando los procesos termodinámicos están cerca del equilibrio es posible construir una descripción adecuada de dichos sistemas, basándose en argumentos microscópicos como la reversibilidad temporal a nivel microscópico y la hipótesis de equilibrio térmico local; esto se conoce desde 1930 gracias al trabajo de Onsager [Call85]. No obstante, cuando los sistemas están muy lejos del equilibrio (por ejemplo, en explosiones, en turbulencia y en los sistemas vivos) este tratamiento deja de funcionar. Por tanto, uno de los problemas que se plantea actualmente en la física estadística es buscar un marco teórico que incluya a los sistemas fuera de equilibrio en un marco más general.

Notemos que, aún a nivel macroscópico, la dinámica (y en general, la dependencia temporal de las observables) juega un papel importante cuando los sistemas están fuera de equilibrio, debido a que las fuerzas termodinámicas inducen flujos o corrientes dentro del sistema. Esto ha motivado a muchos físicos a querer comprender o modelar *dinámicamente* los procesos irreversibles desde el nivel más fundamental de descripción. A fin de cuentas, la segunda ley de la termodinámica y las ecuaciones de transporte expresan hechos experi-

niana hará viajar el punto inicial alrededor de todo el espacio fase, por lo que ciertamente será muy probable que en algún momento nos encontremos en un estado macroscópico de equilibrio M_{eq} , con un enorme volumen de espacio fase. Para darnos una idea, tomemos una diferencia en entropía termodinámica por partícula $s_{\text{eq}} - s_0$ entre los estados M_{eq} y M_0 del orden de la constante de Boltzmann, k_B . Lo anterior es físicamente razonable, correspondiendo a un intercambio de calor reversible $T(S(M_{\text{eq}}) - S(M_0)) = NT(s_{\text{eq}} - s_0)$ de aproximadamente 0,1 milicalorías a temperatura ambiente, con $N = 10^{23}$; la razón entre los volúmenes de espacio fase

$$\frac{W_{M_0}}{W_{M_{\text{eq}}}} = \exp \left[-\frac{S(M_{\text{eq}}) - S(M_0)}{k_B} \right] = e^{-10^{23}}.$$

En vista de estas diferencias tan desproporcionadas, parece incluso *sorprendente* que puedan existir estados macroscópicos que no estén en equilibrio.

mentales del mundo macroscópico: en principio, un modelo microscópico debería reproducir estos hechos.

De nuevo, en el trabajo de Boltzmann se hallan las primeras indicaciones respecto a esta interrogante. En el capítulo de dicho trabajo dedicado al estudio de un gas diluido de partículas duras, la variable macroscópica de interés es la función de distribución de velocidades de una partícula $f(\mathbf{v}, t)$ dependiente del tiempo. El primer resultado de Boltzmann es la ecuación de evolución autónoma de esta variable

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{cc}, \quad (2)$$

donde el término de la derecha describe las colisiones entre las partículas duras (no discutiremos este término aquí). El segundo resultado es el llamado teorema- H de Boltzmann: al definir el funcional

$$\mathcal{H}(t) = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t), \quad (3)$$

Boltzmann demostró que

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} \leq 0, \quad (4)$$

e interpretó este funcional como menos la entropía, atribuyendo a este resultado la prueba, a partir de la mecánica, de la segunda ley.

En efecto, este resultado se deriva directamente de las leyes microscópicas de la mecánica (con invarianza temporal) dentro del gas diluido, bajo la conocida hipótesis de caos molecular, o *Stosszahlansatz*, la cual supone que en cada colisión binaria en el gas las velocidades de las moléculas antes de entrar en colisión son aleatorias e independientes entre sí. No obstante, dado que la dinámica microscópica es reversible y el teorema- H contradice la irreversibilidad, es *imposible* derivar lo uno de lo otro. Lanford mostró en 1975 [Lan75] que al partir de una condición inicial dada, que puede o no estar en equilibrio, bastaba considerar un sistema suficientemente grande y analizarlo en las *escalas de tiempo apropiadas*, para recuperar una descripción efectiva en la que la entropía crece, como propuso Boltzmann originalmente. Por otra parte, si se aplicara el mismo método de Lanford para describir la evolución *anterior* a la condición inicial, se obtendría la ecuación anti-Boltzmann (en la que las velocidades de las partículas salientes se suponen descorrelacionadas y se calculan las entrantes). El *Stosszahlansatz* llevaría en este caso a la misma ecuación de Boltzmann pero con el signo del tiempo cambiado, y por lo tanto a un teorema- H de entropía decreciente.

Al parecer, aún para los sistemas fuera de equilibrio más generales, los ingredientes mencionados en el párrafo anterior (la dinámica, las condiciones iniciales y las escalas) son todos los necesarios para poder explicar el origen de la segunda ley a partir de las ecuaciones de movimiento.³ Como un segundo ejemplo ilustrativo, nos referimos a una de las conclusiones en el trabajo de Jaynes [Jay65] en 1965: cuando un sistema está inicialmente en un estado macroscópico con un número de estados compatibles W pequeño (el estado es suficientemente

³Adicionalmente, el sistema debe ser estudiado en la *escala de tiempo apropiada* para evitar las recurrencias de Poincaré propias de las dinámicas hamiltonianas (donde se violaría el teorema- H); para sistemas macroscópicos, dichas recurrencias pueden ocurrir a escalas de tiempo del orden de $10^{10^{23}}$ segundos, lo cual no debe preocuparnos mayormente.

especial en este sentido), la evolución del sistema llevará a este estado *casi con toda seguridad* a una región del espacio fase con un número W grande. Esto se obtiene simplemente al comparar los volúmenes de espacio fase de los estados; durante la excursión dinámica del sistema en el espacio fase, muy probablemente éste terminará en un macroestado con alta entropía $S = k_B \ln W$. No queremos profundizar más en este argumento (ver el apéndice C.1), pero sí hacer notar dos cosas importantes: a) hay que analizar cómo son los estados iniciales y b) hay que considerar seriamente el hecho de que se trabaja con sistemas macroscópicos. Ciertamente, sólo en los sistemas con $N \sim 10^{23}$ partículas las diferencias entre los volúmenes de espacio fase son tan grandes que llevan a estados con valores de entropía distintos, termodinámicamente. Para sistemas pequeños, como a los que nos hemos referido antes, la segunda ley de la termodinámica pierde su carácter inamovible. Así pues, la irreversibilidad que se expresa mediante la segunda ley debe ser vista como un resultado típico, que es válido para sistemas grandes (bajo las condiciones iniciales apropiadas), pero no como una verdad absoluta. En este sentido es importante el estudio de las correcciones de tamaño finito para los sistemas pequeños: el ingrediente faltante es una nueva versión de la segunda ley, propia para las escalas microscópicas.

Los orígenes microscópicos de la irreversibilidad. Desde los inicios de la física estadística, al intentar conectar la mecánica clásica con los fenómenos térmicos, los padres fundadores se dieron cuenta que la caracterización estadística de los macroestados en términos de los microestados es esencial. No obstante, la tarea de explicar el origen de ecuaciones macroscópicas de transporte irreversible desde el nivel microscópico está lejos de ser completada [Leb99, LebP99]. Existen trabajos en los que se han obtenido algunas ecuaciones hidrodinámicas a partir de la dinámica microscópica [Lan81], pero, desde un punto de vista rigurosamente matemático, hay muy pocos resultados conclusivos [BonL01]. Algunos autores se han propuesto relacionar la teoría del caos en los sistemas dinámicos con las propiedades de transporte difusivo, pudiendo incluso lograrlo en ciertos ejemplos específicos, como el gas de Lorentz periódico [GasB95] o diluido [vBej00], en sistemas con viscosidad [VisG03] y en sistemas reactivos-difusivos [ClaG01]. En cuanto a la ecuación de Fourier, la validez de ésta se ha probado analíticamente en modelos específicos y en casos especiales [LebS78], [LebS82]. A pesar de que la mayoría de dichos ejemplos son de una naturaleza muy idealizada, estos trabajos son interesantes pues muestran, mediante un tratamiento matemático formal y claro, que es posible interpretar los términos de las ecuaciones irreversibles con los que se obtienen al estudiar el transporte microscópico mediante cantidades dinámicas como los coeficientes de Lyapunov, la dimensión fractal, las tasas de escape. En algunos trabajos, como el de Gaspard [Gas04a], las relaciones obtenidas mediante esta descripción tienen una estructura similar a las relaciones que se obtienen en la teoría de probabilidad de grandes desviaciones.

Los teoremas de fluctuaciones. La producción de entropía, en particular, ha sido objeto de investigación muy intensa en años recientes. En dichas investigaciones, los teoremas de fluctuaciones (TF) han sido resultados fundamentales para sistemas fuera de equilibrio. Los primeros TF surgieron entre 1993 y 1995 en el contexto de ciertos sistemas dinámicos disipativos que incluían algoritmos para simular termostatos, donde se observaron violaciones de la segunda ley de la termodinámica [EvaC93]. Estos sistemas tienen dinámicas reversibles, pero no conservan el volumen de espacio fase [Hoov95]. A partir de entonces, un listado

completo de las referencias donde se ha estudiado el TF llenaría fácilmente varias páginas de esta tesis. En la actualidad se habla de dos tipos genéricos de TF: a) el TF estacionario de Gallavotti–Cohen [GalC95] y b) el TF de Evans–Searles para estados transitorios [EvSe94]; en ambos casos se estableció una conexión directa entre una forma de producción de entropía y la tasa de contracción del volumen de espacio fase del sistema, la cual había sido investigada desde varios años atrás [CheE93], [HolH87], [MorH87].

Otros enfoques respecto a los TF, posteriores al enfoque de los sistemas dinámicos, se han dirigido hacia el desarrollo de las herramientas estadísticas y estocásticas para explicar esta simetría: así, el TF fue generalizado primero en ciertos sistemas finitos con dinámica de Langevin (estocástica) [Kur98] y más tarde, el TF se extendió para la generalidad de los procesos finitos de Markov [LebS99]. Tanto los resultados dinámicos como los estocásticos se pueden englobar usando el formalismo de Gibbs sobre las trayectorias en el espacio fase del sistema [Mae99].

Concretamente, el TF establece ciertas relaciones entre la probabilidad de eventos que se relacionan entre sí mediante una inversión temporal. En general estas relaciones involucran varios tipos de producción de entropía o (en el contexto de sistemas con termostatos) contracción del espacio fase. El TF se deduce usando la invariancia temporal en la dinámica microscópica (o bien, del balance detallado local para las dinámicas aleatorias). El objeto central en su formulación es el funcional

$$\Pi_\tau(\omega) := \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(\omega)}{P_\tau(-\omega)} = f(\omega) \quad (5)$$

donde ω es el valor de una observable de fase en la escala de tiempo τ apropiada (de una fluctuación), $P_\tau(\omega)$ es la distribución de probabilidad correspondiente y f establece la dependencia específica con ω ; normalmente f es una función lineal, y para estados estacionarios se expresa como una forma asintótica en el tiempo. En el TF el funcional $\Pi_\tau(\omega)$ es quien se identifica con algún tipo de producción de entropía. Más aún, esta simetría está estrechamente relacionada con los teoremas de trabajo, que relacionan de forma exacta las diferencias de energía libre con ciertos promedios del trabajo en los estados fuera de equilibrio [Jar97], [Cro98].

Ahora bien, aunque originalmente en [GalC95] la prueba rigurosa del TF fue llevada a cabo para sistemas dinámicos con ciertas propiedades ergódicas, desde entonces se suponía que esta relación debería cumplirse en muchos otros casos de sistemas fuera de equilibrio. No obstante, en el contexto de los sistemas dinámicos, las distintas formulaciones del TF se dan en términos de la producción de entropía, lo cual ha generado un largo debate en torno a la definición misma de la entropía para un sistema fuera de equilibrio [Rue03].

Las dinámicas hamiltonianas. En el contexto central de los sistemas dinámicos hamiltonianos hay pocos ejemplos concretos y realistas donde los TF se puedan hacer evidentes y que ofrezcan a la vez buenas posibilidades de examinar más a fondo la relación (5). En el caso hamiltoniano, una forma de mantener al sistema fuera de equilibrio (en estado estacionario) es establecer como condiciones a la frontera modelos estocásticos para los baños termodinámicos que se suponen en contacto permanente con el sistema [GolL97], [CheL98]; mediante este método el sistema se autoregula, por lo cual se vuelve innecesario incluir el factor no-hamiltoniano (los termostatos) en las ecuaciones de movimiento. Las partículas

dentro del sistema evolucionan obedeciendo una dinámica conservativa: con ello es evidente que la contracción del espacio fase (en este caso, la producción de entropía) sólo puede ocurrir en la frontera entre el sistema y los baños termodinámicos. Un primer ensayo (meramente heurístico) usando este esquema para derivar el TF fue hecho en una cadena de osciladores no lineales acoplada a baños térmicos, para flujos de calor [EckP99]. Sin embargo, en este tipo de sistemas el transporte de calor no es difusivo, ni las corrientes escalan con los gradientes de temperatura de acuerdo a la ley de Fourier.

Los puntos centrales de esta tesis. Los temas principales de esta tesis son tanto la formulación como la aplicación del TF en términos de las corrientes en un contexto hamiltoniano sencillo, con transporte acoplado de masa y energía. El sistema que estudiamos se mantiene fuera de equilibrio cuando sus extremos se ponen en contacto con sendos baños termodinámicos (gases ideales), cuyas temperaturas y/o densidades son en general distintas.

La formulación del TF en términos de las corrientes tiene la ventaja de mostrar que en un contexto tan fundamental como el de un sistema clásico hamiltoniano esta simetría se puede aplicar de manera directa, sin necesidad de recurrir a tratamientos teóricos adicionales para tratar de definir algún tipo de producción de entropía de antemano, en el sistema fuera de equilibrio.

En este trabajo conjuntamos un número importante de elementos clave de varios resultados respecto al TF, con lo cual esperamos contribuir al mejor entendimiento de la naturaleza de esta simetría, la cual es aplicable a sistemas que están arbitrariamente lejos del equilibrio. Dichos elementos son

- la dinámica hamiltoniana del sistema, dado que esta es la descripción más fundamental de los fenómenos físicos, y en muchos casos representa la descripción más adecuada para los sistemas reales;
- la formulación en términos de las corrientes, que son cantidades básicas de la teoría de transporte y cuya definición fuera de equilibrio (e.g., a diferencia de la entropía) es inmediata;
- la atención especial dentro de la formulación al hecho de que dichas corrientes están acopladas: esto trae como consecuencia que, en el caso más general, el TF sólo se cumple para la probabilidad *conjunta* de las corrientes;
- la verificación de nuestros resultados en un contexto físico no trivial, mediante un extenso trabajo numérico.

En el trabajo de Lebowitz y Spohn [LebS99], donde se extendió la aplicación del TF para la gran generalidad de los procesos estocásticos finitos, se argumenta la validez de esta simetría para las corrientes, añadiendo que, en general, no es de esperar que las corrientes cumplan con el TF individualmente. En dicho trabajo se habla también de que la condición de balance detallado local deberá jugar, en los procesos estocásticos, un papel equivalente a la invariancia temporal de las ecuaciones de movimiento en los sistemas dinámicos. Ahora, en el trabajo de Maes [Mae99], cuya formulación incluye los casos estudiados en [LebS99] en el

contexto más general de las trayectorias gibbsianas en el espacio fase, la corriente es también usada como una de las variables básicas. En [Mae03] se presenta un esquema conceptual general para elaborar las derivaciones del TF. Específicamente para sistemas hamiltonianos, los primeros resultados fueron obtenidos por Jarzynski [Jar00] y posteriormente por Evans *et al.*, quienes establecieron una relación entre el TF y el principio de Le Chatelier [EvaS01]. El TF presentado por Jarzynski está formulado en términos de la tasa de producción de entropía del proceso. Su derivación incluye en el espacio fase del sistema los grados de libertad de los baños termodinámicos. En este sentido, dicha prueba puede incluirse dentro del esquema propuesto por Lebowitz para los casos numéricos hamiltonianos estudiados en [GolL97]. La prueba de Jarzynski sigue también las líneas trazadas por el trabajo de Bochov y Kuzovlev en 1981 [BoKu81], quienes elaboraron en un contexto hamiltoniano un método para derivar lo que llamaron *teoremas de fluctuación–disipación generalizados*. Al mismo tiempo, el TF hamiltoniano de Jarzynski se presenta con un tratamiento cercano al de Crooks en su derivación de la igualdad de trabajo–energía libre [Cro98] para sistemas markovianos.

Resultados teóricos. En esta tesis presentamos la formulación del TF en términos de las corrientes acopladas de calor J_u y de partículas J_n , que fluctúan en el sistema hamiltoniano como se describe a continuación:

- El teorema de fluctuaciones para corrientes en estados transitorios

$$\ln \frac{P_\tau(+J_u, +J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} = [(\beta_2 - \beta_1) J_u + (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n] \cdot \tau + \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} [H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau^*)] - \frac{\beta_1 \mu_1 + \beta_2 \mu_2}{2} [N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau^*)] \quad (6)$$

donde $H_s(\mathbf{x})$ es el hamiltoniano del sistema, $N_s(\mathbf{x})$ es el número de partículas, \mathbf{x} es la variable que representa los estados microscópicos del sistema y los parámetros $\beta_{1,2}$ y $\mu_{1,2}$ son, respectivamente, las temperaturas inversas y potenciales químicos de los baños termodinámicos. Los asteriscos denotan la imagen temporal; si $\mathbf{x} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$, $\mathbf{x}^* = (\mathbf{p}, -\mathbf{q})$. Por su parte, $P_\tau(+J_u, +J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)$ es la densidad de la probabilidad conjunta de observar las corrientes J_u, J_n y el estado \mathbf{x}_τ al tiempo $t = \tau$, dado que el sistema tiene estado inicial \mathbf{x}_0 en $t = 0$.

- El teorema de fluctuaciones para corrientes en estados estacionarios,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n)}{P_\tau(-J_u, -J_n)} = (\beta_2 - \beta_1) J_u + (\mu_1 \beta_1 - \mu_2 \beta_2) J_n, \quad (7)$$

donde J_u y J_n son corrientes estacionarias y en la distribución estacionaria $P_\tau(J_u, J_n)$ se ha perdido la dependencia respecto a los estados iniciales y finales del sistema.

Las formulaciones del TFT y TFE presentadas aquí exhiben todas las componentes de esta conocida simetría en términos de cantidades físicas básicas, con una interpretación clara, y que son directamente accesibles a las pruebas experimentales.

Para la derivación formal de estos resultados, consideramos un arreglo puramente hamiltoniano y reversible; en este arreglo el sistema está conectado con los baños termodinámicos (ver fig. 2.1) e intercambia energía y/o partículas. Dichos baños o depósitos son sistemas en equilibrio, suficientemente extensos respecto al tamaño del sistema para asegurar que su equilibrio termodinámico no sea afectado como consecuencia de los intercambios mencionados. La derivación que llevamos a cabo aquí (siguiendo el método de [Jar00]) incluye los grados de libertad de los depósitos o baños termodinámicos, los cuales en general tendrán temperaturas y potenciales químicos distintos; esto ocasiona la aparición de los flujos acoplados J_u y J_n . Calculamos la distribución conjunta de las corrientes que atraviesan el sistema, y posteriormente mostramos cómo esta distribución satisface el FT, en los casos transitorio y estacionario. De estos resultados se puede derivar el TF también para un caso especial, en que sólo se permite intercambio de energía con los baños, con lo cual el TF se cumple para la distribución de flujos de calor en el sistema.

En otros contextos se han obtenido resultados que guardan cierta relación con los nuestros. Partiendo de la teoría de redes, en [Gas04b, AndG06] se presenta un método para descomponer las corrientes mesoscópicas que recorren un sistema dado en corrientes macroscópicas que son *independientes* entre sí, para las cuales se cumple el TF. Se ha calculado la expresión de grandes desviaciones para la corriente en un (lattice) gas unidimensional en [BerS06]. Se han estudiado las condiciones para la validez del TF para una corriente individual en un sistema donde ocurren varios procesos de transporte en [AndG07]. En un proceso de exclusión simple en dos dimensiones, se han establecido las condiciones para que una de las componentes de la corriente total del sistema cumpla con el FT [BodD08]. Finalmente, en [CleB06] se ha estudiado la efusión de dos gases ideales a través de un pequeño orificio que los conecta y se ha obtenido el TF en términos de la probabilidad conjunta de energía y número de partículas usando el análisis de cumulantés.

Verificaciones numéricas. La segunda parte de resultados de esta tesis consiste en una serie exhaustiva de comprobaciones numéricas del FTE en distintos casos de fuera de equilibrio para un modelo microscópico concreto: el gas de Lorentz con rotores (GLR) de [LarL03], en cuyos estados estacionarios el transporte de energía y masa es normal y se satisface la hipótesis de equilibrio térmico local (ETL).

Se presentan los datos correspondientes a las simulaciones moleculares del GLR (fuera de equilibrio) donde los baños están en el ensemble canónico, con una diferencia de temperatura en los extremos (para la distribución de corrientes de calor) y en el ensemble gran canónica con diferencias de temperatura y partículas (tanto para la producción de entropía como la distribución conjunta de corrientes), o bien con un campo externo aplicado (para la distribución marginal de partículas).

Plan de la tesis El resto de esta tesis está organizado de la manera siguiente. En el capítulo 1 presentamos un repaso de resultados conocidos sobre sistemas hamiltonianos, física estadística y termodinámica de sistemas fuera de equilibrio. En el capítulo 2 exponemos el modelo hamiltoniano GLR que fue presentado en [LarL03], lo cual sirve para describir el tipo de simulaciones moleculares que se usarán más adelante. En el capítulo 3 presentamos la derivación de nuestra formulación del TF en términos de las corrientes acopladas, para un sistema hamiltoniano en general. En el capítulo 4 se presentan la confirmación del TF para

corrientes en las dinámicas moleculares del GLR fuera de equilibrio.

Los resultados principales se encuentran en los capítulos 3 y 4 de esta tesis. Estos capítulos forman parte de un trabajo que ha sido publicado recientemente por una revista científica de arbitraje internacional [SalL09]. En el cap. 5 discutimos brevemente el surgimiento de la irreversibilidad en nuestro modelo microscópico y presentamos nuestras conclusiones.

En la última parte de esta tesis se dan algunos resultados de carácter más técnico. En el apéndice A se da una breve exposición del cálculo de la probabilidad de observar grandes desviaciones del promedio de un conjunto de variables aleatorias. En el apéndice B se presenta un grupo de fórmulas de fluctuaciones (que se derivan de los resultados principales) que se usan en el cap 4 para las verificaciones numéricas. En el apéndice C se presenta una exposición histórica sobre la conexión teórica entre la entropía y la irreversibilidad desde un enfoque general, el cual de alguna manera sirve como motivación para el tema central de esta tesis. Por último, en el Apéndice D se incluye íntegro el artículo de investigación publicado en [SalL09], cuya base es el trabajo que se presenta en esta tesis.

Parte I

Antecedentes

Capítulo 1

Conceptos básicos

1.1. Descripción de los sistemas físicos

Un fenómeno físico se caracteriza mediante parámetros que se eligen de acuerdo a nuestro interés específico. El conjunto de todos los valores posibles de estas cantidades es lo que llamamos el espacio fase del sistema. Cada estado del sistema corresponde a un punto en el espacio fase: los valores de dichas cantidades. Conociendo un estado dado del sistema, se puede describir, mediante ecuaciones matemáticas y enunciados lógicamente consistentes, su evolución hacia otros estados.

Así pues, para describir a un sistema u objeto físico se requieren, principalmente, los siguientes aspectos:

- El nivel de descripción, el cual requiere especificar un espacio fase y una escala ó escalas de tiempo, distancia, energías, etc.
- El estado inicial, es decir, un punto del espacio fase donde se conocen los valores de todas las observables que se usan para describirlo.
- La dinámica, la cual es necesaria para describir ó predecir cómo los estados iniciales se transformará posteriormente en otros. Conociendo la dinámica, podemos identificar qué estados o cantidades son invariantes durante la evolución del sistema.
- Las observables ó el conjunto de propiedades de nuestro interés, que son las cantidades que resumen los aspectos que se estudian del sistema.

El nivel de descripción se determina, por lo común, de acuerdo a la escala del sistema que se estudia. En la escala macroscópica, las correcciones de tamaño finito (número finito de partículas, extensión del sistema, etc.) pueden ser, para todos fines prácticos, totalmente ignoradas. En la escala mesoscópica éstas funcionan precisamente como correcciones. En la escala microscópica las correcciones son de tal importancia que las predicciones habituales de la mecánica estadística sólo tienen validez a nivel cualitativo.

Considerando lo anterior, la descripción de los sistemas físicos se puede dividir, a grandes rasgos, en dos tipos ó categorías:

- la descripción completa (microscópica), en la cual se tiene conocimiento completo de todos y cada uno de los grados de libertad de las partículas en el sistema;
- la descripción reducida (macroscópica) en la cual se conocen propiedades globales del sistema, suficientes de acuerdo al nivel de descripción establecido.

La descripción macroscópica es, desde luego, la manera más antigua y común de descripción. Es la que corresponde a la escala de percepción *humana* y también a la mayoría de las aplicaciones tecnológicas y de la ingeniería, al menos hasta la primera mitad del siglo XX. Esta descripción es también clásica, los objetos se hallan inscritos en el espacio tridimensional, más el tiempo t como parámetro adicional de evolución. Las observables de dicha descripción¹ son macroscópicas, modeladas mediante funciones continuas o *campos*.

En cuanto a la descripción completa, a nivel molecular o atómico, el punto de partida natural es plantear un sistema dinámico, de N partículas, donde cada una se considera sin extensión (partícula puntual) y tiene un número específico de *grados de libertad*. Estrictamente hablando, la evolución de estos sistemas microscópicos debe ser determinada por la mecánica cuántica. Sin embargo, para el tipo de fenómenos que serán de nuestro interés en esta tesis –el transporte difusivo– la mecánica clásica nos dará un tratamiento adecuado.

La completa y la reducida son descripciones distintas de la misma realidad, del mismo fenómeno. Sin embargo, bien puede darse el caso de que las leyes derivadas mediante una u otra descripción sean tan distintas entre sí que se dé lugar a contradicciones aparentes, como las que describimos a continuación. Como ya se ha visto, la ecuación de Boltzmann es una ecuación determinista, la cual predice que cualquier estado inicial evolucionará hacia el equilibrio; pero esta irreversibilidad, demostrada mediante el teorema- H , parece contraponerse con la reversibilidad temporal de las ecuaciones de la mecánica en las que está basada. Éste es el tipo de objeciones que se conocen como *paradojas de irreversibilidad*, que pueden resumirse en lo siguiente:

- La paradoja de reversibilidad (de Loschmidt), que plantea lo siguiente: si en un sistema que se relaja hacia el equilibrio invertiésemos todas las velocidades de las partículas, entonces el sistema seguiría evolucionando como si fuese alejándose del equilibrio;
- La paradoja de recurrencia (Zermelo): si un gas que estaba inicialmente confinado en cierta región de un volumen dado se ha difundido en toda la región, entonces, de acuerdo con el teorema de recurrencia de Poincaré para la mecánica clásica, eventualmente se le podrá observar de nuevo en su estado inicial de confinamiento.

Aparentemente, debido a la simetría temporal y las leyes conservativas que rigen a los sistemas clásicos, la dinámica misma es capaz de hacer que el sistema viole las leyes de la termodinámica clásica, las cuales son, sin embargo, hechos experimentales probados. Estas paradojas fueron conocidas desde la formulación misma de la física estadística, y fueron aclaradas oportunamente. Desde el punto de vista teórico, podemos decir que estas aparentes contradicciones tienen que ver más con el nivel de descripción en que dichas leyes están formuladas que con la posibilidad de que se dé tal contradicción a nivel lógico (ver apéndice

¹Por ejemplo, electromagnetismo, fluidos, elasticidad.

C). Sin embargo, desde esos tiempos hasta los nuestros, han hecho falta ejemplos concretos, modelos mecánicos sencillos, y suficientemente realistas, donde la compatibilidad entre ambas descripciones se pueda hacer ver de manera explícita.

1.2. Sistemas hamiltonianos

A nivel microscópico, un sistema físico se compone de partículas con momento, posición y (posiblemente) espín. En el caso clásico, consideraremos un sistema aislado (por ejemplo un cluster de átomos) y sin espín).

De este modo, en mecánica clásica el sistema dinámico queda descrito por los momentos p_1, \dots, p_N y las posiciones q_1, \dots, q_N de las N partículas que lo componen. El espacio que contiene a los momentos y posiciones es llamado el *espacio fase*. Una configuración dada o estado del sistema es un punto en el espacio fase, $\mathbf{x} = (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$. Las funciones cuyas variables pertenecen al espacio fase se llaman *funciones dinámicas*. El número de grados de libertad es la dimensión d del espacio de las posiciones multiplicada por el número de partículas, Nd ; la dimensión del espacio fase es dos veces este número, $2Nd$.

Los sistemas hamiltonianos tienen la propiedad de conservar el volumen de espacio fase, $d\Gamma = d\mathbf{q}_1 d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_N$, según el conocido teorema de Liouville.

- Una *observable microscópica* $\lambda(\mathbf{x}; \mathbf{q}, t)$ es una función de las variables del espacio fase (una función dinámica) cuyos parámetros son las coordenadas \mathbf{q} y tiempo t .

Notemos que, en la descripción microscópica, las variables no son necesariamente continuas. Por ejemplo, la *densidad de masa* ρ del sistema es una función de variable discreta: el número de partículas N . De esta manera, en un punto con coordenadas \mathbf{r} , la densidad se calcula mediante la función delta

$$\rho(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t); \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N m_i \delta(\mathbf{q}_i(t) - \mathbf{r})$$

donde m_i es la masa de la partícula (puntual) i .

Supongamos que la función hamiltoniana H del sistema es invariante en el tiempo, esto es, que tenemos un sistema conservativo. En este caso, la energía del sistema está dada, para todo tiempo t , por $H(\mathbf{x})$. Las posiciones y los momentos evolucionan de acuerdo a las ecuaciones de Hamilton²:

$$\begin{aligned} \frac{dp_i(t)}{dt} &= -\frac{\partial H(\mathbf{x})}{\partial q_i}; \\ \frac{dq_i(t)}{dt} &= \frac{\partial H(\mathbf{x})}{\partial p_i}. \end{aligned} \tag{1.1}$$

Las ecuaciones de movimiento (1.1) determinan las trayectorias del sistema a partir de las condiciones iniciales. Si el hamiltoniano es suficientemente suave, el teorema de Cauchy

²Aquí, tanto $q_i(t)$ como $p_i(t)$ son funciones dinámicas, con condición inicial \mathbf{x} .

garantiza la unicidad de las trayectorias. Dicho teorema define el *flujo hamiltoniano* ϕ^t en el espacio fase

$$\phi^t(\mathbf{x}) = \mathbf{x}(t). \quad (1.2)$$

donde una órbita ó trayectoria del sistema es un conjunto ordenado cronológicamente de puntos $\{\mathbf{x}(t)\}$, con $-\infty < t < \infty$.

Cuando la trayectoria tiene un punto inicial, al tiempo $t = 0$, y un punto final, al tiempo $t = \tau$, se tiene un *segmento de trayectoria*. El flujo (1.2) describe cómo el sistema viaja desde el estado inicial $\mathbf{x}_0 \equiv \mathbf{x}(0)$, hasta un estado final $\mathbf{x}_\tau \equiv \mathbf{x}(\tau)$ al tiempo $t = \tau$

$$\phi^{t=\tau} : \mathbf{x}_0 \xrightarrow{\tau} \mathbf{x}_\tau. \quad (1.3)$$

La inversión temporal $t \rightarrow -t$, implica cambiar el signo del tiempo y de los momentos. Esto es, para un punto $\mathbf{x}(t) = (\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ tenemos otro punto del espacio fase que es su inverso temporal $\mathbf{x}^*(t) \equiv (\mathbf{q}(t), -\mathbf{p}(t))$. Este punto es tal que, al aplicar (1.3), el sistema regresa al inverso del punto inicial

$$\phi^\tau : \mathbf{x}_\tau^* \xrightarrow{\tau} \mathbf{x}_0^*. \quad (1.4)$$

En general, tratar de obtener el flujo ϕ^t puede no ser un buen método, en el sentido práctico, para calcular las soluciones del sistema. Desde los trabajos de Poincaré, a finales del s. XIX, se sabe que estas funciones son, en la mayoría de los casos, muy irregulares, aún para sistemas simples. Esto ha sido materia de extensa investigación en los últimos treinta ó cuarenta años, y está relacionado con el caos determinista y la ergodicidad. No obstante, la notación simbólica que hemos introducido en (1.3) y (1.4) nos será de utilidad en los capítulos más adelante.

1.2.1. La ecuación de Liouville

En muchas situaciones prácticas –aún a nivel microscópico– cuando $N \gg 1$, es imposible conocer todas las posiciones y momentos de las partículas del sistema. Entonces el sistema se describe usando una distribución de probabilidad. La densidad de probabilidad $P(\mathbf{x})$ determina una medida en el espacio fase

$$d\tilde{P}(\mathbf{x}) = P(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (1.5)$$

con la cual se puede calcular la probabilidad de que el sistema se halle en una configuración dada, $\mathbf{x} = (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$, en el entorno infinitesimal $d\mathbf{x} = \prod_{i=1}^N dq_i dp_i$. Una vez que se conoce la distribución $P(\mathbf{x})$, la evolución del sistema se sigue de las leyes de la mecánica clásica. En un sistema hamiltoniano, el volumen de espacio fase no cambia. Por tanto, si la medida (1.5) es invariante, ya que $d\mathbf{x}$ es invariante por su lado, $P(\mathbf{x})$ debe ser invariante durante la evolución de \mathbf{x} en el tiempo. En otras palabras, la densidad de probabilidad es una cantidad que se conserva: $\int dP(\mathbf{x}) = 1$. Esto quiere decir que satisface la siguiente ecuación de continuidad

$$\frac{\partial P(\mathbf{x})}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\dot{q}_i \frac{\partial (P(\mathbf{x}))}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial (P(\mathbf{x}))}{\partial p_i} \right] = 0 \quad (1.6)$$

donde las derivadas temporales están dadas por $\dot{q}_i = \partial H / \partial p_i$, y $\dot{p}_i = -\partial H / \partial q_i$.

En términos del flujo hamiltoniano, la solución de (1.6) es

$$P_t(\phi^t(\mathbf{x})) = P(\mathbf{x}). \quad (1.7)$$

Con la ecuación (1.5) se puede calcular lo que se conoce como una *observable mecánica*, el promedio Λ de una observable microscópica

$$\Lambda(\mathbf{r}, t) = \int d\tilde{P}(\mathbf{x}) \lambda(\mathbf{x}; \mathbf{r}, t). \quad (1.8)$$

Notemos que hay otro tipo de observables, las llamadas térmicas o termodinámicas (presión, temperatura, etc.), que no son de la forma (1.8). En sistemas en equilibrio, estas observables térmicas resultan ser propiedades de la función de distribución $P(\mathbf{x})$. De hecho, la termostática (i.e., para sistemas en equilibrio) es en sí una teoría autoconsistente, es decir, un conjunto cerrado de ecuaciones mediante las cuales se relacionan todas las variables termodinámicas, que además es reproducible experimentalmente.

1.2.2. La estadística de las condiciones iniciales

Desde el punto de vista experimental, así como en simulaciones numéricas, la descripción estadística de las condiciones iniciales es un aspecto muy importante para los sistemas hamiltonianos. En el esquema newtoniano–hamiltoniano³ queda siempre abierta la determinación de las condiciones iniciales; éstas pueden tomar cualquier valor, dependiendo de los métodos experimentales que se dispongan para preparar el sistema. Sin embargo, la preparación de las condiciones iniciales del sistema nunca depende exclusivamente del sistema aislado en sí, sin intervención de algún agente externo. La preparación inicial del sistema involucra, típicamente, a un arreglo mayor, donde están incluidos tanto el sistema bajo estudio como los dispositivos de control que se usan. Estos dispositivos no están (necesariamente) descritos por las ecuaciones de Hamilton (1.1). Sin embargo, se puede suponer que el arreglo completo, compuesto por el sistema y entorno del sistema, admite a su vez una descripción newtoniana. Pero la preparación del estado inicial del arreglo completo requeriría suponer otro arreglo aún más grande, etc. Los únicos sistemas para los cuales es realmente posible determinar las condiciones iniciales, con gran precisión, están formados por partículas (fotones, átomos, electrones e incluso moléculas) que pueden ser preparadas debidamente ya sea mediante métodos de confinamiento–relajación de partículas en trampas ópticas, o mediante la formación de haces moleculares o rayos láser [MeeH08]. No obstante, las condiciones iniciales nunca son realmente perfectas; difieren de un experimento a otro aún en el mejor de estos casos. En consecuencia, para los sistemas hamiltonianos siempre se requiere de un análisis estadístico de las condiciones iniciales. Por ejemplo, tomando nota de las frecuencias con las que ocurre una posición o momento determinado para experimentos sucesivos e idénticos: la distribución de las condiciones iniciales queda descrita por una probabilidad $P_0(\mathbf{\Gamma}) = P_0(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N)$, que describe el ensemble estadístico de las condiciones iniciales.

³En un sistema no–relativista y sin campos magnéticos el formalismo hamiltoniano con $H = K + U$ nos lleva a las ecuaciones de Newton en términos de las fuerzas $\mathbf{F}_\alpha = -\partial_{\mathbf{q}_\alpha} U$.

El caso de las condiciones iniciales que hemos referido arriba se presenta tanto en los sistemas cerrados (que tienen un número fijo de partículas pero están en contacto con baños térmicos) como en los sistemas abiertos (los cuales intercambian partículas con su entorno). Esto debe ser tomado en cuenta tanto en los arreglos experimentales como en las simulaciones computacionales (el caso de esta tesis). En los sistemas abiertos, las partículas escapan por la frontera del sistema, mientras que la entrada de nuevas partículas se determina mediante alguna condición externa al sistema (e.g., baños termodinámicos o depósitos). En el momento en que una una partícula ingresa al sistema, se fijan su momento y/o su posición iniciales. De este modo, vemos que para describir los sistemas abiertos se debe incluir, en principio, la descripción del entorno del sistema. Esto se lleva a cabo efectivamente incluyendo condiciones estocásticas a la frontera⁴, aunque se puede incluso pensar en una descripción determinista que incluya los cuerpos que interaccionan con el sistema; en otras palabras, en un arreglo total, que puede considerarse aislado.

1.2.3. La reversibilidad temporal

Una característica fundamental de las ecuaciones de movimiento microscópicas es la reversibilidad temporal, en contraste con las ecuaciones de transporte, que son irreversibles. La siguiente transformación es conocida como una *inversión temporal*

$$\mathbb{T} : \begin{cases} t \rightarrow -t \\ \mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v} \end{cases}, \quad (1.9)$$

Cuando un proceso es invariante ante la transformación \mathbb{T} , se dice que el proceso es reversible. Todas las ecuaciones de evolución fundamentales de la física teórica son simétricas respecto a la inversión temporal, es decir, son reversibles.

Las ecs. (1.12), (1.19), no son invariantes ante la transformación (1.9). En general⁵, *las ecuaciones hidrodinámicas no son invariantes bajo la inversión temporal*; describen procesos *irreversibles*.

Notemos aquí que (1.9) es una transformación *cinemática*. El concepto de irreversibilidad tiene de hecho distintas interpretaciones que dependen del contexto físico. Por tanto, es importante distinguir entre dos tipos de reversibilidad

- reversibilidad mecánica (cinemática), que se obtiene cuando al aplicar (1.9) en un estado dado las ecuaciones de movimiento llevan a cada elemento del sistema a su estado original.
- reversibilidad termodinámica, la cual ocurre cuando un proceso macroscópico $M \rightarrow M'$ se puede realizar en secuencia inversa: $M' \rightarrow M$, desde el estado final hasta el inicial.⁶

⁴normalmente, los sistemas que se consideran depósitos grandes de partículas, calor, etc. (baños termodinámicos) se caracterizan con pocos parámetros: sus valores nominales (la temperatura, presión, potencial químico); esto supone incluir condiciones aleatorias a la frontera.

⁵en los términos que contienen coeficientes de transporte se pierde la reversibilidad temporal.

⁶En termodinámica también se considera *reversible* un caso especial, más restrictivo, cuando el proceso inverso $M' \rightarrow M$ no se puede realizar directamente, pero se puede llegar al estado original mediante otro proceso $M' \rightarrow M'' \rightarrow M$ sin cambio externo alguno; esto es con $\Delta S = 0$.

1.3. Los procesos irreversibles

La mayor parte de la materia en el universo se halla fuera de equilibrio respecto a su entorno. En general, en los procesos fuera de equilibrio, las propiedades termodinámicas del sistema dependen de las coordenadas y/o del tiempo. Si en un estado alguna propiedad es constante en el espacio, pero puede variar con el tiempo, el estado es *homogéneo*. Si la propiedad termodinámica depende de las coordenadas, pero es constante en el tiempo, el estado es *estacionario*.

Es importante notar que en ningún sistema aislado ocurren procesos estacionarios fuera de equilibrio. En un estado estacionario, la entropía no cambia, $dS/dt = 0$. Esto implica que la entropía surgida de un proceso estacionario fuera de equilibrio no puede permanecer en el sistema: sale hacia el entorno, aumentando la entropía de éste. La tasa de producción de entropía σ es el aumento de entropía por unidad de tiempo que se atribuye a un proceso fuera de equilibrio.

Cuando en un sistema fuera de equilibrio hay varios tipos de trabajo, el calor de disipación queda expresado como la suma de los productos de las fuerzas generalizadas por las corrientes correspondientes de las cantidades transportadas; de aquí se obtiene la conocida función (tasa) producción de la entropía [Call85]

$$\sigma = \sum J_k X_k, \quad (1.10)$$

donde J_k es el flujo de la cantidad k y X_k es la fuerza termodinámica correspondiente (ver la derivación de la ecuación (1.33), más adelante). Físicamente, la función σT es la potencia de la fuente de calor que se genera por el proceso de transporte.

En general, la termodinámica de procesos irreversibles analiza sistemas ya sea homogéneos, continuos o discontinuos. En los sistemas homogéneos, las propiedades intensivas no varían respecto a las coordenadas. Sin embargo, la homogeneidad no implica necesariamente equilibrio interno. De hecho, los procesos de relajación de un sistema aislado hacia el equilibrio no requieren heterogeneidad, ni poseen la direccionalidad espacial típica de los fenómenos de transporte. Entre los principales ejemplos se encuentran las reacciones químicas o la relajación estructural. Ahora, en los sistemas continuos, una o más de las propiedades intensivas es una función (continua) de las coordenadas espaciales. Por último, los sistemas discontinuos se componen de dos o más regiones homogéneas cuya interacción está regulada mediante una válvula o membrana (un orificio pequeño, una superficie porosa, etc.) cuyas dimensiones geométricas son por lo general pequeñas comparadas con las otras fases. El sistema que estudiaremos en esta tesis corresponde a este último caso.

En la mayoría de los procesos irreversibles, aún cuando las dinámicas mismas del sistema sean deterministas, para llevar a cabo la descripción a nivel microscópico o mesoscópico de los procesos irreversibles se usan tanto herramientas estadísticas como estocásticas.

1.3.1. Las ecuaciones de transporte

A nivel macroscópico, la materia se describe en términos de campos tales como la velocidad, la densidad de masa, la temperatura, así como las concentraciones químicas de los

distintos tipos de moléculas en sistemas compuestos. Estos campos evolucionan temporalmente de acuerdo a las ecuaciones diferenciales parciales de la hidrodinámica y de la cinética química [Bal97].

Ilustraremos la descripción hidrodinámica en un medio continuo considerando un fluido de una sola componente. Las ecuaciones de evolución del sistema expresan las leyes de conservación fundamentales: densidades de masa ρ , momento $\rho\mathbf{v}$ y energía interna $\rho\varepsilon$ en el sistema⁷. En esta descripción el sistema es descrito habitualmente por cinco campos: las tres componentes de la velocidad, la densidad de masa y la temperatura:

$$\rho(\mathbf{x},t), T(\mathbf{x},t), \mathbf{v}(\mathbf{x},t), \quad (1.11)$$

donde $\rho(\mathbf{x},t)$ es la densidad de masa, $T(\mathbf{x},t)$ la temperatura cinética, y $\mathbf{v}(\mathbf{x},t)$ es el campo de velocidades; con ellos se definen los estados hidrodinámicos. Cualquier densidad local se define como el promedio de una cantidad dinámica, es decir, debe ser de la forma de (1.8).

La hipótesis básica en hidrodinámica consiste en suponer que los cambios espaciales y temporales de los campos (1.11) ocurren de manera tal que el sistema se encuentra siempre en equilibrio local (ver abajo), lo cual permite contar con un sistema cerrado de ecuaciones de evolución. Primero se obtienen ecuaciones exactas para las tasas de cambio temporal de los campos y después se busca una *cerradura*, es decir una expresión aproximada de dichas tasas en función de los mismos campos. Ahora bien, como desde luego no es obvio que esta aproximación deba funcionar, dichas cerraduras se fundamentan en los experimentos, y son conocidas como *leyes fenomenológicas*. Por tanto, al igual que en termodinámica, las ecuaciones de transporte describen hechos experimentales completamente establecidos. Cuando la descripción hidrodinámica es válida, todas las demás observables físicas pueden ser expresadas en términos de los campos (1.11); es decir, las otras variables que aparecen en las ecuaciones de evolución, como la presión escalar \mathcal{P} la densidad de energía interna ε y el flujo de calor \mathbf{u} , deben ser definidas en función de estas variables de estado.

Las ecuaciones básicas en la descripción hidrodinámica se obtienen a partir de las leyes de conservación. Por ejemplo, la conservación de masa se expresa mediante:

$$\partial_t \rho = -\nabla \cdot (\rho\mathbf{v}). \quad (1.12)$$

En esta ecuación, el flujo de masa está en el lado derecho, a saber, $\mathbf{J}_\rho = \rho\mathbf{v}$. De modo que una forma equivalente a (1.12) es

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{J}_\rho = 0. \quad (1.13)$$

Ahora, una ecuación del tipo de (1.12) no nos permite saber cómo es la densidad ρ . Para ello son necesarias relaciones *constitutivas*, donde se define la corriente en términos de la densidad. Para la conducción de masa tenemos

$$\mathbf{J}_\rho = -D\nabla\rho \quad (1.14)$$

donde D es la constante de difusión de masa. Así, con las ecs. (1.13) y (1.14), tenemos la *Ley de Fick para un gas ideal*

$$\partial_t \rho = D\nabla^2 \rho \quad (1.15)$$

⁷la densidad de energía interna ε se obtiene de la energía total menos las energías cinética y potencial.

Muy a menudo, ecuaciones del tipo de (1.15) describen el desplazamiento de una cantidad conservada.

Cuando las partículas llevan carga eléctrica e , el análogo a (1.14) para la corriente eléctrica J_e es la ley de Ohm:

$$J_e = -\frac{1}{\varrho} \nabla \Phi \quad (1.16)$$

donde ϱ es la resistividad y Φ es el potencial de campo eléctrico.⁸

El resto de las ecuaciones básicas para el transporte son las leyes de conservación de momento y energía:

$$\partial_t \rho \mathbf{v} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} + \mathbf{P}) \quad (1.17)$$

$$\partial_t \rho \varepsilon = -\nabla \cdot (\rho \varepsilon \mathbf{v} + \mathbf{J}_q) - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} \quad (1.18)$$

donde \mathbf{P} es el tensor de presión y \mathbf{J}_q es el flujo de calor. El flujo de calor se expresa en términos del gradiente de temperatura de acuerdo con la *ecuación de Fourier*

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T, \quad (1.19)$$

donde κ es la *conductividad térmica*. El tensor de presión \mathbf{P} se descompone en la presión hidrostática \mathcal{P} y la contribución de las viscosidades Υ

$$\mathcal{P}_{ij} = \mathcal{P} \delta_{ij} + \Upsilon_{ij} \quad (i, j = x, y, z). \quad (1.20)$$

El tensor de presión viscosa Υ se expresa en términos del gradiente de velocidad mediante la siguiente relación fenomenológica:

$$\Upsilon_{ij} = -\eta \left(\nabla_i v_j + \nabla_j v_i - \frac{2}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{v} \right) - \zeta \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (1.21)$$

donde η es la viscosidad y ζ la velocidad de *bulto*.

Equilibrio térmico local

En un proceso fuera de equilibrio, el equilibrio termodinámico local (ETL) ocurre cuando hay equilibrio local en regiones infinitesimales del sistema. En este caso, las magnitudes termodinámicas macroscópicas se convierten en funciones de las coordenadas espaciales y del tiempo, y es posible la aplicación de cualesquier ecuación termodinámica de equilibrio en cada punto dado de un medio continuo⁹. En física clásica, la hipótesis de ETL es aplicable con frecuencia en fluidos, a excepción de situaciones tales como los procesos rápidos de plasma, las ondas de choque o la turbulencia desarrollada.

Bajo la hipótesis de ETL se obtienen las ecuaciones de transporte. Esto es, para un estado hidrodinámico, habitualmente se supone que tanto la densidad como la temperatura varían

⁸A nivel fenomenológico, la corriente eléctrica es $J_e = q\rho \mathbf{v} = \frac{1}{\varrho} E$, donde $\mathbf{v} = \frac{1}{q\rho} E$. En la última relación, la *movilidad eléctrica* es la constante de proporcionalidad entre la velocidad de las cargas \mathbf{v} y el campo eléctrico es E .

⁹El tiempo en que se establece el ETL es comparable con el tiempo en que se establece la distribución de velocidades de Maxwell. Para un gas es del orden de 10^{-10} seg y para un líquido de 10^{-13} seg.

lentamente (en comparación con las escalas espacio-temporales, a nivel molecular) de un punto a otro del fluido, de manera que las ecuaciones de estado de la presión escalar $\mathcal{P}(\rho, T)$ y la energía interna $\varepsilon(\rho, T)$ tienen la misma forma que en equilibrio térmico.

- **Hipótesis de equilibrio térmico local (ETL):** En una pequeña región alrededor de cada punto del fluido, se alcanza un estado de cuasi-equilibrio ó equilibrio térmico local, donde las relaciones entre las variables de estado son las mismas que en equilibrio termodinámico.

Los modos hidrodinámicos

En particular, las ecuaciones termodinámicas rigen la forma de relajación de un fluido hacia el equilibrio termodinámico global, en el cual la velocidad se anula y tanto la presión hidrostática como la temperatura se vuelven uniformes. Este proceso puede ser descrito por las ecuaciones hidrodinámicas lineales en torno al estado de equilibrio, las cuales pueden ser resueltas usando el principio de superposición. De acuerdo a esto, la solución general es una combinación lineal de las soluciones especiales, que son periódicas espacialmente con un número de onda \mathbf{k} que indica la dirección de tales modulaciones espaciales y su longitud de onda $2\pi/|\mathbf{k}|$:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}, t) &= \tilde{\rho}_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+st)} + \rho_0 \\ \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) &= \tilde{\mathbf{v}}_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+st)} \\ T(\mathbf{r}, t) &= \tilde{T}_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+st)} + T_0\end{aligned}\tag{1.22}$$

donde $s = s(k)$ es la relación de dispersión correspondiente a cada modo hidrodinámico¹⁰. Si $s(k)$ es un número complejo, las partes reales de $-s$ expresan las tasas de decaimiento de cada modo, mientras que las partes imaginarias dan las frecuencias de los modos. Como se puede apreciar en las ecs. (1.22), los modos hidrodinámicos básicos se atenúan exponencialmente.

Uno de los problemas de mayor interés para la física estadística de sistemas fuera de equilibrio es justificar la existencia de estos modos hidrodinámicos a partir de la dinámica microscópica hamiltoniana. Como hemos visto, las ecuaciones de Boltzmann se basan en una aproximación que es válida solamente para gases diluidos; en este sentido, la explicación de los modos hidrodinámicos queda limitada a este caso especial. Sin embargo, en la actualidad existe un gran interés por ir más allá de esta aproximación. Dado que los modos hidrodinámicos decaen exponencialmente, se conjetura que su construcción microscópica podría venir de la investigación de la asimetría temporal para sistemas fuera de equilibrio. En este problema se concentran muchos estudios tales como los teoremas de fluctuaciones que se estudian en esta tesis.

1.4. Resultados de sistemas fuera de equilibrio

1.4.1. El formalismo de Onsager

La teoría de Onsager generaliza las leyes fenomenológicas encontradas por Einstein en 1905 (en la difusión de partículas brownianas) y por Nyquist en 1928 (en el ruido térmico

¹⁰específicamente, el modo longitudinal (ondas de sonido); el modo transversal (shear) y el modo térmico.

de un resistor eléctrico) basándose en la simetría temporal de la dinámica microscópica y en la hipótesis de equilibrio local. Esta teoría de la termodinámica irreversible surgió de hecho como un tratamiento similar al que se usa para determinar los criterios de estabilidad del equilibrio, en donde la respuesta del sistema ante una desviación del equilibrio inducida se identifica con la relajación espontánea de sus fluctuaciones características hacia el equilibrio.

Consideremos un pequeño sistema –hablando estrictamente, llamémosle un *subsistema*– que forma parte de un gran sistema cerrado. Se supone que dicho sistema cerrado global es una colectividad microcanónica, cuya extensión es mucho mayor a la del sistema mismo. El subsistema ocupa un volumen o región fija del espacio, la cual está sujeta a flujos de energía, cargas eléctricas, o distintos tipos de partículas. Denotaremos mediante α a los valores instantáneos de un conjunto dado de cantidades extensivas, las cuales describen a este sistema de manera satisfactoria. El sistema se ha preparado en un estado fuera de equilibrio con su entorno. A continuación, se le deja evolucionar libremente hacia el equilibrio. Los cambios que puedan ocurrir en los parámetros intensivos del arreglo microcanónico – en equilibrio– que rodea al sistema se consideran despreciables. Suponemos además que la entropía del sistema, $S(\alpha)$, se puede desarrollar en una serie de Taylor alrededor de los valores en equilibrio como sigue:

$$S(\alpha) = S(\alpha|_0) + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right|_0 (\alpha - \alpha|_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha' \alpha''} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha' \partial \alpha''} \right|_0 (\alpha' - \alpha'|_0) (\alpha'' - \alpha''|_0) + \dots \quad (1.23)$$

donde $\cdot|_0$ indica evaluación en el valor de equilibrio de \cdot .

Dado que $S(\alpha|_0)$ es un máximo en equilibrio termodinámico, las primeras derivadas de la entropía que aparecen en los términos lineales de esta expansión deben anularse. De modo que, para un estado suficientemente cercano al equilibrio, es válida la aproximación¹¹

$$S(\alpha) - S(\alpha|_0) \cong \frac{1}{2} \sum_{\alpha' \alpha''} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha' \partial \alpha''} \right|_0 (\alpha' - \alpha'|_0) (\alpha'' - \alpha''|_0). \quad (1.24)$$

Onsager definió las fuerzas generalizadas o *afinidades* como los agentes que causan los flujos:

$$\frac{\partial [S(\alpha) - S(\alpha|_0)]}{\partial [\alpha - \alpha|_0]} \equiv F_{\alpha} = \sum_{\alpha'} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha \partial \alpha'} \right|_0 (\alpha' - \alpha'|_0) \quad (1.25)$$

De acuerdo a (1.25), todas las afinidades se anulan en equilibrio; además, el sentido de cada una de ellas es contrario al sentido del *desplazamiento del equilibrio* $\alpha - \alpha|_0$.

Si se estudia un estado fuera de equilibrio *estacionario* (ENE), es necesario que las afinidades (1.25) sean constantes. En este caso, los parámetros de la ec. (1.24) serán las cantidades transportadas α mismas, y no los desplazamientos. De modo que en vez de (1.25) escribiremos

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} S(\alpha) \equiv F_{\alpha} = \sum_{\alpha'} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha \partial \alpha'} \right|_0 d\alpha'. \quad (1.26)$$

¹¹La segunda ley nos dice que la matriz real de las segundas derivadas definida por la ec. (1.24) es negativa definida. Más adelante, las suposiciones de Onsager hacen que esta matriz sea además simétrica.

En esta ecuación, la afinidad F_α toma el lugar del parámetro intensivo que se asocia con la entropía, para el valor local de α .

De esta forma, el cambio de entropía del proceso es

$$dS = \sum_{\alpha} F_{\alpha} d\alpha. \quad (1.27)$$

Se supone que cada una de las cantidades transportadas se conserva y satisface, por tanto, una ecuación de continuidad

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\partial\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha} = 0, \quad (1.28)$$

donde \mathbf{J}_{α} es la corriente correspondiente¹².

Ahora, sabemos que la entropía no es, en general, una cantidad que se conserve; pero debe satisfacer también una ecuación de continuidad

$$\frac{dS(\alpha)}{dt} = \frac{\partial S(\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot \Phi_S \quad (1.29)$$

de donde el flujo total de entropía se compone de las contribuciones de cada uno de los flujos; esto se escribe

$$\Phi_S = \sum_{\alpha} F_{\alpha} \mathbf{J}_{\alpha}. \quad (1.30)$$

Se pueden ahora evaluar los dos términos del lado derecho de la ecuación (1.29). Para el primero, usamos (1.27) y (1.28) para obtener

$$\frac{\partial S(\alpha)}{\partial t} = \sum_{\alpha} F_{\alpha} \frac{\partial\alpha}{\partial t} = - \sum_{\alpha} F_{\alpha} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha}; \quad (1.31)$$

para la segunda usamos (1.30):

$$\nabla \cdot \Phi_S = \sum_{\alpha} (\nabla F_{\alpha} \cdot \mathbf{J}_{\alpha} + F_{\alpha} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha}). \quad (1.32)$$

La tasa de producción de entropía σ se define como $dS(\alpha)/dt$; al cancelar los términos $\nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha}$ de (1.31) y (1.32) tenemos

$$\sigma = \sum_{\alpha} \nabla F_{\alpha} \cdot \mathbf{J}_{\alpha}. \quad (1.33)$$

En esta ecuación, las afinidades son los gradientes de las cantidades α . Por su parte, los flujos \mathbf{J}_{α} son las correspondientes tasas de cambio de dichas cantidades: concentración de partículas, temperatura, presión.

El régimen de respuesta lineal

Una suposición básica en termodinámica irreversible consiste en que, cerca de equilibrio, las corrientes son proporcionales a la magnitud de las fuerzas o gradientes termodinámicos. Esto se expresa mediante

¹²Se la llamará propiamente el *flujo*, si α está dado como una densidad.

$$\mathbf{J}_\alpha = L_{\alpha\alpha'} \nabla F_{\alpha'} \quad (1.34)$$

donde $L_{\alpha\alpha'}$ son llamados los *coeficientes de transporte*, o *coeficientes cinéticos*. Estos coeficientes de origen fenomenológico son tomados como funciones de los parámetros intensivos del entorno –en equilibrio– del subsistema.

Para sistemas con reversibilidad temporal –microscópica–, la teoría de respuesta lineal implica que la matriz en (1.34) es simétrica, es decir

$$L_{\alpha\alpha'} = L_{\alpha'\alpha}. \quad (1.35)$$

Se dice que hay *reciprocidad* entre la corriente \mathbf{J}_α que es producida por un gradiente $\nabla F_{\alpha'}$ con la corriente de α' que es producida por el gradiente asociado a α .

Dado que la inversión temporal, $t \rightarrow -t$, invierte el signo de las velocidades, si existen fuerzas dependientes de la velocidad, del tipo $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, o de Coriolis, es necesario invertir la intensidad de campos magnético \mathbf{B} o las velocidades angulares en los términos de Coriolis, e. g., $L_{\alpha\alpha'}(\mathbf{B}) = L_{\alpha'\alpha}(-\mathbf{B})$.

El formalismo de Onsager *no da* en sí mismo las expresiones para calcular los coeficientes de transporte. En el régimen de respuesta lineal, los desarrollos más rigurosos de Green–Kubo en 1951 permitieron obtener expresiones para los coeficientes de transporte en términos de funciones de correlación de las fluctuaciones de equilibrio.

1.4.2. El teorema de fluctuación–disipación (TFD)

En termostática, las fluctuaciones son los fenómenos físicos que reflejan la actividad microscópica de las partículas que componen el sistema. Éstas son las herramientas *dinámicas* que se utilizan para describir tanto el comportamiento del sistema en equilibrio como la relajación del mismo hacia el equilibrio.

El *teorema de fluctuación–disipación* (TFD) de H. Callen y T. Welton (1951) [CaWe51] es un resultado de la física estadística de sistemas fuera de equilibrio que relaciona las funciones de respuesta, para un sistema dado, con las fluctuaciones de equilibrio. El TFD permite describir el comportamiento del sistema fuera de equilibrio (e.g., el proceso de disipación de calor) en términos de las fluctuaciones del estado de equilibrio térmico. Este resultado está basado en la suposición de que la respuesta del sistema (en equilibrio termodinámico) ante la acción de un campo de magnitud moderada es equivalente al tipo de relajación hacia el equilibrio tras una fluctuación espontánea. El teorema, que aplica tanto en mecánica cuántica como en mecánica clásica, fue formulado originalmente a nivel fenomenológico por Nyquist en 1928, para explicar el ruido observado en el potencial de un sistema electrostático [Nyq28]. El trabajo de Nyquist puede verse a su vez como una extensión de la relación de Einstein $D = Bk_B T$ que relaciona la constante de difusión D con la movilidad B ; ésta fue de hecho la primera relación que conectaba una cantidad que fluctúa con un término disipativo.

Sea \mathbf{x} una observable en un sistema dinámico con hamiltoniano $H_0(\mathbf{x})$. Cuando el sistema está sujeto a fluctuaciones térmicas, la observable \mathbf{x} varía alrededor de su valor medio $\langle \mathbf{x} \rangle_0$. Supongamos además que un campo externo escalar f altera al hamiltoniano $H(\mathbf{x}) = H_0(\mathbf{x}) + f(\mathbf{x})$.

Cuando el campo $f = f(t)$, la respuesta (o fluctuación) a primer orden está caracterizada por

$$\langle \mathbf{x}(t) \rangle = \langle \mathbf{x} \rangle_0 + \int_{-\infty}^t f(\tau) \chi(t - \tau) d\tau, \quad (1.36)$$

donde $\chi(t)$ define la respuesta del sistema ante el campo externo (la susceptibilidad), y se supone que la perturbación aparece adiabáticamente en $\tau = -\infty$.

El espectro de fluctuaciones $S_{\mathbf{x}}(\omega)$ describe cómo se distribuye la energía en el sistema mientras éste responde a la perturbación. Para un sistema con respuesta lineal, ante perturbaciones moderadas, esta respuesta se identifica con el análisis espectral de las fluctuaciones del sistema en equilibrio. El espectro $S_{\mathbf{x}}(\omega)$ está relacionado con la parte imaginaria de $\tilde{\chi}(\omega)$, la transformada de Fourier de la susceptibilidad $\chi(t)$:

$$S_{\mathbf{x}}(\omega) = \frac{2\pi T}{\omega} \text{Im} [\tilde{\chi}(\omega)]. \quad (1.37)$$

El término izquierdo de esta ecuación describe las fluctuaciones del sistema, mientras que el término derecho está ligado a la disipación de energía del sistema cuando $f(t) = f_0 \sin(\omega t)$. El TFD es la justificación fundamental que permite usar modelos moleculares para describir las propiedades de un cuerpo fuera de equilibrio en el régimen de respuesta lineal. Dichos modelos moleculares se basan en la construcción de las funciones de correlación *de equilibrio* del sistema para predecir la respuesta *fuera de equilibrio* de éste.

Tanto los formalismos de Onsager y de Green-Kubo como el TFD se basan en suposiciones básicas sobre la naturaleza de las fluctuaciones en el sistema fuera de equilibrio. Mediante estos formalismos es posible describir rigurosamente las fluctuaciones de los sistemas cuando están *ligeramente* fuera del equilibrio. Pero recordemos que dichas relaciones no son válidas para sistemas que están arbitrariamente lejos del equilibrio.

1.5. El trabajo de Bochoy y Kuzovlev

En 1981 G.N. Bochoy y Yu. E. Kuzovlev presentaron un estudio sobre las fluctuaciones térmicas en sistemas clásicos o cuánticos arbitrariamente fuera de equilibrio [BoKu81]. En este estudio se generalizan el TFD de Callen–Welton y las relaciones de Onsager más allá de la respuesta lineal. Hasta entonces, los avances en este campo habían sido a nivel fenomenológico, en los estudios sobre las estructuras disipativas de Prigogine, Nicolis, Glansdorff, etc. [Gla71]. Tales estructuras disipativas pueden verse de hecho como fluctuaciones (macroscópicas) enormes. En el plan propuesto por Bochoy–Kuzovlev, el tratamiento de la física estadística para el sistema fuera de equilibrio consiste en incluir explícitamente las fluctuaciones del sistema en la teoría. Los autores suponen que el sistema fue termalizado inicialmente con un baño térmico y dividen las trayectorias macroscópicas del sistema en pares, los cuales están relacionados entre sí mediante la inversión temporal $t \rightarrow -t$, y definen una observable macroscópica Q_t genérica. Usando una distribución de Gibbs cuyas variables son las fluctuaciones, calculan el promedio del funcional que tiene la forma $\exp(\int Q_t dt)$. Este funcional se relaciona, dada la reversibilidad de la mecánica microscópica, con el promedio sobre las trayectorias inversas. La relación obtenida por Bochoy-Kuzovlev es llamada TFD generalizado para estados arbitrariamente fuera de equilibrio. Esta relación es probada

en distintos casos, incluyendo un sistema cerrado y aislado, así como un sistema abierto en estado estacionario. En uno de los primeros casos ejemplificados en [BoKu81], esta relación se expresa en términos de la probabilidad de observar una corriente $I(t)$ de la siguiente manera:

$$P[I(t)X(t)] \exp\left[-\beta \int X(t)I(t)dt\right] = P[\epsilon I(-t)X(-t)], \quad (1.38)$$

donde la constante $\epsilon = \pm 1$ bajo la inversión temporal, β es la temperatura inversa del baño térmico y $X(t)$ es tal que el producto $X(t)I(t)$ da el cambio de energía del sistema por unidad de tiempo. A partir de esta ecuación se observa que la razón entre las probabilidades de una realización y su inversa temporal es de la forma $\exp(-\beta E)$, donde E es el cambio (total) de energía. Por tanto, las trayectorias con $E > 0$ resultan exponencialmente más probables.

Entre las consecuencias generales de los resultados de Bochoy–Kuzovlev, se tiene la relación

$$\langle \exp(-\beta E) \rangle = 1 \Rightarrow \langle E \rangle \geq 0. \quad (1.39)$$

Los autores llaman a (1.39) la variante *dinámica* de su resultado, pues expresa el hecho de que la energía de un sistema fuera de equilibrio es mayor que la del sistema en equilibrio (en otras palabras, que un sistema en equilibrio no puede realizar, en promedio, ningún trabajo mecánico sobre otro medio). En la llamada variante *térmica*, los autores muestran que la entropía macroscópica aumenta monótonamente

$$\langle \exp(-\Delta S) \rangle = 1 \Rightarrow \langle \Delta S \rangle \geq 0, \quad (1.40)$$

en donde se deduce la segunda ley de termodinámica.

De acuerdo con las conclusiones de Bochoy y Kuzovlev en [BoKu81], este formalismo resultaría ser importante para el análisis sistemas termodinámicos en general, y en particular para los sistemas markovianos. Como puede observarse, las relaciones (1.39) y (1.40) son la base de todas las relaciones de Jarzynski [Jar97] y del conocido teorema de trabajo–energía de Crooks [Cro98]. Por otra parte, la ecuación (1.38) tiene la forma de los teoremas de fluctuaciones TF que se obtuvieron en simulaciones moleculares hace aproximadamente una década, a partir de la dinámica reversible para las trayectorias *microscópicas* del sistema, y que presentamos en la siguiente sección.

1.6. Los teoremas de fluctuaciones (TF)

De acuerdo con lo que se ha expuesto en la sección 1.3, sabemos que la termodinámica irreversible describe el comportamiento temporal típico de las observables macroscópicas del sistema. Como el número de grados de libertad en un sistema termodinámico es enorme, con $N \gg 1$, los volúmenes de espacio fase de los estados típicos son también enormes, comparados con los volúmenes que corresponden a desviaciones respecto al promedio (i.e., las fluctuaciones). En este sentido las leyes de la termodinámica irreversible se cumplen de acuerdo con la ley de grandes números aplicada a las condiciones iniciales, dado que la varianza alrededor del promedio se debe ir a cero cuando $N \rightarrow \infty$. La simetría temporal de la dinámica microscópica no contradice en sí a las leyes fenomenológicas de transporte. No

obstante, sabemos que si el sistema es pequeño, las fluctuaciones son relativamente grandes, del mismo orden que los promedios. Así pues, (ver el apéndice C), para entender el surgimiento de la irreversibilidad en los procesos de transporte desde una descripción completa, el ingrediente faltante es una versión de la segunda ley en términos de variables microscópicas, i. e., un tratamiento a nivel de las fluctuaciones.

El estudio de las desviaciones grandes de la producción de entropía respecto a su valor promedio en sistemas fuera de equilibrio dio lugar a un conjunto de resultados conocidos como *teoremas de fluctuaciones* (TF). Estos teoremas permiten extender el estudio de los procesos de transporte al nivel microscópico y/o mesoscópico, aún en casos en que los sistemas están arbitrariamente lejos del equilibrio. Cerca de equilibrio, se ha demostrado que a partir del TF se pueden deducir tanto el TFD de Callen–Welton como las relaciones de Onsager [Gal96a, EvaSe96]. Estos teoremas son, por tanto, herramientas analíticas poderosas para llevar a cabo una descripción cuantitativa completa de muchos fenómenos fuera de equilibrio.

Actualmente, lo que se conoce como el TF se refiere en realidad a un conjunto de resultados (para sistemas fuera de equilibrio) que comparten una estructura matemática similar y que se derivan de la reversibilidad de la dinámica subyacente en el sistema. El TF establece una relación concreta entre las fluctuaciones de un proceso fuera de equilibrio y el término *fuerza* responsable del rompimiento de simetría temporal a nivel macroscópico [Mae03]. El TF es una simetría que cumple la distribución de probabilidad de las fluctuaciones. Como se mencionó en el capítulo anterior, este resultado fue obtenido originalmente en las dinámicas moleculares de flujos *disipativos* (con termostatos) usando la reversibilidad temporal del sistema a nivel microscópico. Genéricamente, hay dos tipos de teoremas de fluctuaciones:

- El teorema de fluctuaciones transitorio (TFT) o exacto, el cual es válido para tiempos finitos, que fue obtenido por Evans-Searles en 1994 para un fluido con termostato [EvSe94]:

Sea Q_τ el promedio sobre el tiempo τ de una observable llamada *disipativa*, la cual es antisimétrica en el tiempo. Esta observable es función de las variables del espacio fase del sistema, cuya dinámica es reversible. La probabilidad de que esta observable tome un valor s dado, denotada por $P_\tau(Q_\tau = s)$, se relaciona vía una inversión (o reversa) temporal con la probabilidad de que la observable tome el valor opuesto $-s$, mediante

$$\ln \frac{P_\tau(Q_\tau = s)}{P_\tau(Q_\tau = -s)} = s\tau. \quad (1.41)$$

La función del termostato (de ahí el nombre de variable *disipativa*) es mantener fija la energía o la temperatura del sistema para permitir que éste se relaje hacia un estado estacionario fuera de equilibrio. En las simulaciones, esto se logra introduciendo un término de fricción en las ecuaciones de movimiento de las partículas, por lo cual, aunque el sistema es reversible, no se conserva la medida de Liouville.

La igualdad (1.41) se puede interpretar como una versión de la segunda ley en la escala de tiempo τ de las fluctuaciones, aplicada a los periodos transitorios de respuesta de un sistema dinámico fuera de equilibrio. En este caso una disipación *negativa* (donde se convierte calor en trabajo) es posible; no obstante, la probabilidad de que ocurra este evento, comparada con el proceso opuesto (el caso común de la termodinámica) disminuye exponencialmente.

- El teorema de fluctuaciones estacionario (TFE), que fue observado por Evans–Cohen [EvaC93] y fue demostrado por Gallavotti–Cohen en [GalC95] para un flujo estacionario disipativo con termostatos. La demostración rigurosa del TFE requiere de la llamada *hipótesis caótica* [CohR98, Gal96b], con la cual el sistema dinámico en el estado estacionario admite una descripción adecuada mediante de una medida de probabilidad invariante¹³.

Se considera una trayectoria en el espacio fase del sistema dinámico, la cual es trazada durante un experimento de larga duración \mathcal{T} . Dado que el sistema no conserva la medida de Liouville, se define la *contracción del espacio fase* como menos la divergencia de las ecuaciones de movimiento: $\tilde{\lambda} = -\nabla(\dot{q}, \dot{p})$. Sea σ el promedio de $\tilde{\lambda}$ en el sistema al tiempo $\tau \ll \mathcal{T}$. El promedio de la contracción de espacio fase sobre la trayectoria completa, se denota por $\sigma_+ > 0$. Se define la variable adimensional $p \equiv \sigma/\sigma_+$. Usando la propiedad caótica Anosov del espacio fase, se puede usar una medida SRB¹⁴ [SinG77, Rue99] para calcular la probabilidad $\pi_\tau(p)$, para la cual se tiene:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{\pi_\tau(+p)}{\pi_\tau(-p)} = \sigma_+ p, \quad |p| \leq p^*, \quad (1.42)$$

donde p^* se define mediante $\lim_{p \rightarrow \pm p^*} \frac{1}{\tau} \ln \pi_\tau(p) = -\infty$. La distribución $\pi_\tau(p)$ depende fuertemente de τ : a medida que aumenta el tiempo de medida, se vuelve exponencialmente menos probable observar *violaciones de la segunda ley* ($p < 0$).

La existencia de un TFT en el estado estacionario implica la forma asintótica del TFE. Ahora, si bien el TFE fue demostrado usando la hipótesis caótica por Gallavotti–Cohen, ellos anotaron desde 1995 que era de esperarse que el TF se cumpliera en una clase mucho más extensa de sistemas fuera de equilibrio –una clase mayor que aquellas para las cuales dicha hipótesis es en efecto plausible. Mediante la hipótesis caótica, los autores intentaron hacer una analogía con el papel que juega el teorema ergódico en sistemas en equilibrio, donde éste permite usar indistintamente los promedios temporales y los promedios obtenidos de un ensemble de realizaciones.¹⁵

Tras la formulación de los teoremas de fluctuaciones (1.41) y (1.42), siguió una gran cantidad de trabajo de investigación, abordando otras situaciones, casos más generales de sistemas fuera de equilibrio. Entre las extensiones más notables están los trabajos de J. Kurchan, para un sistema forzado, con dinámica de Langevin [Kur98]; de Spohn–Lebowitz, quienes demostraron el TF para el funcional de probabilidad de grandes desviaciones de las fluctuaciones para procesos generales con dinámica aleatoria [LebS99]; de C. Maes, quien derivó esta simetría para sistemas dinámicos cuyas trayectorias en el espacio fase tienen una distribución de Gibbs [Mae99].

¹³Esta hipótesis nos dice que en el espacio fase de cierto fluido fuera de equilibrio se puede suponer una propiedad de ergodicidad llamada *Anosov*, con lo cual se puede definir una medida de probabilidad particular, la cual permite calcular los promedios de las observables del espacio fase.

¹⁴Sinai, Ruelle, Bowen.

¹⁵A pesar de que, en realidad, muy pocas veces es posible probar rigurosamente la ergodicidad de los sistemas reales.

A partir de estos trabajos han seguido muchas pruebas y extensiones del TF en muchos casos de sistemas no hamiltonianos con termostatos [SeaE05, EvaM05], procesos estocásticos [RonT00] o termodinámicos [Cue06]. Podemos afirmar que estas relaciones tienen un gran interés teórico por varias razones:

- Para los sistemas fuera de equilibrio, el TF y otros resultados relacionados como la relación de Jarzynski y el teorema de trabajo de Crooks se encuentran entre las pocas relaciones que son válidas de modo general, aún en sistemas muy lejos del equilibrio [CroJ07, EvSe99].
- Las generalizaciones del TF reproducen adecuadamente la teoría de respuesta lineal cerca de equilibrio; tanto las relaciones de Green–Kubo como las relaciones de reciprocidad de Onsager.
- En el contexto de la irreversibilidad, el TF (para la producción de entropía) nos demuestra, por una parte, que la segunda ley de la termodinámica no tiene un carácter absoluto, pues es válida sólo en el contexto de sistemas grandes o con largos tiempos de promediación; queda establecido además que el comportamiento no típico tiene un decaimiento exponencial. En este sentido, el TF complementa la segunda ley en la escala de las fluctuaciones¹⁶.

1.6.1. Algunas verificaciones experimentales del TF

No fue sino hasta cinco años después de las primeras observaciones numéricas y de la presentación de las pruebas matemáticas del TF cuando aparecieron los primeros experimentos donde el TF fue verificado. Esto fue hecho en primera instancia por Ciliberto–Laroche en flujos turbulentos en 1998 [CilL98]. Un nuevo grupo de experimentos apareció cuatro años más tarde [CilG04], y con ello comenzó un periodo más vivo de pruebas experimentales.

Actualmente, la verificación experimental del TF es uno de los temas principales de varios grupos de investigadores. Entre los más importantes podemos mencionar los grupos de

- **Flujos turbulentos.** Ciliberto y su grupo estudian corrientes de calor en un flujo turbulento abierto o cerrado [CilG04]. Toman un túnel de viento donde se inyecta aire y se coloca una placa delgada en el flujo turbulento. En dicha configuración se encuentra que la distribución de probabilidad de la fuerza sobre esta placa satisface el TF a medida que el tiempo de medida aumenta.
- **Trampas ópticas.** Wang y su grupo miden el trabajo realizado por una partícula de latex que se encuentra confinada en un potencial armónico (mediante una trampa óptica) y es arrastrada en un fluido, ya sea al mover el potencial que la confina a una velocidad constante, o bien cambiando el ancho de la trampa óptica [CaRW04]. En ambos casos, prácticamente todo el trabajo W_τ que se realiza sobre la partícula se disipa en forma de calor Q_τ en su medio ambiente, y una pequeña parte queda almacenado como energía potencial. En estos experimentos fue posible probar el TFT

¹⁶Sin embargo, el TF no nos libera de la necesidad de interpretar adecuadamente conceptos como la entropía o la temperatura de sistemas pequeños, aún en equilibrio.

para la distribución de W_τ . Curiosamente, en estos experimentos los autores dicen estar midiendo la producción de entropía y no el trabajo realizado sobre la partícula, pero el análisis posterior de estos experimentos corroboró que la cantidad que realmente se había medido era el trabajo W_τ [CovZ03b].

- **Circuitos eléctricos.** En estos experimentos Garnier–Ciliberto estudian el trabajo total y la disipación en un circuito eléctrico RC simple [GarC04]. Los experimentos aparecieron un poco después de la publicación de los trabajos sobre el TF extendido de Cohen–van Zon [CoVZ03a]. Específicamente, Garnier–Ciliberto estudiaron las fluctuaciones de la energía que alimenta a un circuito eléctrico RC en paralelo, y que es disipada por éste. Las fluctuaciones térmicas causan un desplazamiento de cargas que pueden ser identificadas en las mediciones de voltaje en el circuito. Las observables de interés en el experimento son el trabajo total realizado sobre el sistema W_τ (equivalente a la energía total entregada) y el calor disipado por el resistor Q_τ . Por una parte, el TFT se verifica para la distribución de W_τ , mientras que el TF extendido se verifica para la distribución de calor Q_τ , tal y como había sido predicho en [CoVZ03a].
- **Sistemas de dos estados.** En estructuras de diamante con un solo defecto se estudian las excitaciones inducidas por rayos láser de dos distintas frecuencias. Esto crea dos tipos de transiciones, a partir de cuya observación se puede evaluar el trabajo W_τ realizado sobre el sistema, mientras que el decaimiento al estado base de la estructura es interpretado como el calor disipado. En este experimento se verifica que el trabajo cumple con el TF en su forma integral. Los experimentos de este grupo han sido los primeros presentados donde la distribución de la variable fluctuante es fuertemente no gaussiana [ScSp05].
- **Celdas turbulentas de Rayleigh–Bénard.** En este experimento se miden simultáneamente la velocidad y la temperatura locales en el flujo térmico convectivo que se observa a través de una celda de agua, la cual está sujeta a un gradiente de temperatura en sus extremos. A partir de estas mediciones, se calcula el flujo de calor convectivo, para el cual se cumple el TFE [Sha05].
- **Trampas anarmónicas.** El grupo de Stuttgart que estudia los sistemas de dos estados [ScSp05] ha estudiado también la distribución de trabajo realizado sobre una partícula atrapada en un potencial anarmónico mientras es arrastrada en un flujo. Las trampas ópticas se manipulan mediante láseres. En este caso, se verifica el TF para la distribución del trabajo W_τ [Bil06].

Capítulo 2

El gas de Lorentz con rotores (GLR)

2.1. Los modelos de transporte

Como hemos mencionado, uno de los problemas importantes de la física teórica es explicar, basándose en los procesos más fundamentales¹ a nivel microscópico, el origen de las leyes macroscópicas de la teoría de transporte.

Para establecer esta conexión, y modelar los procesos de transporte entre distintos niveles de descripción, la estrategia habitual es tomar modelos a nivel microscópico, donde sea posible reproducir –analíticamente y/o mediante simulaciones numéricas– las propiedades de transporte que nos interesen de un sistema dado.

En este sentido, un modelo mecánico básico de transporte difusivo es el conocido gas de Lorentz [Lor05], que consiste de un arreglo de dispersores circulares, por donde se difunde un gas de partículas puntuales e invisibles entre sí. La relevancia de este sistema para la física estadística ha sido anotada en repetidas ocasiones por autoridades en la materia como J. Lebowitz, dado que a pesar de su dinámica reversible es posible reproducir en experimentos numéricos la difusión de masa, y calcular el correspondiente coeficiente de transporte [Leb93a]. Estudios matemáticos más rigurosos han mostrado que el sistema es ergódico, incluso cuando el sistema es puesto bajo la acción de campos externos moderados [CheE93]. En efecto, si se coloca al gas de Lorentz entre sendos baños de partículas, que en general pueden tener distintas densidades medias, se cumple la ley de Fick. En el gas de Lorentz el transporte de masa se puede incluso obtener cuando el sistema se mantiene a energía constante, mediante termostatos [LloN95]. Sin embargo, describir la conducción de calor en este sistema presenta mayores complicaciones [AlA99], pues en general la energía de las partículas no se modifica como resultado de la dinámica.

Los sistemas con termostatos constituyen una familia de simulaciones que se han venido usando en las últimas décadas (ver, por ejemplo [McgE86]). Sin embargo, estos sistemas no corresponden al nivel más fundamental de descripción, que corresponde al formalismo hamiltoniano.

Entre los modelos mecánicos hamiltonianos simples se cuenta con las cadenas anarmónicas de osciladores acoplados [LeP197] (los cuales tienen la ventaja de ser analíticos) y los

¹La Mecánica Clásica y Cuántica, Electromagnetismo.

modelos conocidos como *ding-a-ling* y *ding-dong* [CasF84], [ProR92]. Sin embargo, en estos modelos el transporte de energía no es difusivo, ni las corrientes escalan con la magnitud de los gradientes como se esperaría en un sistema *normal*. Además, aunque hay casos donde se ha hallado transporte difusivo de energía, en dichos sistemas no se puede hablar propiamente de una temperatura local. Ahora, conocemos la importancia de la propiedad de Equilibrio Térmico Local (ETL) en la hidrodinámica y en termodinámica irreversible. Aunque el sistema no está en equilibrio globalmente, es posible definir las variables intensivas de la termodinámica localmente, en cada punto del sistema, y éstas están relacionadas entre sí de la manera habitual, como en termostática. Así pues, para poder avanzar en la comprensión del transporte térmico y difusivo, aún en sistemas cuya dinámica microscópica es reversible, fue necesario buscar un modelo mecánico –microscópico– sencillo, que tuviera las propiedades que hemos mencionado.

En este capítulo se presentan algunos resultados que hemos reproducido de [LarL03], donde se presentó el Gas de Lorentz con Rotores (GLR)² originalmente. El GLR es un modelo microscópico cuyas propiedades de equilibrio son triviales y que cumple con la hipótesis de ETL cerca de equilibrio. Los detalles de este modelo que se describen aquí corresponden al tipo de simulaciones moleculares que usaremos más adelante, en el capítulo 4, con el propósito de verificar numéricamente del TFE para los flujos acoplados de masa y energía, que se derivará en el la sección 3.2 del capítulo siguiente.

2.2. Un modelo mecánico termodifusivo

2.2.1. Descripción

El gas de Lorentz con rotores GLR fue presentado por Mejía *et al.* en [LarL03] con el fin de estudiar las propiedades de transporte de masa y de calor en un canal cuasi-unidimensional situado entre dos baños termodinámicos, con temperaturas $T_{i=1,2}$ y potenciales químicos $\mu_{i=1,2}$, como el que se muestra en la fig. 2.1. Este modelo cumple con la hipótesis de ETL en el estado estacionario fuera de equilibrio (ENE).

El canal de longitud L es recorrido por el gas de partículas puntuales, de masa m , que provienen de los baños termodinámicos y no interaccionan entre sí. Al igual que en el gas de Lorentz normal, las partículas son desviadas al chocar con la superficie convexa de los discos dispersores, los cuales se encuentran fijos dentro del canal en un arreglo tal que los centros de los M discos de radio R forman una red triangular. La distancia entre centros para dos discos contiguos es $4R/\sqrt{3}$; este valor corresponde al valor crítico de una red de *horizonte finito*: en ella es imposible que una partícula atraviese una longitud $l \simeq 2R$ sin colisionar, al menos una vez, con algún disco. En la coordenada vertical, rige una condición periódica. Los procesos de transporte ocurren en la coordenada x , a lo largo del canal; la energía y/o partículas que recorren el canal entran y salen de éste únicamente a través de las paredes que limitan con los baños.

La virtud que caracteriza al modelo GLR es que los discos dispersores pueden girar libremente, con velocidad angular ω alrededor de su eje. Este mecanismo permite el intercambio de energía cuando las partículas colisionan con los discos. Las partículas no sólo se desvían

²O bien SLG, por sus siglas en inglés: Spinning Lorentz Gas.

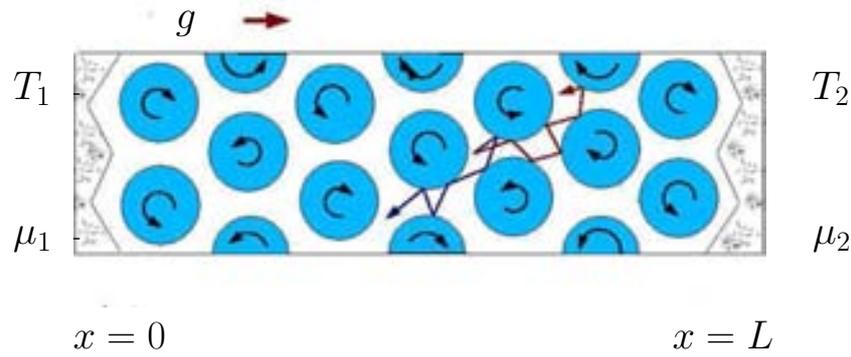


Figura 2.1: Esquema del gas de Lorentz con discos rotantes (GLR). Las N partículas puntuales de masa m viajan dentro de un canal abierto de longitud L , donde se sitúa un arreglo de M discos dispersores de radio R que pueden rotar libremente, mientras sus centros permanecen fijos en una red triangular. Los discos giratorios y las partículas del GLR evolucionan libremente bajo la dinámica hamiltoniana, a excepción de los choques elásticos y conservativos entre ellas, donde intercambian energía cinética entre sí. El sistema está colocado entre dos baños termodinámicos con temperaturas $T_{i=1,2}$ y potenciales químicos $\mu_{i=1,2}$. Cuando estos parámetros difieren (o bien cuando se aplica un campo externo g) el GLR alcanza un estado estacionario fuera de equilibrio, en el cual se verifica la hipótesis de equilibrio térmico local para el transporte acoplado de masa y energía.

al chocar, cambiando su dirección, sino que también cambian la magnitud de su velocidad mientras viajan. Como veremos más adelante, este mecanismo de interacción disco-partícula da al GLR sus propiedades *termalizantes*: 1) si las condiciones en los baños son homogéneas, el sistema evolucionará hacia el equilibrio termodinámico a partir de un estado inicial cualquiera; 2) fuera de equilibrio, el sistema evoluciona hacia un ENE que satisface la hipótesis de equilibrio térmico local.

2.2.2. Las reglas de colisiones

Las colisiones disco-partícula son transformaciones canónicas de las velocidades, deterministas y reversibles en el tiempo, las cuales se describen a continuación. Dada la velocidad \mathbf{v} de la partícula que va a chocar, se toman sus componentes tangencial v_{\parallel} y perpendicular v_{\perp} , respecto a la superficie del disco, en el punto de contacto. Sea ω la velocidad angular del disco y R su radio. Las velocidades antes del choque se denotan sin primas; después de la colisión, son denotadas con primas. Estas velocidades están relacionadas mediante

$$\begin{aligned} v'_{\perp} &= -v_{\perp}, & v'_{\parallel} &= v_{\parallel} - \frac{2\eta}{1+\eta} (v_{\parallel} - R\omega), \\ R\omega' &= R\omega + \frac{2}{1+\eta} (v_{\parallel} - R\omega). \end{aligned} \quad (2.1)$$

El parámetro η determina el grado de transferencia de energía entre las partículas y los discos; esta cantidad adimensional está dada por

$$\eta = \frac{\Theta}{mR^2}, \quad (2.2)$$

donde Θ es el momento de inercia del disco, y m la masa de la partícula. El límite $\eta \rightarrow 0$ corresponde al gas de Lorentz normal, en el cual la energía de cada partícula no cambia en los choques. Cuando $\eta \rightarrow \infty$ ($\Theta \gg mR^2$), la energía de los rotores no se ve afectada por las partículas dispersadas, y la velocidad angular ω permanece constante. En estos límites el sistema no alcanza equilibrio termodinámico. El caso $\eta = 1$ es el valor de óptimo intercambio de energía [LarL03]. Este valor será usado en todas las simulaciones numéricas que presentaremos.

Ahora bien, como se observa en la figura 2.1, hay dos discos en cada columna (compuesta por dos celdas). Esto se debe a que se ha querido evitar colisiones sucesivas de una partícula con el mismo disco: con un solo disco por columna, no es claro que el sistema pase todas las pruebas de ergodicidad, para valores arbitrarios de η . Además, en [LarL03] se observó que, con un solo disco por columna, aparecen estructuras regulares en el espacio fase de una partícula.

A pesar de que nuestro modelo es, estrictamente hablando, un sistema interactuante, es un gas ideal. Es decir, sus propiedades de equilibrio coinciden con las de un gas ideal bidimensional más un conjunto de rotores, interactuantes entre sí. Un gas ideal interactuante es simplemente un sistema con interacciones cuya descripción termodinámica coincide con la de un gas ideal.

Para observar este hecho, observemos que la energía del sistema consiste en la suma de términos de energía cinética pura:

$$H_{GLR} = m \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{v}_i^2}{2} + \Theta \sum_{i=1}^M \frac{\omega_i^2}{2}. \quad (2.3)$$

Ahora bien, si las partículas en el gas se mueven bajo la acción de un campo externo g , tenemos

$$H_{GLR,g} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{m\mathbf{v}_i^2}{2} + mgx_i \right) + \Theta \sum_{i=1}^M \frac{\omega_i^2}{2}, \quad (2.4)$$

con lo cual la evolución libre del gas sigue simplemente las ecuaciones $\dot{q}_i = v_i; \dot{p}_i = -m_i g$.

2.2.3. Los baños termodinámicos

Para simular los baños termodinámicos³ en nuestro sistema, se usa un modelo estocástico de condiciones a la frontera. En la fig. 2.1 los baños termodinámicos están situados a cada extremo del canal que contiene al arreglo discos. Los baños son simplemente gases ideales, con temperatura nominal T y densidad media ρ . Cuando estos valores nominales se hacen diferir, el sistema evolucionará hacia un ENE, con transporte de calor (ensemble canónico) o transporte acoplado de masa y calor (ensemble gran canónico), según sea el caso.

En el ensemble canónico⁴, para simular el transporte de calor, las partículas del gas interactúan con los baños cambiando sus velocidades cada vez que tocan una de las paredes (paredes fijas, diatérmicas), pero no salen del canal. Cuando una partícula con velocidad \mathbf{v} choca con una pared, es reflejada con una nueva velocidad \mathbf{v}' . Las componentes tangencial

³específicamente, éstos son baños térmicos y de partículas.

⁴Haciendo referencia al tipo de equilibrio que existe en los baños

v_t y normal v_n a la pared de esta velocidad, en el punto de contacto, son determinadas a partir de las distribuciones

$$\begin{aligned} P_n(v_n) &= \frac{m}{T} |v_n| \exp(-mv_n^2/2T), \\ P_t(v_t) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \exp(-mv_t^2/2T); \end{aligned} \quad (2.5)$$

las cuales quedan totalmente determinadas una vez que se ha fijado la temperatura nominal del baño térmico, T . Como puede observarse, la distribución de velocidades normales $P_n(v_n)$ se hace cero si velocidad de la partícula que se va a emitir no tiene una componente normal a la pared que separa al sistema del baños. Con esto se garantiza que la partícula efectivamente *cruza* la frontera entre el sistema y los baños de acuerdo a un proceso de efusión.

En el ensemble gran canónico, cuando el sistema está abierto, se observa el efecto de *termodifusión*. Específicamente, la termodifusión consiste en que un gradiente de temperatura induce transporte de masa; a la vez, debido a las relaciones de simetría de Onsager, un gradiente de densidad induce transporte de energía (ver la ec. (2.14) más abajo).

Así pues, en el caso del sistema abierto, cada baño emite partículas hacia el sistema a una tasa γ fija⁵, la cual está determinada por la temperatura T y densidad media ρ :

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \rho T^{1/2}. \quad (2.6)$$

A cada partícula que entra en el canal se le asigna una velocidad inicial, la cual se toma de las distribuciones (2.5).

Dado que cada baño es un gas ideal, conociendo la tasa de emisión de partículas γ se conoce también su potencial químico

$$\mu = T \ln \left(\frac{\lambda_0 \gamma}{T^{3/2}} \right), \quad (2.7)$$

donde λ_0 es una constante.⁶

Las ecuaciones (2.5), (2.6) y (2.7) definen completamente el algoritmo para la emisión de las partículas, desde los baños termodinámicos, que usamos en nuestras simulaciones numéricas.

2.2.4. Perfiles termodinámicos

En [LarL03] se verificó también que, en efecto, tanto en el caso de (2.3) como en (2.4) el GLR evoluciona hacia un estado de equilibrio termodinámico. Esto es, las distribuciones de velocidades de las partículas en el gas son, en todas partes, maxwellianas, caracterizadas con el mismo parámetro, i. e., con la misma temperatura. Esta temperatura, es también el parámetro que caracteriza la distribución de velocidades angulares de los discos. Lo anterior

⁵si los baños se consideran homogéneos, la tasa γ tiene unidades de número de partículas por unidad de tiempo

⁶Observemos que de las ecs. (2.6) y (2.7) se deriva la identidad $\mu = T \ln(\rho/T)$, para un gas ideal.

se ha comprobado en las simulaciones de equilibrio para el ensemble microcanónico, canónico y gran-canónico.

Los perfiles de densidad $\rho(x)$ y temperatura $T(x)$ se calculan como promedios temporales de las cantidades microscópicas como se describe a continuación. Para llevar a cabo las medidas de energía y densidad de partículas el canal en la fig. 2.1 se divide en \mathcal{S} “franjas” de longitud $\Delta x = L/\mathcal{S}$ (donde L es la longitud del canal), y los promedios se toman durante un tiempo de simulación \mathcal{T} en cada realización.

Para el promedio de partículas, $n(x)$, se usa

$$n(x) dx = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i(t)) dt dx \quad (2.8)$$

para obtener

$$\rho(x) = \int_{\Delta x} n(x) dx. \quad (2.9)$$

Usamos la energía cinética, $K_i(t) \equiv p_i^2(t)/2m$, ($m = 1$) para promediar

$$\varepsilon(x) dx = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} \sum_{i=1}^N K_i(t) \delta(x - x_i(t)) dt dx, \quad (2.10)$$

de modo que el perfil de energía es

$$E(x) = \int_{\Delta x} \varepsilon(x) dx. \quad (2.11)$$

El perfil de temperatura se calcula con

$$T(x) = E(x) / \rho(x), \quad (2.12)$$

mientras que para el perfil de potencial químico se usa la relación

$$\frac{\mu}{T}(x) \simeq \ln \left[\frac{\rho}{T}(x) \right]. \quad (2.13)$$

2.2.5. Las dinámicas moleculares

En esta sección se presentan los perfiles termodinámicos y las distribuciones de energía medidas en las simulaciones típicas del GLR en ENE, mismas en las que verificaremos el TFE para corrientes más adelante. Primero se presentan tanto los perfiles de temperatura como de potencial químico, los cuales son en ambos casos lineales, para las magnitudes de gradientes que hemos usado entre los baños. A continuación, se muestra que el sistema cumple con la hipótesis de equilibrio térmico local.

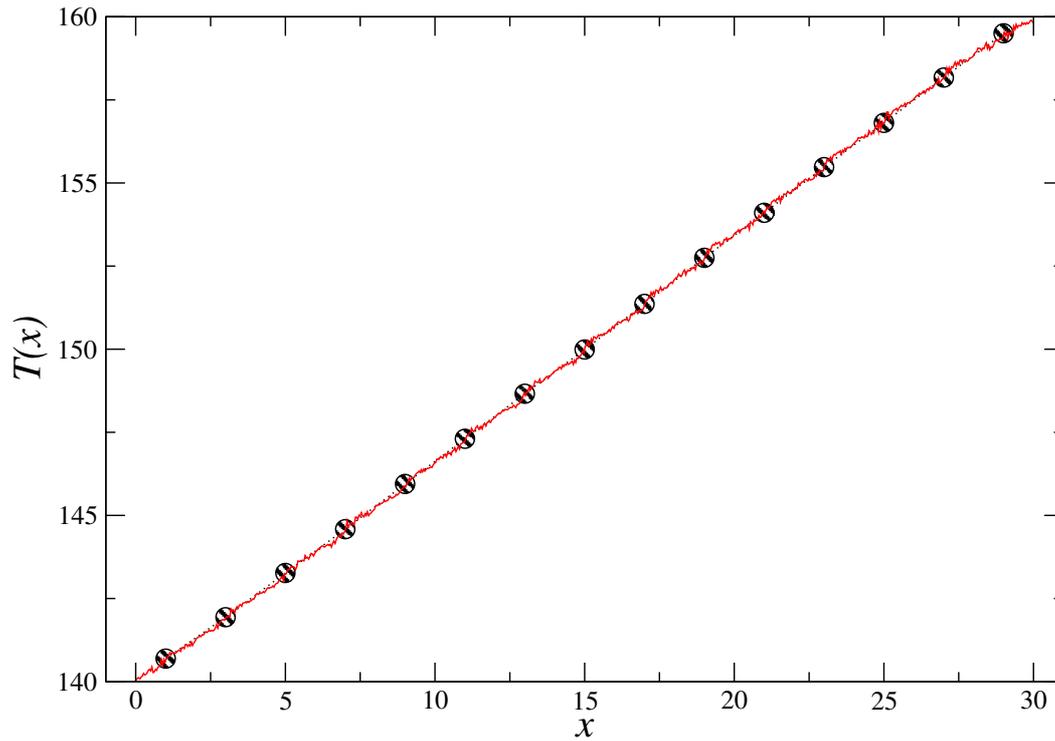


Figura 2.2: Perfil de temperatura medido en la simulación numérica del canal GLR en el estado estacionario, con $N = 30$ partículas en el ensemble canónico. Las temperaturas nominales de los baños son $T_1 = 140$ y $T_2 = 160$. La línea continua indica la temperatura de las partículas y los círculos la temperatura de los discos. Como puede apreciarse, los discos y las partículas se equilibran entre sí localmente a la misma temperatura. La corriente de calor media medida en esta simulación, de 500 realizaciones, es $\bar{J}_u = -5,605 \pm 0,025$. Esta corriente corresponde al gradiente externo de acuerdo con la ec. de Fourier.

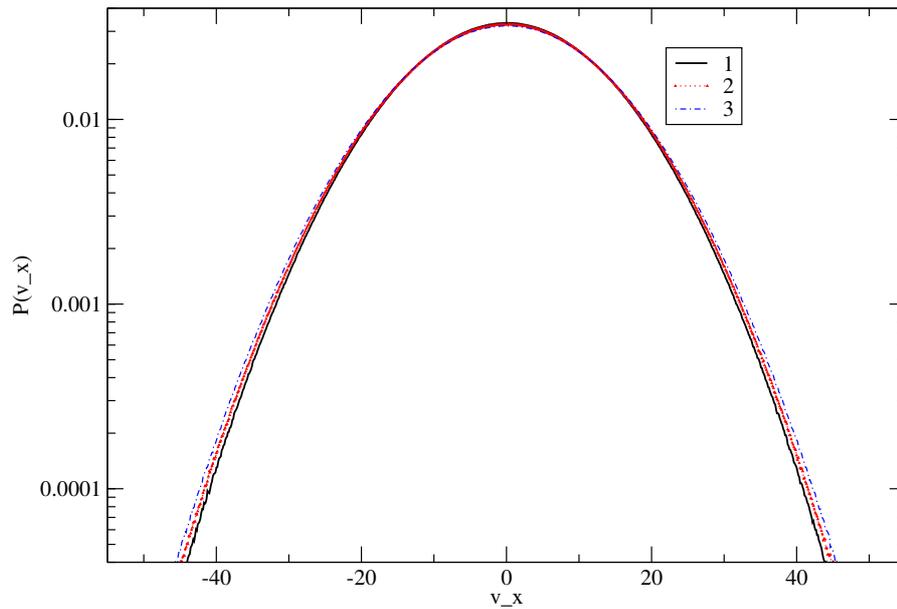


Figura 2.3: Equilibrio térmico local en el GLR. Distribución de velocidades v_x de las partículas en distintas partes dentro del canal de longitud $L = 30$ en la simulación canónica, con temperaturas a los extremos $T_1 = 140$ y $T_2 = 160$. Las distribuciones de velocidades locales son maxwellianas. El parámetro de cada distribución maxwelliana corresponde, en cada caso, a la temperatura T en ese punto del canal. La línea continua (1) indica la coordenada $x = 7,5$ dentro del canal, la línea punteada (2) corresponde a $x = 15$; mientras que la línea con segmento-punto (3) es para $x = 22,5$.

El GLR en el ensemble canónico

Para las simulaciones canónicas, las partículas interactúan con los baños térmicos en las paredes situadas a los extremos del canal. Al chocar con una pared, éstas son reflejadas con nuevas velocidades, que se escogen de las distribuciones (2.5), para la temperatura $T_{i=1,2}$ del baño en turno.

La simulación entera consiste en construir una colectividad o *ensemble* de realizaciones para hacer mediciones y para obtener los promedios. Para cada realización, se elige un estado inicial, donde las posiciones de las partículas se determinan al azar, dentro del canal; mientras que las energías de partículas y discos se eligen de distribuciones gaussianas, con parámetros $T = 150$ y $T = 75$, respectivamente, de acuerdo al principio de equipartición de la energía. A partir del estado inicial, el sistema pasa por un estado *transitorio*, después del cual alcanzará el estado estacionario. En este y en todos los casos que siguen, el tamaño del transitorio se ha fijado a $1,2 \times 10^6$ colisiones en el gas. Una vez que el sistema ha evolucionado hasta el estado estacionario, comienza el proceso de medición de los distintos perfiles y distribuciones.

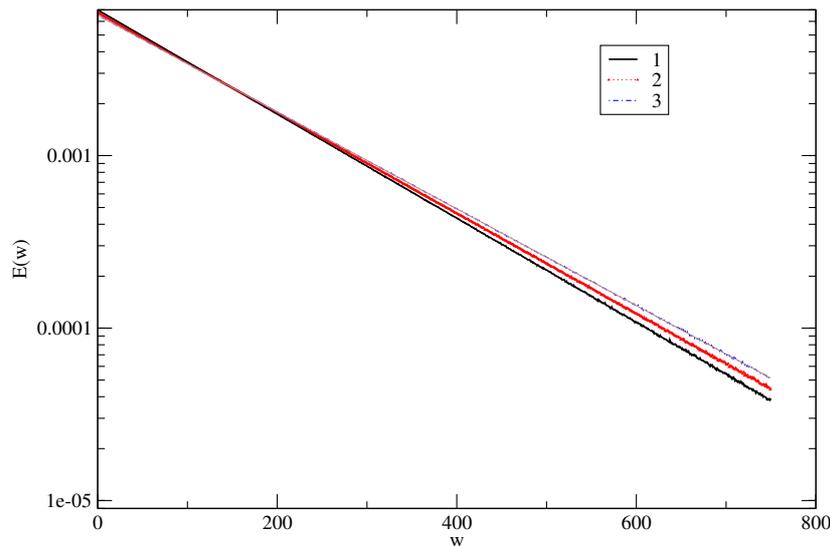


Figura 2.4: Equilibrio térmico local en el GLR. Distribución de energías de los discos medidas en distintas partes del canal. El ajuste exponencial $\exp \beta E$ da en el caso 1 (para $x = 7,5$) $\beta_1 = 6,9494 \times 10^{-3}$, que corresponde a $T_{(1)} = 143,892$; en 2 (para $x = 15,0$) se tiene $\beta_2 = 6,6985 \times 10^{-3}$ ($T_{(2)} = 149,287$) y en 3 (para $x = 22,5$) $\beta_3 = 6,4601 \times 10^{-3}$ ($T_{(3)} = 154,796$), lo cual coincide con los valores de temperatura medidos en la simulación, dentro de la precisión numérica.

En la simulación canónica que se presenta en esta sección, se toma un canal con extensión $L = 30$ (con mismo número de discos) y $N = 30$ partículas. El canal está conectado a baños térmicos con temperaturas $T_1 = 140$ y $T_2 = 160$, respectivamente. En la fig 2.2 se muestra el perfil de la energía cinética promedio – la temperatura – en esta simulación. Como se observa,

en cada borde del canal, la temperatura de las partículas es igual a la temperatura del baño térmico. Más aún, dentro del canal, tanto las partículas (línea continua) como los discos (en círculos) tienen la misma temperatura. Esta es la primera indicación de la existencia de equilibrio térmico local en el sistema. Para esta simulación, la corriente media de calor $\bar{J}_u = -5,605 \pm 0,025$ fue medida de 500 realizaciones. En cada realización ocurren 8×10^7 colisiones en el gas.

La hipótesis de equilibrio térmico local en el GLR Las distribuciones de velocidad de las partículas $P(v)$ y de velocidad angular de los discos $P(\omega)$ en el GLR fueron medidas en esta simulación. El equilibrio térmico local puede apreciarse en las figuras 2.3 y 2.4, las distribuciones para partículas y discos corresponden a Maxwellianas y de Boltzmann, respectivamente. Esto comprueba numéricamente la hipótesis de ETL en nuestro sistema.

El GLR en el ensemble gran-canónico

En el ensemble gran canónico, el sistema intercambia tanto energía como partículas con los baños que están situados en los extremos del canal: hay flujos *acoplados* de calor y masa. En la simulación que se presenta aquí, las temperaturas de los baños son $T_1 = 140$ y $T_2 = 160$, mientras que las tasas de emisión $\gamma_{i=1,2}$ se ajustan para dar, mediante (2.6) y (2.7), una diferencia de potencial químico⁷ $\Delta(\mu/T) = 0,2$. En la fig. 2.5 (derecha) se grafica se muestra la dependencia de la cantidad $\ln \rho/T$ vs. x , (el potencial químico) obtenida a partir de los perfiles de $T(x)$ y $\rho(x)$ medidos a lo largo del canal GLR abierto en el caso de dos gradientes externos. En los extremos del canal, esta cantidad coincide con los valores de μ/T de los baños, calculados con (2.7). De acuerdo con esta gráfica, se muestra que en el sistema $\ln \rho/T$ equivale a μ/T ; esto refuerza el hecho de que el SLG se comporta localmente como un gas ideal. En esta simulación el perfil de temperatura $T(x)$ es similar al mostrado en la fig. 2.2, donde la temperatura medida en los extremos del canal corresponde a la temperatura de los baños.

En la ref. [LarL03] se ha mostrado numéricamente que las propiedades de transporte del GLR siguen las ecuaciones fenomenológicas de transporte de un sistema real, interactuante y de muchas partículas en el régimen lineal. En una simulación típica, como la que se describe en la fig. 2.5 (derecha) los flujos acoplados de masa y energía obedecen las ecuaciones

$$\begin{aligned} J_u &= L_{uu} \nabla(1/T) - L_{un} \nabla(\mu/T) \\ J_n &= L_{nu} \nabla(1/T) - L_{nn} \nabla(\mu/T) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Por otra parte, para los coeficientes de transporte cruzados, se satisface la reciprocidad de Onsager $L_{un} = L_{nu}$. Adicionalmente, los autores de [LarL03] mencionan que si la reversibilidad temporal se rompe, mediante la aplicación de un campo magnético – caso en el que el sistema no es ergódico – se cumple una generalización de las relaciones de Onsager, propia para este caso. Más aún, cerca de equilibrio, los coeficientes de transporte pueden calcularse igualmente usando las fórmulas de Green–Kubo.

⁷ $\Delta(\mu/T) \equiv \mu_1/T_1 - \mu_2/T_2$.

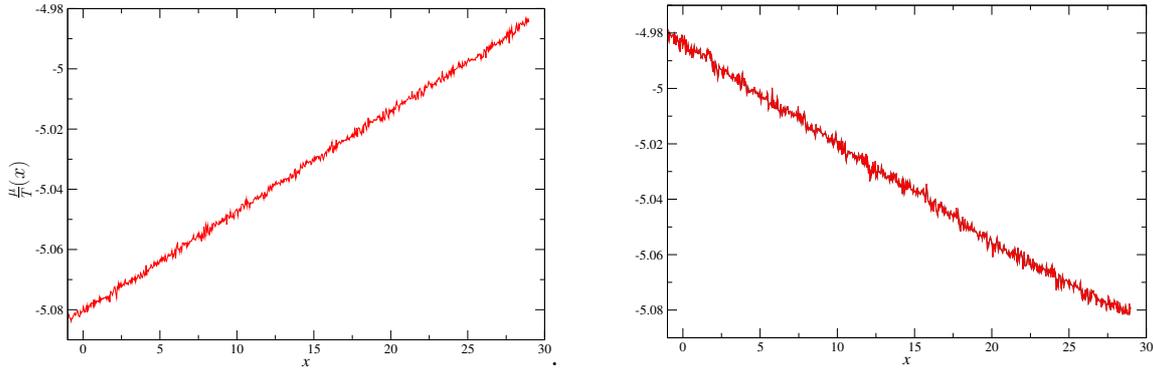


Figura 2.5: Perfiles de potencial químico μ/T en el canal abierto GLR. En la parte izquierda se impone en los baños una diferencia $\Delta(\mu) = 0,1$ sin campo externo, con temperaturas iguales en ambos baños, $T_{1,2} = 150$. Las corrientes de masa $\bar{J}_n = -0,00929 \pm 0,00012$ induce una corriente de energía $\bar{J}_u = -1,724 \pm 0,038$. En la parte derecha se grafica la misma cantidad en una simulación con diferencia de potencial químico de $\Delta(\mu/T) = 0,1$ y diferencia de temperaturas $\Delta T = 20$. En este caso las corrientes acopladas de partículas y energía son $J_n = (-6,338 \pm 0,058) \times 10^{-3}$. y $J_u = -10,534 \pm 0,0064$, respectivamente.

El potencial electroquímico

En esta sección se muestran algunos perfiles obtenidos de dos simulaciones: 1) con un campo externo aplicado al sistema (se muestra el perfil $T(x)$ en la figura 2.6) y 2) con un gradiente externo de potencial químico (se muestra el perfil de μ/T en la figura 2.5).

Los baños se fijan a la misma temperatura $T = 150$ en los dos casos. Para la simulación con un campo externo se tiene $g = -0,5$. Como se observa en la figura 2.6, la energía de las partículas del gas es mayor en la parte central del canal, lejos de los baños termodinámicos. Esto indica la aparición del un *efecto Joule* debido al trabajo efectuado por el campo sobre las partículas. En el trabajo de Larralde et al. [LarL03] se verificó que este incremento de temperatura en una región central del canal es cuadrático con el campo. Para esta simulación el perfil de potencial químico es horizontal. En la segunda simulación las tasas emisión de los baños se hacen diferir, de modo que se genera una diferencia de potencial químico $\Delta(\mu/T) = 0,1$, entre los baños, para generar los flujos acoplados de masa y energía (sin campo eléctrico). En esta segunda simulación el perfil de potencial químico es lineal (fig. 2.5), aunque muestra leves desviaciones cuadráticas de la linealidad (como se muestra en detalle en [LarL03]).

El establecimiento del potencial electroquímico en este sistema se observa en el hecho de que los flujos de masa y energía que se obtienen ambas simulaciones son iguales (dentro de la precisión numérica) siempre y cuando se cumpla la condición $\Delta\mu = mgL$. Esta condición indica que el efecto del campo g en el sistema es equivalente al de un potencial químico de valor $\Delta\mu = mgL$ entre los baños. Esta equivalencia permitirá más adelante derivar la fórmula del TFE para la distribución marginal de corriente de partículas cuando sobre el sistema abierto actúa un campo externo (Apéndice B).

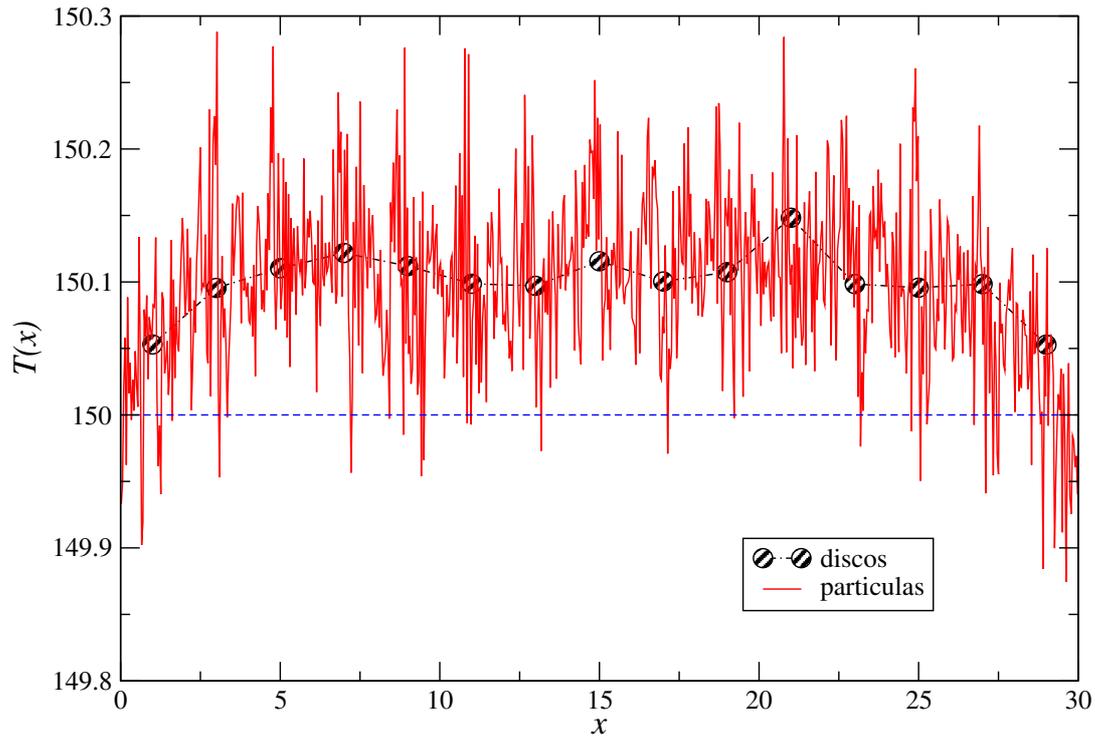


Figura 2.6: La temperatura del GLR cuando se aplica un campo externo $g = 0,5$ al canal abierto con $L = 30$. La temperatura en cada uno de los baños termodinámicos es constante $T = 150$. El número medio de partículas en el canal para esta simulación fue $N = 41,163 \pm 0,014$. Los círculos corresponden a la energía (promedio) de los discos. En esta simulación la corriente promedio de partículas fue $\bar{J}_n = (9,002 \pm 0,105) \times 10^{-03}$ y el promedio de la corriente asociada de calor fue $\bar{J}_u = 1,715 \pm 0,039$. Como puede observarse en el perfil, en la parte media del canal (aproximadamente entre $x = 5$ y $x = 25$) hay mayor energía cinética, lo cual indica el calentamiento en el interior del conductor, conocido como efecto Joule.

Parte II

Resultados

Capítulo 3

Teorema de fluctuaciones (TF) para corrientes

En un estado fuera de equilibrio existen corrientes que fluyen a través del sistema, ya sea como respuesta a las condiciones externas o bien debido a la relajación del sistema hacia el equilibrio. Para las diversas escalas, tanto en los sistemas reales como en los experimentos de laboratorio, muy a menudo se observa la conducción de calor, masa o carga. Pero notemos que en todos los procesos de transporte las observables extensivas fundamentales son las *corrientes*, cuya definición fuera de equilibrio (a diferencia de la entropía) no requiere de ninguna formulación teórica adicional.

Por otra parte, para mantener a un sistema en un estado estacionario fuera de equilibrio, se requiere la participación de uno o más agentes externos o fuerzas termodinámicas quienes, por ejemplo, absorben el calor generado por los esfuerzos en un fluido (termostatos) o que mantienen los límites del sistema a una temperatura fija (baños termodinámicos).

Más aún, en la gran mayoría de los procesos de transporte *reales* las ecuaciones de Fourier o de Fick no son suficientes para la descripción, puesto que existen *flujos acoplados*. En las celdas electrolíticas, por ejemplo, siempre hay flujos de masa y de calor que acompañan al transporte de carga. En los sistemas biológicos y nanométricos se usan campos eléctricos para efectuar transporte de masa [BenD08]. Se puede purificar el agua salada aplicando gradientes de presión. En cada uno de los ejemplos mencionados (escogidos más o menos al azar) se usan ecuaciones de transporte acoplado del tipo de la ec. (2.14).

Concretamente, el acoplamiento entre flujos significa que, por ejemplo, habrá transporte de masa en un sistema no solamente cuando el gradiente global de potencial químico es distinto de cero, sino también cuando haya gradientes de temperatura o de potencial eléctrico (con partículas cargadas), o cuando se tenga una diferencia de altura, debido al campo gravitacional. Esto se observa desde luego en las escalas mesoscópicas y en las microscópicas; por ejemplo, cuando se quiere describir la respuesta de un medio fluido a nivel de los procesos moleculares.

Dadas las consideraciones anteriores, en este capítulo presentamos la derivación detallada del TF en términos de las corrientes acopladas que se encuentran en un sistema hamiltoniano fuera de equilibrio, el cual está en contacto con baños termodinámicos. En la derivación que se presenta nos limitamos a la aproximación clásica (no se consideran efectos cuánticos ni relativistas). Como se ha anticipado, dicha derivación está destinada a su posterior aplicación

en un modelo hamiltoniano concreto, el GLR que fue descrito en la sección 2.2.1.

Como hemos visto en la sección 1.6, los teoremas de fluctuaciones (TF) se refieren colectivamente a un conjunto de resultados teóricos de la física estadística de sistemas fuera de equilibrio, que son válidos incluso muy lejos de equilibrio. Las primeras derivaciones del TF que aparecieron se basaron en una variedad de esquemas con termostatos, ya sea deterministas [EvaC93], [EvSe94] o estocásticos [Kur98], [LebS99], [EvSe99], con el fin de modelar la presencia de baños termodinámicos. Este enfoque se basa en la existencia de algoritmos numéricos para simular la evolución microscópica de un sistema en contacto con un baño térmico, cuya ventaja principal es no tener que incluir en la simulación el enorme número de grados de libertad que corresponderían a este último. Sin embargo, ya desde el trabajo de Maes [Mae99], quedó claro que el cumplimiento de la simetría TF no dependía del tipo de esquema dinámico que se utilizara en los modelos (distintos tipos de termostatos, baños termodinámicos, etc.) para simular los estados fuera de equilibrio. Desde entonces el hecho de que la simetría TF se pudiera derivar cuando las trayectorias en el espacio de fases tuviesen una distribución de Gibbs implicaba, tácitamente, que en principio era posible observar la simetría TF también en los casos donde las dinámicas moleculares del sistema fuesen no disipativos (es decir, en sistemas hamiltonianos). Un tiempo después de la aparición de este resultado C. Jarzynski demostró el enunciado general del TF para un sistema hamiltoniano en términos de la producción de entropía fue en [Jar00], incluyendo los grados de libertad del sistema y de los baños térmicos en un sólo arreglo hamiltoniano total. En la parte final de dicho trabajo Jarzynski comenta que sería interesante poder comprobar el TF en un modelo hamiltoniano concreto, poniendo como ejemplo el trabajo de Eckman *et al.* de [EckP99]. Como veremos aquí, también para el caso de las corrientes, al incluir los grados de libertad de los baños termodinámicos que están en contacto con el sistema se obtiene el teorema de fluctuaciones para estados transitorios (TFT) directamente, mientras que en los estados estacionarios del sistema hamiltoniano se cumple el teorema de fluctuaciones estacionario (TFE). En el capítulo siguiente verificamos numéricamente lo anterior en las simulaciones del modelo GLR de Mejía *et al.* de [LarL03].

3.1. Derivación del TF hamiltoniano para corrientes

Tomemos un arreglo global hamiltoniano como el que se muestra en la figura 2.1. Dicho arreglo está compuesto por nuestro sistema de interés, cuya extensión horizontal L es constante, y por dos baños termodinámicos que están situados uno a cada lado de nuestro sistema. Los baños termodinámicos son los agentes externos que mantendrán al sistema en un estado estacionario fuera de equilibrio. Consideraremos que las paredes que conectan al sistema y los baños están fijas, de modo que tanto el sistema como los baños ocuparán un volumen fijo dentro del arreglo.

Por definición, los baños termodinámicos son sistemas clásicos en equilibrio, suficientemente grandes en comparación con el tamaño del sistema, de modo que las interacciones con éste no alteran sus respectivos estados de equilibrio termodinámico. Dado que dichos baños son descritos como gases ideales, con una temperatura nominal T y una densidad media ρ fijas, el potencial químico de un baño es $\mu = T \ln(\rho/T)$.

Denotemos un punto en el espacio fase de este arreglo global con

$$\mathbf{\Gamma}(t) = (\mathbf{x}(t), \mathbf{\Theta}(t)) \quad (3.1)$$

con lo cual se incluyen todos los grados de libertad del sistema $\mathbf{x}(t)$ y los respectivos grados de libertad de los baños, que están dados por $\mathbf{\Theta}(t) = \{\Theta_i\}$, con $i = 1, 2$.

La evolución en el espacio fase del sistema es totalmente determinista y reversible, lo cual implica que

$$\phi^t \mathbf{\Gamma}(0) = \mathbf{\Gamma}(t) \quad (3.2)$$

$$[\phi^t \mathbf{\Gamma}^*(t)]^* = \mathbf{\Gamma}(0), \quad (3.3)$$

donde ϕ es el flujo hamiltoniano, dado por las ecuaciones de movimiento, y los asteriscos indican la inversión temporal: para un punto en el espacio fase $\mathbf{\Gamma} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$, donde \mathbf{p} indica el momento y \mathbf{q} las coordenadas, tenemos $\mathbf{\Gamma}^* := (\mathbf{q}, -\mathbf{p})$.

Observaremos la evolución del sistema en el espacio fase mientras éste traza en el espacio fase un segmento de trayectoria (ST), el cual parte desde un cierto estado inicial a $t = 0$, y evoluciona durante un tiempo $t = \tau$ (ver fig. 3.1). El ST es entonces un conjunto de todos los estados

$$\{\mathbf{\Gamma}(t)\} \quad t \in [0, \tau]. \quad (3.4)$$

Ahora bien, de acuerdo con las ecuaciones (3.2) y (3.3), la simetría temporal de las ecuaciones de movimiento implica que para cada segmento de trayectoria ST hay otra solución, un segmento *gemelo* de trayectoria temporal, denotado por ST^* . Este segmento gemelo consiste en la sucesión de los mismos estados visitados por el sistema, pero en el orden inverso: comienza en el punto $\mathbf{\Gamma}^*(\tau)$ y llega hasta $\mathbf{\Gamma}^*(0)$, es decir

$$\{\mathbf{\Gamma}^*(\tau - t)\}, \quad t \in [0, \tau], \quad (3.5)$$

donde $\mathbf{\Gamma}^*(\tau - t) = \phi^t \mathbf{\Gamma}^*(\tau)$. Este hecho nos permite dividir al espacio fase en dos partes relacionadas por la inversión temporal.

Tanto los estados del sistema como los de los baños se obtienen mediante las proyecciones correspondientes

$$\mathbf{x}(t) = \{\mathbf{\Gamma}(t)\}_{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{\Theta}(t) = \{\mathbf{\Gamma}(t)\}_{\mathbf{\Theta}}, \quad (3.6)$$

donde $\{\cdot\}_{\mathbf{r}}$, con $\mathbf{r} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$, representa la región del sistema con coordenadas \mathbf{q} .

En general, la energía del sistema y de los baños está dada por los hamiltonianos $H_s(\mathbf{x})$, y $H_i(\Theta)$, respectivamente. De tal manera, la energía global del arreglo hamiltoniano es, para todo tiempo t

$$\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}) = H_s(\mathbf{x}) + \sum_i H_i(\Theta_i). \quad (3.7)$$

Mientras que la energía total del arreglo hamiltoniano se conserva, durante la evolución temporal habrá intercambios de energía entre el sistema y los baños. Supondremos además en (3.7) que los hamiltonianos son funciones simétricas en el tiempo y en los momentos, es decir,

$$H_s(\mathbf{x}) = H_s(\mathbf{x}^*); H_i(\Theta_i) = H_i(\Theta_i^*). \quad (3.8)$$

Nuestro estudio del TF se centra en sistemas abiertos, donde existen flujos tanto de masa como de energía a través del sistema. El caso canónico (correspondiente a flujos de energía) se puede obtener fácilmente a partir de este caso más general. Como se ha mencionado antes, hemos supuesto que los depósitos de partículas y/o energía son baños termodinámicos, de modo que a lo largo del ST éstos pueden ser descritos como gases ideales, con temperatura T y potencial químico μ fijos. Esto implica que los estados iniciales de los baños tendrán una distribución estadística canónica; por tanto, quedarán completamente definidos conociendo el número de partículas $N_i(\Theta_i(t)) \equiv N_i(t)$ y la energía $H_i(\Theta_i(t)) \equiv H_i(t)$. Los estados de los baños tienen una distribución de Gibbs

$$P(\{\Gamma\}_{\Theta}) \propto \prod_{i=1,2} \exp[-\beta_i [H_i(\{\Gamma\}_{\Theta_i}) - \mu_i N_i(\{\Gamma\}_{\Theta_i})]]. \quad (3.9)$$

Durante un ST, el cambio de energía de los baños viene dado por

$$\begin{aligned} \delta H_i(\Gamma(0), \tau) &= H_i(\Theta_i(\tau)) - H_i(\Theta_i(0)) \\ &\equiv H_i(\tau) - H_i(0). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Por conservación de la energía, a partir de la ec. (3.7), queda claro que la energía que entra al sistema equivale a la energía que sale de los baños

$$\delta H_s(\Gamma(0), \tau) = H_s(\{\Gamma(0)\}_{\mathbf{x}}) - H_s(\{\Gamma(\tau)\}_{\mathbf{x}}) \quad (3.11)$$

$$= - \sum_{i=1,2} \delta H_i(\Gamma(0), \tau), \quad (3.12)$$

donde la cantidad $\delta H_s(\Gamma(0), \tau)$ es la energía que está almacenada o *en tránsito* dentro del sistema durante el tiempo que se le observa. Esta energía no puede perderse, pues no hay disipación ni se realiza trabajo sobre agente alguno en la dinámica del arreglo hamiltoniano.

3.1.1. Las corrientes de masa y energía

Definamos ahora

$$\tilde{J}(\Gamma(0), \tau) \equiv - \frac{\delta H_1(\Gamma(0), \tau) - \delta H_2(\Gamma(0), \tau)}{2\tau}; \quad (3.13)$$

esta función nos da la corriente neta de energía que pasa entre los baños, a través del sistema, en el tiempo τ .

Al igual que la energía total, el número total de partículas en el arreglo se conserva. Por tanto, dado un punto Γ en el espacio fase, los cambios en el número de partículas en el sistema $N_s(t)$ y en los baños $N_{i=1,2}(t)$ ocurridos al tiempo t , están relacionados como sigue:

$$\begin{aligned} \delta N_s(\Gamma(0), \tau) &= N_s(\{\Gamma(\tau)\}_{\mathbf{x}}) - N_s(\{\Gamma(0)\}_{\mathbf{x}}) \\ &= - \sum_{i=1,2} \delta N_i(\Gamma(0), t). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Definiremos de manera análoga a la corriente de energía (3.13) la corriente neta de partículas en el sistema

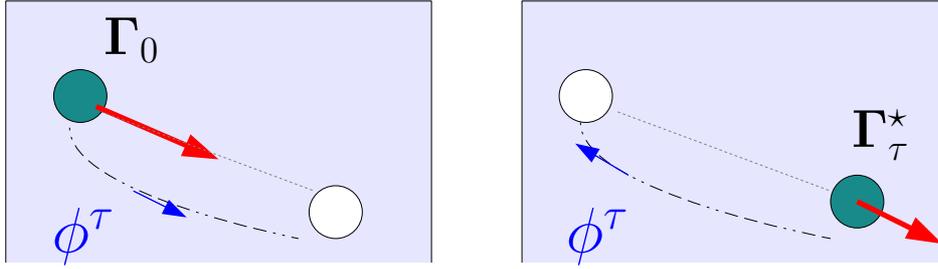


Figura 3.1: La simetría temporal de la dinámica hamiltoniana nos permite dividir el espacio fase Γ del sistema en imágenes que están conectadas entre sí mediante la inversión temporal. En la imagen a la izquierda, el sistema va desde el punto Γ_0 en $t = 0$ hasta el punto Γ_τ en $t = \tau$. La inversión temporal se logra aplicando el flujo hamiltoniano en las imagenes inversas en el tiempo de estos puntos. Así, en la imagen de la derecha el sistema va desde el punto Γ_τ^* en $t=0$ hasta el punto Γ_0^* en $t = \tau$. En otras palabras, cambiando el signo del tiempo y de las velocidades del punto final, las ecuaciones de movimiento nos llevarán al punto inicial con las velocidades invertidas (esto es, a la imagen temporal inversa del punto inicial).

$$\tilde{J}_n(\Gamma(0), \tau) \equiv \frac{\delta N_2(\Gamma(0), \tau) - \delta N_1(\Gamma(0), \tau)}{2\tau}. \quad (3.15)$$

Con las definiciones anteriores, supondremos ahora que el sistema está en un estado inicial $\mathbf{x}_0 \equiv \mathbf{x}(0)$ en $t = 0$. Bajo esta condición, usaremos las corrientes (3.13) y (3.15) para calcular la probabilidad *conjunta* de observar en el sistema los eventos siguientes: 1) una corriente de calor J_u ; 2) una corriente de partículas J_n ; 3) un estado final del sistema \mathbf{x}_τ al tiempo $t = \tau$:

$$P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = \int d\mu(J_u, J_n, \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau; \Gamma) P(\{\Gamma\}_\Theta), \quad (3.16)$$

donde se ha hemos definido la medida de integración

$$d\mu(J_u, J_n, \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau; \Gamma) \equiv d\Gamma \delta\left(J_u - \tilde{J}_u(\Gamma, \tau)\right) \delta\left(J_n - \tilde{J}_n(\Gamma, \tau)\right) \delta(\mathbf{x}_0 - \{\Gamma\}_\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x}_\tau - \{\phi^\tau \Gamma\}_\mathbf{x}). \quad (3.17)$$

La distribución de probabilidad de las configuraciones de los baños a los tiempos $t = 0$ y $t = \tau$ se relacionan mediante

$$P(\{\Gamma(0)\}_\Theta) = \exp\left[+\sum_{i=1,2} \beta_i [\delta H_i(\Gamma, \tau) - \mu_i \delta N_i(\Gamma, \tau)]\right] P(\{\Gamma(\tau)\}_\Theta); \quad (3.18)$$

usando esta relación en (3.16) y las ecuaciones (3.12) para las variaciones de energía y (3.14)

para partículas en los baños, obtenemos

$$\begin{aligned}
P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) &= \exp [[(\beta_2 - \beta_1) J_u + (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n] \cdot \tau] \\
&\times \exp \left[\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} (H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)) - \frac{\beta_1 \mu_1 + \beta_2 \mu_2}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)) \right] \\
&\int d\mu(J_u, J_n, \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau; \Gamma) P(\{\Gamma\}_\Theta);
\end{aligned} \tag{3.19}$$

donde se han evaluado las integrales sobre las funciones delta para \mathbf{x}_0 y \mathbf{x}_τ .

La integral en (3.19) se puede transformar usando las variables que se obtienen mediante la inversión temporal en el ST, $\Gamma_{t=\tau}^*$. Primeramente, notemos que (por el teorema de Liouville) en (3.17) el Jacobiano que corresponde a la inversión temporal es uno, por lo cual se tiene

$$d\mu(J_u, J_n, \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau; \Gamma) = d\mu(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_\tau^*, \mathbf{x}_0^*; \Gamma_\tau^*). \tag{3.20}$$

Así, en términos de las variables inversas en el tiempo, la probabilidad conjunta de observar los valores opuestos de las corrientes, $-J_u$, $-J_n$, así como un estado final del sistema \mathbf{x}_0^* en $t = \tau$, ambos bajo la condición de que el estado inicial del sistema sea \mathbf{x}_τ^* en $t = 0$, es

$$P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*) \equiv \int d\mu(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_\tau^*, \mathbf{x}_0^*; \Gamma_\tau^*) P(\{\Gamma_\tau^*\}). \tag{3.21}$$

Así pues, con la expresión (3.21) podemos reescribir (3.19) como sigue:

$$\begin{aligned}
P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) &= \exp [[(\beta_2 - \beta_1) J_u + (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n] \cdot \tau] \\
&\times \exp \left[\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} [H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau^*)] - \frac{\beta_1 \mu_1 + \beta_2 \mu_2}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau^*)) \right] \\
&\int d\mu(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_\tau^*, \mathbf{x}_0^*; \Gamma_\tau^*) P(\{\Gamma_\tau^*\}).
\end{aligned} \tag{3.22}$$

Por lo tanto, tenemos

$$\begin{aligned}
\ln \frac{P_\tau(+J_u, +J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} &= [(\beta_2 - \beta_1) J_u + (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n] \cdot \tau \\
&+ \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} [H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau^*)] - \frac{\beta_1 \mu_1 + \beta_2 \mu_2}{2} [N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau^*)].
\end{aligned} \tag{3.23}$$

■

Esto demuestra el TFT para corrientes en el caso hamiltoniano, uno de los resultados principales de esta tesis. Es un resultado exacto, válido para tiempos finitos τ ; es similar al TFT de Evans-Searles, pero expresado en términos de los flujos microscópicos. Notemos que el lado izquierdo de la ecuación (3.23) se tiene la distribución *conjunta* de las corrientes $P(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)$ – dependiente de los estados inicial y final – la cual en general no se puede factorizar como un producto de términos independientes entre sí pues en general ni las corrientes ni los estados inicial–final del sistema son independientes entre sí.

3.1.2. Sistema en equilibrio

Consideremos el caso de equilibrio termodinámico entre los baños, donde tenemos $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ y $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ en la ec. (3.23). Esto nos lleva a

$$\ln \frac{P_\tau(+J_u, +J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} = \beta [H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau^*)] - \beta\mu [N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau^*)] \quad (3.24)$$

Sustituyendo las probabilidades condicionales, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{P_\tau(+J_u, +J_n, \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)} &= \exp[\beta(H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)) - \beta\mu(N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau^*))] \frac{P(\mathbf{x}_0)}{P(\mathbf{x}_\tau^*)} \\ &= \exp[\beta(H_s(\mathbf{x}_0) - \mu N_s(\mathbf{x}_0)) - \beta(H_s(\mathbf{x}_\tau) - \mu N_s(\mathbf{x}_\tau^*))] \frac{P(\mathbf{x}_0)}{P(\mathbf{x}_\tau^*)}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

lo cual nos dice que el balance de probabilidades de *transición* de un estado a otro, produciendo las corrientes J_u , J_n , y los valores opuestos, depende tanto de las energías y número de partículas en el sistema como del peso estadístico de cada uno de los estados. Más aún, recordemos que en este caso el sistema también está en equilibrio, por lo cual tenemos, para $t = 0$ y $t = \tau$,

$$\begin{aligned} P_t(\mathbf{x}_t) &= \exp[-\beta(H_s(\mathbf{x}_t) - \mu N_s(\mathbf{x}_t))] \\ &= \exp[-\beta(H_s(\mathbf{x}_t^*) - \mu N_s(\mathbf{x}_t^*))] = P_t(\mathbf{x}_t^*). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Con lo anterior en (3.25) obtenemos

$$P_\tau(+J_u, +J_n, \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0) = P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*), \quad (3.27)$$

como era de esperarse. En equilibrio, la probabilidad de un segmento de trayectoria dado ST (donde se observan existen ciertas corrientes) es igual a la de su inverso temporal ST* (con las corrientes opuestas).

3.2. El TF para estados estacionarios

A continuación supondremos que, bajo las condiciones de no equilibrio que han sido impuestas por los baños, el sistema llega a un estado estacionario cuando $\tau \rightarrow \infty$. Dado que tenemos un sistema finito, es correcto suponer aquí que tanto la energía como el número de partículas en el sistema serán siempre cantidades finitas. Más aún, observemos que tanto los términos de energía como de número de partículas en (3.23) no son cantidades extensivas en el tiempo, es decir, son cantidades que no aumentan con el tiempo. Por tanto, estas cantidades se irán a cero en el estado estacionario al dividirlos entre τ . Con las consideraciones anteriores, a partir de la ec. (3.23) se llega a

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_u, +J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} = (\beta_2 - \beta_1) J_u + (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n. \quad (3.28)$$

La forma de esta ecuación nos sugiere ya el TFE de Gallavotti-Cohen (en estado estacionario); sin embargo, observemos que en (3.28) aún se tiene la dependencia de los estados inicial y final del ST. Desde luego, nos interesa deshacernos de esta dependencia. Para ello supondremos que al dejar correr el tiempo en nuestro sistema dinámico se observa cierto grado de caos determinista, con lo cual los valores que toman las variables del espacio fase se vuelven de hecho indistinguibles de los valores obtenidos a través de un proceso aleatorio [PeSin81]. Como estamos interesados en el estado estacionario, digamos que el sistema puede alcanzar dicho estado estacionario después de un tiempo $t = t_e$. Esta es entonces una escala de tiempo del sistema en la cual las variables del espacio fase se descorrelacionan. Por tanto, sin importar el estado inicial del sistema para cada ST, $\mathbf{x}_0 = \{\phi^{t=0}\mathbf{\Gamma}(0)\}$, tendremos que en dos tiempos $t, t' \in [0, \tau]$ tales que $|t - t'| > t_e$, los estados $\mathbf{x}(t)$ y $\mathbf{x}(t')$ del sistema son estadísticamente independientes entre sí.

En tal caso, se puede definir una partición del ST, basada en la escala de tiempo t_e . Sea $\nu \simeq \tau/t_e$ el número aproximado de elementos de dicha partición. El elemento k -ésimo de la partición, con punto inicial $\mathbf{\Gamma}_k \equiv \phi^{t=kt_e}\mathbf{\Gamma}(0)$, corresponderá al intervalo $t \in [kt_e, (k+1)t_e]$, donde $k = 0, \dots, \nu - 1$. Para dicha partición podemos esperar que las observables dinámicas (como las corrientes), definidas como funciones de las variables de fase del sistema, tomarán valores independientes entre sí en cada uno de los elementos de la partición, en periodos de extensión t_e .

De este modo podemos escribir, por ejemplo, la corriente de energía en un periodo $\tau \simeq \nu t_e$, en términos de ν corrientes individuales

$$\tilde{J}_u(\mathbf{\Gamma}_0, \tau) = \frac{1}{\nu} \left(\tilde{J}_u(\mathbf{\Gamma}_0, t_e) + \dots + \tilde{J}_u(\mathbf{\Gamma}_{\nu-1}, t_e) \right) \quad (3.29)$$

$$= \frac{(\nu - 2)}{\nu} \tilde{J}_s(\mathbf{\Gamma}_{k=1, \dots, \nu-2}, t_e) + \frac{2}{\nu} \tilde{J}_b(\mathbf{\Gamma}_{k=0, \nu-1}, t_e), \quad (3.30)$$

donde la corriente que corresponde al estado estacionario –para el intervalo $t \in [t_e, \tau - t_e]$ – está dada por

$$\tilde{J}_s(\mathbf{\Gamma}_{k=1, \dots, \nu-2}, t_e) \equiv \frac{1}{\nu - 2} \sum_{k=1}^{\nu-2} \tilde{J}_u(\mathbf{\Gamma}_k, t_e); \quad (3.31)$$

mientras tanto, las corrientes en el primero y el último intervalos de la partición – para $t \in [0, t_e]$ y $t \in [\tau - t_e, \tau]$, respectivamente –, contribuyen con

$$\tilde{J}_b(\mathbf{\Gamma}_{k=0, \nu-1}, t_e) \equiv \frac{\tilde{J}_u(\mathbf{\Gamma}_0, t_e) + \tilde{J}_u(\mathbf{\Gamma}_{\nu-1}, t_e)}{2}. \quad (3.32)$$

Para la corriente de partículas se puede dar un argumento similar al de las ecs. anteriores (3.29), (3.31) y (3.32), con lo cual J_n se podrá expresar igualmente mediante las contribuciones de los extremos del ST y de las $\nu - 2$ corrientes independientes, idénticamente distribuidas, que corresponden al estado estacionario. Aquí debemos tener cuidado en el hecho de que, si bien las corrientes en los distintos elementos de la partición son independientes entre sí, en general las corrientes de energía y partículas, correspondientes *al mismo elemento* de la partición, no lo son.

Podemos ahora expresar la probabilidad conjunta¹ $P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)$ usando una aproximación de Markov :

$$P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = \int dJ_{u,1} \dots dJ_{u,\nu} dJ_{n,1} \dots dJ_{n,\nu} P(J_{u,1}, J_{n,1} | \mathbf{x}_0) \left[\prod_{k=2}^{\nu-1} P(J_{u,k}, J_{n,k}) \right] \\ \times P(J_{u,\nu}, J_{n,\nu} | \mathbf{x}_\tau) \delta \left(J_u - \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^{\nu} J_{u,k} \right) \delta \left(J_n - \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^{\nu} J_{n,k} \right), \quad (3.33)$$

donde $P(J_{u,k}, J_{n,k})$ son las distribuciones conjuntas de las corrientes en el estado estacionario en periodos t_e , mientras que $P(J_{u,1}, J_{n,1} | \mathbf{x}_0)$ y $P(J_{u,\nu}, J_{n,\nu} | \mathbf{x}_\tau)$ son también distribuciones conjuntas, pero condicionadas a los puntos inicial y final, respectivamente.

Nos interesa comparar la ecuación (3.33) con la distribución conjunta de ν corrientes en un estado estacionario *puro*, de duración τ ; esta última distribución puede escribirse como

$$P_\tau^{(ss)}(J_u, J_n) = \int dJ_{u,1} \dots dJ_{u,\nu} dJ_{n,1} \dots dJ_{n,\nu} P(J_{u,1}, J_{n,1}) \left[\prod_{k=2}^{\nu-1} P(J_{u,k}, J_{n,k}) \right] \\ \times P(J_{u,\nu}, J_{n,\nu}) \delta \left(J_u - \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^{\nu} J_{u,k} \right) \delta \left(J_n - \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^{\nu} J_{n,k} \right). \quad (3.34)$$

Observemos que esta expresión es de hecho muy parecida a (3.33), a excepción de la dependencia en los estados \mathbf{x}_0 y \mathbf{x}_τ .

Probaremos a continuación que

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n | \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n)}{P_\tau(-J_u, -J_n)}, \quad (3.35)$$

Como primer paso, consideremos lo siguiente

$$P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = P_\tau(J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0) P_\tau(\mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0), \quad (3.36)$$

con lo cual, en el lado izquierdo de (3.28) tenemos

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n | \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(\mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(\mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)}, \quad (3.37)$$

el último sumando del lado derecho de esta igualdad se anulará en el estado estacionario al suponer que, en el espacio fase del sistema \mathbf{x} , existe una densidad de probabilidad *única* $p^{nss}(\mathbf{x}(t))$, con una medida invariante, la cual es adecuada para calcular los promedios en el estado estacionario [Jar00, Rue99]. En este caso, la distribución $P_\tau(\mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)$ converge a la distribución *estacionaria* $p^{nss}(\mathbf{x}_\tau)$.

¹Recordemos que hablando estrictamente esta es una probabilidad conjunta y condicional: por una parte, el sistema está condicionado al estado inicial \mathbf{x}_0 ; por otra parte, bajo dicha condición, nos interesa la probabilidad de observar los valores promedio de las corrientes J_u, J_n y un estado final del sistema \mathbf{x}_τ .

A continuación notemos que las corrientes $\tilde{J}_{u,b}$ y $\tilde{J}_{n,b}$ dependen explícitamente de los estados \mathbf{x}_τ y \mathbf{x}_0 (ver la ec. (3.32)). La probabilidad de que estas corrientes tomen los valores $J_{u,b}$ y $J_{n,b}$, respectivamente, está dada por

$$Q(J_{u,b}, J_{n,b} | \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau) = \int dJ_{u,1} dJ_{u,\nu} dJ_{n,1} dJ_{n,\nu} P(J_{u,1}, J_{n,1} | \mathbf{x}_0) P(J_{u,\nu}, J_{n,\nu} | \mathbf{x}_\tau) \\ \times \delta\left(J_{u,b} - \frac{J_{u,1} + J_{u,\nu}}{2}\right) \delta\left(J_{n,b} - \frac{J_{n,1} + J_{n,\nu}}{2}\right). \quad (3.38)$$

De modo que, usando la ecuación (3.38), podemos expresar (3.33) de la manera siguiente

$$P_\tau(J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0) = \int dJ_{u,s} dJ_{u,b} dJ_{n,s} dJ_{n,b} Q(J_{u,b}, J_{n,b} | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0) P_{\tau'}^{(ss)}(J_{u,s}, J_{n,s}) \\ \times \delta\left(J_u - \frac{\nu-2}{\nu} J_{u,s} - \frac{2}{\nu} J_{u,b}\right) \delta\left(J_n - \frac{\nu-2}{\nu} J_{n,s} - \frac{2}{\nu} J_{n,b}\right) \\ = \frac{\nu}{\nu-2} \int dJ_{u,b} dJ_{n,b} Q(J_{u,b}, J_{n,b} | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0) \\ \times P_{\tau'}^{(ss)}\left(J_u + \frac{2}{\nu-2}(J_u - J_{u,b}), J_n + \frac{2}{\nu-2}(J_n - J_{n,b})\right) \quad (3.39)$$

donde $\tau' \simeq \tau - 2t_e$ y en la segunda igualdad se han efectuado las integraciones sobre $J_{u,s}$ y $J_{n,s}$ usando las funciones delta.

Por otra parte, sabemos además que la función $P_\tau^{(ss)}(J_u, J_n)$ es en sí la distribución de probabilidad de los promedios que se obtienen de una suma de un gran número de variables aleatorias, ν ; por tanto, conocemos la forma asintótica de dicha distribución [Sin92]

$$P_\tau^{(ss)}(J_u, J_n) \simeq \exp[K(J_u, J_n)\tau], \quad \text{para } \tau \rightarrow \infty \quad (3.40)$$

donde $K(J_u, J_n)$ es la llamada función de Cramér, continua y cóncava, nunca positiva, la cual nos da la tasa de decaimiento² de la probabilidad de observar *grandes desviaciones* de las variables respecto a sus valores promedio (ver apéndice A). Sustituiremos la forma (3.40) en la ecuación (3.39) y denotaremos por $J_{u,\text{máx}}$ y $J_{n,\text{máx}}$ los valores máximos posibles que pueden tomar las corrientes; entonces, el argumento de la función de Cramér tomará su valor máximo dentro del intervalo $[J_u - 2J_{u,\text{máx}}/(\nu-2), J_u + 2J_{u,\text{máx}}/(\nu-2)]$ para la corriente de energía, y $[J_n - 2J_{n,\text{máx}}/(\nu-2), J_n + 2J_{n,\text{máx}}/(\nu-2)]$ para partículas. En otras palabras, valor del exponente en el integrando diferirá de $K(J_u, J_n)$ por cantidades del orden de $1/\nu$, las cuales denotamos con α_u/ν y α_n/ν . Entonces, mediante una aproximación de punto-silla, tenemos

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n | \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau)}{P_\tau(J_u, J_n)} \simeq \lim_{\nu \rightarrow \infty} [K(J_u + \alpha_u/\nu, J_n + \alpha_n/\nu) - K(J_u, J_n)] = 0. \quad (3.41)$$

A partir de este resultado, y tras observar que

$$\ln \frac{P_\tau(J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n | \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)} = \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n)}{P_\tau(-J_u, -J_n)} + \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau(J_u, J_n)} - \ln \frac{P_\tau(-J_u, -J_n | \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)}{P_\tau(-J_u, -J_n)}, \quad (3.42)$$

²En muchos casos, la función de Cramér se identifica como *menos* la función de decaimiento o *rate function*.

se obtiene la ec. (3.35). Ahora, usando (3.35) y el lado derecho de (3.28) obtenemos finalmente

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n)}{P_\tau(-J_u, -J_n)} = (\beta_2 - \beta_1) J_u + (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n, \quad (3.43)$$

donde $P_\tau(J_u, J_n)$ es la distribución *conjunta* de las corrientes estacionarias, independiente de los estados inicial y final \mathbf{x}_0 y \mathbf{x}_τ . ■

Con la fórmula (3.43) queda demostrado el teorema de fluctuaciones para las corrientes en el estado estacionario de un sistema hamiltoniano. Este resultado tiene ya del todo una estructura similar al TFE de Gallavotti–Cohen, que fue demostrado para sistemas disipativos usando la hipótesis caótica [GalC95]. Para el caso hamiltoniano con baños termodinámicos que se presenta aquí dicha hipótesis no es crucial. La ec. (3.43) puede ser interpretada también como la formulación equivalente al TFE que derivó Jarzynski para la producción de entropía en la ref. [Jar00] –dado en este trabajo en términos de la probabilidad conjunta de las corrientes. Notemos que en este último caso que el lado derecho de la ecuación (3.43) tiene una interpretación física inmediata: para la escala de tiempo de las fluctuaciones τ , se ha obtenido justamente la expresión habitual de la tasa de producción de entropía de un proceso de transporte, de acuerdo con la termodinámica de procesos irreversibles [Call85].

Capítulo 4

Resultados numéricos

4.1. Verificación de los resultados estacionarios (TFE) en las simulaciones del gas de Lorentz con rotores (GLR)

En este capítulo presentamos las verificaciones numéricas del TF para corrientes en los estados estacionarios de un sistema hamiltoniano fuera de equilibrio. Específicamente, estas verificaciones se presentan en el contexto físico de nuestro sistema modelo, el Gas de Lorentz con Rotores (GLR) fuera de equilibrio de [LarL03]. En primera instancia presentamos la confirmación del TF para corrientes en el ensemble canónico, para flujos de energía. A continuación, estudiaremos el GLR en el ensemble gran-canónico, donde el sistema intercambia partículas y energía con su medio ambiente, a fin de verificar el TF para el caso de transporte acoplado de masa y energía. En este caso, donde el sistema está abierto, verificaremos el TF para corrientes en varios casos. Primero mostraremos que con dos gradientes externos el TF no se cumple para la distribución marginal de una de las corrientes; luego verificaremos el teorema de fluctuaciones para la distribución de la tasa de producción de entropía σ , y presentaremos un análisis donde se muestra que, en este caso, la razón entre las probabilidades de la fórmula de fluctuaciones no depende de la variación de cualesquiera de las corrientes, sino del valor de σ . Después verificaremos directamente el TF dado en la fórmula (3.43) con gradientes de temperatura y potencial químico para la probabilidad conjunta de las corrientes. Al final de este capítulo, verificamos el TF en el caso en que un campo externo constante actúa sobre las partículas para la distribución marginal de la corriente de partículas.

Los parámetros que usamos en ambos ensembles corresponden a los valores típicos de las simulaciones descritas en el capítulo 2.2.1, tanto en el caso de los baños termodinámicos, con temperatura T y potencial químico μ , como respecto al número de partículas en el sistema y longitud del canal. Así, los perfiles de temperatura y/o potencial químico en todos los casos son lineales, mientras que se satisface la hipótesis de equilibrio térmico local [LarL03], lo cual permite la descripción a nivel hidrodinámico de este sistema.

En cada una de las simulaciones que presentamos hemos medido las distribuciones de energía $P_\tau(J_u)$ (ensemble canónico) la distribución conjunta $P_\tau(J_u, J_n)$, y/o las marginales de la producción de entropía $P_\tau(\sigma)$ y/o de partículas $P_\tau(J_n)$ (ensemble gran-canónico) en

el estado estacionario. Antes de iniciar el proceso de medida de corrientes, el sistema se deja evolucionar hasta el estado estacionario. Específicamente, cada fluctuación de la corriente consiste en medir, por el periodo de duración τ correspondiente, la cantidad de energía y/o partículas que cruzan el sistema a través de las paredes 1,2 que lo separan de los baños termodinámicos; las corrientes J_u y J_n se calculan mediante las fórmulas (3.13) y (3.15), respectivamente. El tiempo τ que se usa para calcular los promedios temporales corresponde a un número suficientemente grande de colisiones por partícula en el gas, a fin de asegurar la validez tanto de la descripción aleatoria de las corrientes como la independencia entre las mediciones que se efectúan. En los distintos casos, este tiempo varía entre $6,2 \times 10^3$ (con $\tau = 300$) y $2,1 \times 10^4$ (con $\tau = 950$) colisiones por partícula en el gas.

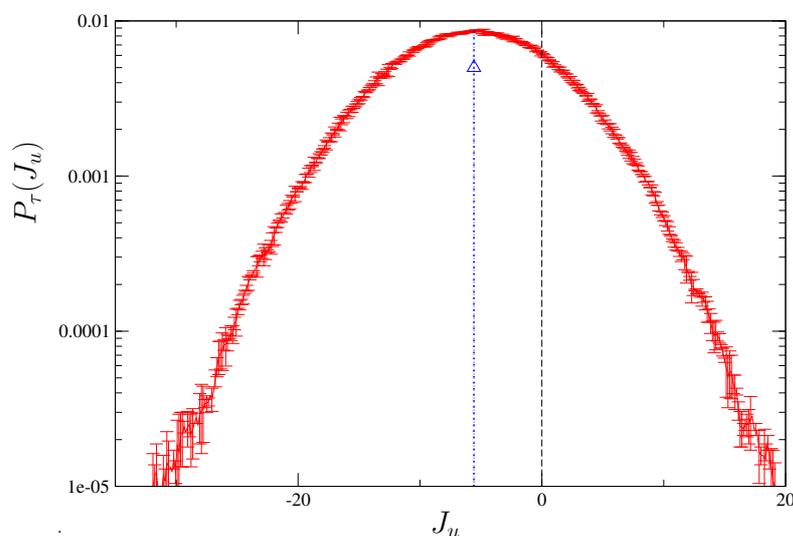


Figura 4.1: En esta gráfica se presenta el histograma para las corrientes de energía J_u en el GLR con $\tau = 300$, obtenido en el ensemble canónico en el GLR. Las temperaturas de los baños termodinámicos son $T_1 = 140$ y $T_2 = 160$. En el canal de extensión $L = 30$ hay $N = 30$ partículas. Obsérvese que esta distribución no es simétrica respecto al origen. La corriente promedio, para un tiempo total de simulación de $\mathcal{T} = 1,023 \times 10^6 \tau$, es $\bar{J}_u = -5,576 \pm 0,021$; este valor se encuentra indicado en el histograma mediante una línea vertical con un triángulo. Como se hizo notar después de (1.42), en general la anchura de la distribución $P_\tau(J_u)$ depende fuertemente del valor de τ .

Definiremos, por utilidad, el funcional siguiente, en términos de la distribución de probabilidad $P_\tau(s)$, donde s es la cantidad – o cantidades – que fluctúa(n) en la escala de tiempo τ ,

$$\Pi_\tau(s) \equiv \frac{1}{\tau} [\ln P_\tau(s) - \ln P_\tau(-s)]. \quad (4.1)$$

Este funcional representa el lado izquierdo de la ecuación del TF en el estado estacionario. La predicción común del TF es que (4.1) es igual a una función lineal de s .

4.2. Ensemble canónico

En esta sección verificamos el TF para los flujos de energía, en el ensemble canónico, de acuerdo con la ec. (3.43). Dado que el sistema está cerrado, con un número fijo N de partículas dentro de él, sólo hay intercambio de energía entre sistema y baños cada vez que una de las partículas choca contra una de las paredes diatérmicas situadas a cada extremo del sistema (fig. 2.1); cuando esto sucede, la velocidad de la partícula es cambiada por otra velocidad cuyo valor se toma de las distribuciones definidas en la ec. (2.5), las cuales se determinan con la temperatura nominal del baño correspondiente $T_{i=1,2}$. En esta simulación contamos con $N = 30$ partículas en el canal de longitud $L = 30$ (por tanto, con el mismo número de rotores). Las temperaturas de los baños térmicos fueron asignadas como $T_1 = 140$ y $T_2 = 160$, de modo que la diferencia de temperaturas entre los baños térmicos es $\Delta T = 20$.

En la fig. 4.1, se muestra la distribución de corrientes $P_\tau(J_u)$, con $\tau = 600$, obtenida en esta simulación, cuya duración total fue de $\mathcal{T} \simeq 1 \times 10^6 \tau$. Como puede observarse en la figura mencionada, la distribución de corrientes está centrada en el valor promedio, $\bar{J}_u = -5,567 \pm 0,021$. A continuación, procedemos a evaluar la fórmula (4.1) para la corriente J_u .

En la fig. 4.2 se presenta $\Pi_\tau(J_u)$ para el flujo de calor J_u en el GLR, para distintos valores de promediación: $\tau = 300$; (línea continua); $\tau = 600$ (línea segmentada) y para $\tau = 950$ (línea de puntos-diamantes). En los tres casos reportados, los datos numéricos se aproximan a líneas rectas, las cuales se comparan con el valor teórico que se esperaría de acuerdo a la fórmula (3.43), válida en el límite asintótico, que se indica con la línea de segmentos-punteada.

En el cuadro 4.1 se muestra cómo a medida que el tiempo de promediación τ aumenta, las pendientes de las rectas ajustadas en la fig. 4.2 se aproximan al valor teórico $(\beta_2 - \beta_1) = -8,9286 \times 10^{-4}$. Este valor corresponde a la magnitud de la *fuerza termodinámica* que mantiene al sistema fuera de equilibrio.

Tiempo τ	Pendiente (ajuste lineal)
300	$(-8,4808 \pm 0,1391) \times 10^{-4}$
600	$(-8,7725 \pm 0,1640) \times 10^{-4}$
950	$(-8,8425 \pm 0,1247) \times 10^{-4}$

Cuadro 4.1: Aquí se presentan las pendientes obtenidas del ajuste lineal, para la evaluación del FT para flujo de calor J_u en el SLG. Como puede observarse, a medida que el tiempo de medición τ de las fluctuaciones aumenta, los valores de la pendiente se acercan cada vez más al valor teórico $\beta_2 - \beta_1 \simeq -8,929 \times 10^{-4}$, esperado en el límite asintótico.

Observemos que en la verificación del TF que presentamos aquí no se incluyen termostatos; a diferencia del TFE de [EvaC93], [GalC95], en nuestro caso el volumen de espacio fase dentro del sistema se conserva. La simulación sólo precisa que los baños térmicos intercambien energía con las partículas cada vez que tocan la frontera del sistema mediante las transformaciones canónicas de las velocidades (2.1); entre cada uno de estos eventos, la evolución del sistema es enteramente conservativa. De modo que, como la evolución de las partículas y los rotores dentro del GLR es libre y hamiltoniano, la producción de entropía sólo puede ser atribuida a la interacción con los baños.

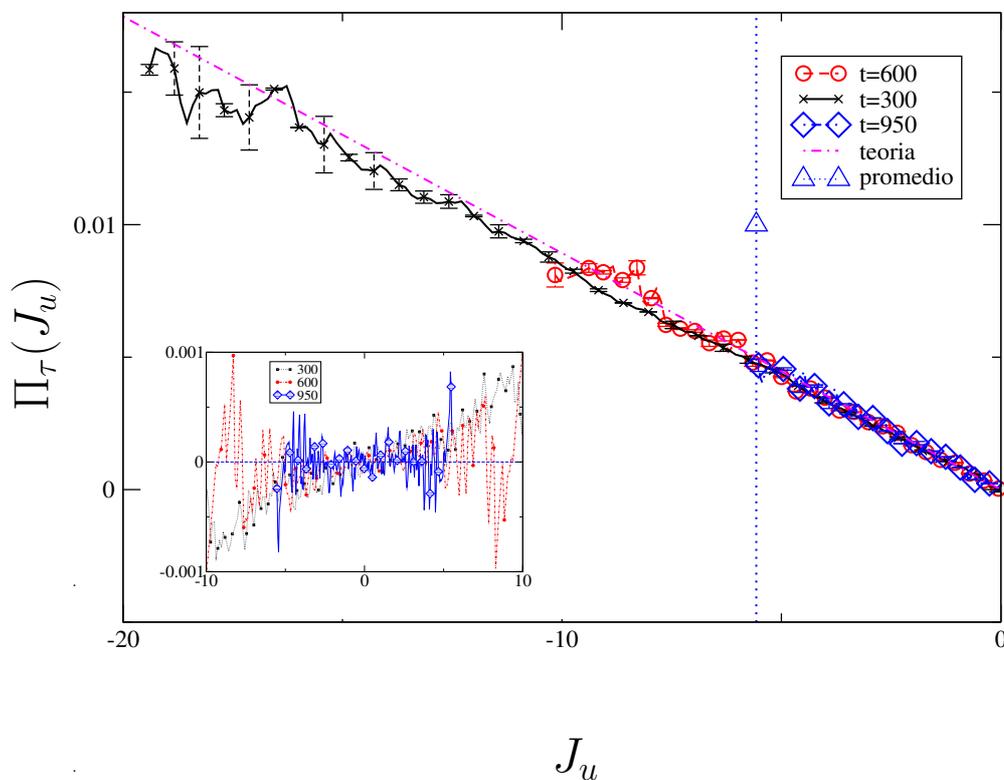


Figura 4.2: Funcional del teorema de fluctuaciones para el flujo de energía (calor) en el GLR en el ensemble canónico. Se grafica el funcional $\Pi_\tau(J_u)$ vs J_u . Los datos corresponden a distintos tiempos de medición: la línea continua con cruces corresponde a un tiempo $\tau = 300$; la línea punteada con círculos a $\tau = 600$, y los puntos-diamantes corresponden a $\tau = 950$. La línea con puntos - segmentos que cruza los tres conjuntos de datos es el resultado teórico esperado, una línea recta con pendiente $(\beta_2 - \beta_1) \simeq -8,9286 \times 10^{-4}$. A medida que estos tiempos aumentan, la distribución de corrientes se hace más angosta, al rededor del promedio $\bar{J}_u = -5,573 \pm 0,024$. Este valor se indica con el triángulo sobre la línea vertical punteada en la figura. Dicha línea marca la región de fluctuaciones que son mayores que el valor promedio. Como puede observarse, el último valor $\tau = 950$ es el máximo tiempo de medida para el cual la distribución de corrientes tiene un ancho conmensurable con el valor promedio. Los ajustes lineales de estos datos se muestran en la tabla 1. En la gráfica insertada (abajo izquierda) se muestran las diferencias entre los datos y el valor teórico.

Notemos aquí que ni en esta simulación ni en las demás que se presentarán en las secciones siguientes se observan desviaciones significativas de la dependencia lineal en el TF. Esto contrasta con los resultados de [Gil06], para un gas de Lorentz con termostatos de Noseé-Hoover. Cuando se usa la suposición de que las fluctuaciones no son acotadas, el TF se reporta en su forma *extendida*¹. Las condiciones para obtener desviaciones del comportamiento lineal en el TF fueron revisadas en [Rak08]. En principio las fluctuaciones de energía y/o partículas en el modelo de los baños térmicos que hemos usado en nuestra simulación *no están acotadas*; sin embargo, recordemos que las condiciones para obtener el TF en general se cumplen, también, si la probabilidad de fluctuaciones grandes decae más rápido que exponencialmente (ver apéndice A).

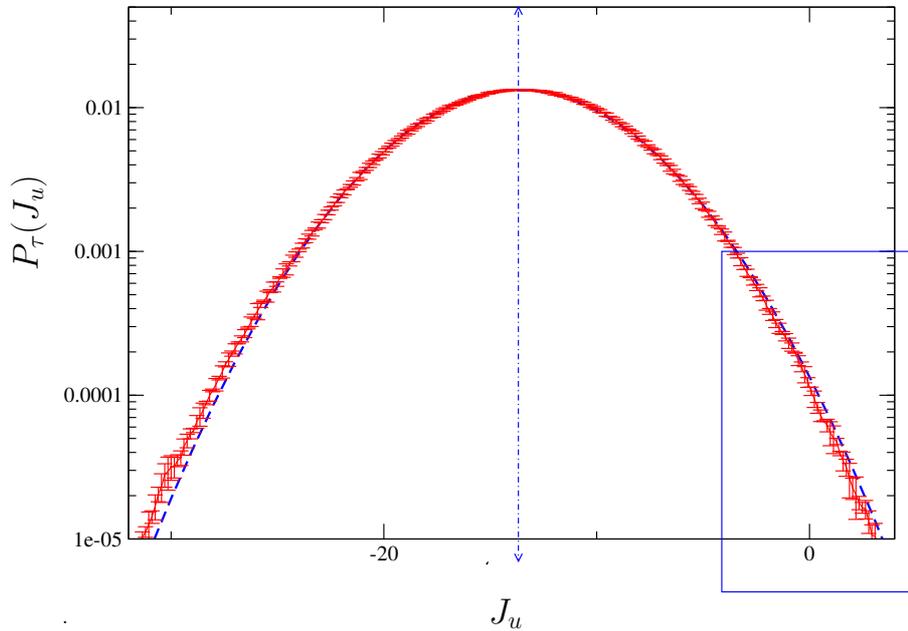


Figura 4.3: Se muestra la distribución de flujos de energía (línea continua) en el GLR con una diferencia de temperaturas en los baños $\Delta T = 50$. Debido a que para verificar el TF es necesario contar con un intervalo simétrico de mediciones, en esta simulación, de duración $\mathcal{T} = 1,052 \times 10^6 \tau$ con $\tau = 600$, el TF sólo puede verificarse en la región a la derecha, que está enmarcada por el rectángulo. Como puede apreciarse, en dicha región la distribución de las fluctuaciones deja de ser gaussiana: la línea segmentada corresponde a una función gaussiana calculada con los mismos parámetros estadísticos de la distribución experimental.

¹El TF extendido incluye una corrección cuadrática a la función lineal para las fluctuaciones que están en un rango de entre una y tres veces el valor promedio; para fluctuaciones mayores se llega a un valor de saturación [CoVZ03a].

4.2.1. Fluctuaciones no gaussianas

En nuestro sistema resulta difícil observar un comportamiento no gaussiano y obtener, al mismo tiempo, un intervalo simétrico de mediciones de corrientes con la estadística suficiente para llevar a cabo la prueba numérica del TF. No obstante, el comportamiento no gaussiano se observa experimentalmente en muchos sistemas fuera de equilibrio (e. g. en turbulencia). Por ello consideramos importante verificar el TF para nuestro sistema también en este caso. Llevamos a cabo una simulación canónica con temperaturas de los baños térmicos $T_1 = 120$ y $T_2 = 170$, con $N = 30$ partículas en el canal. La corriente promedio para esta simulación fue $J_u = -13,680 \pm 0,015$. Como se aprecia en la fig. 4.3, en este caso hemos observado ligeras (pero significativas) desviaciones del comportamiento gaussiano en las colas de la distribución de corrientes $P_\tau(J_u)$, la cual fue obtenida tras $1,052 \times 10^6 \tau$ mediciones, con $\tau = 600$. Como era de esperarse, en esta región la distribución de flujos de energía cumple con el TF, a pesar de las desviaciones del comportamiento gaussiano (fig. 4.4).

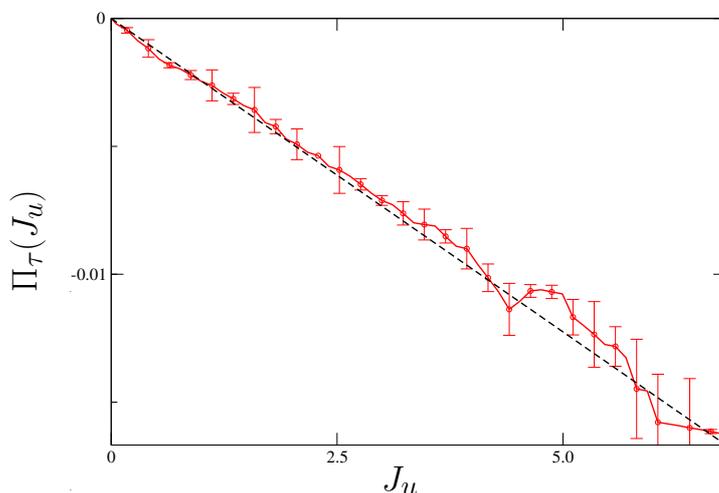


Figura 4.4: En esta gráfica se evalúa el TFE (curva continua) para el caso de las fluctuaciones *no gaussianas* que se muestran en la parte derecha de la distribución de la fig. 4.3. Esta fue una simulación canónica con temperaturas en los baños térmicos de $T_1 = 120$ y $T_2 = 170$. La línea discontinua indica la predicción teórica, una línea recta con pendiente $(\beta_2 - \beta_1) = -0,00245$.

4.3. Ensemble gran-canónico

En esta sección estudiamos el TF cuando el sistema está abierto e intercambia partículas con los baños termodinámicos. Dentro del sistema, las partículas se difunden e intercambian energía con los discos dispersores; cuando las partículas llegan a alguna de las paredes que colindan con los baños, éstas son absorbidas y desaparecen del sistema. Mientras tanto, otras partículas se emiten desde los baños a tiempos regulados por la tasa de emisión γ , fija en cada baño. Las partículas entran en el sistema con una energía y una posición dadas. Las

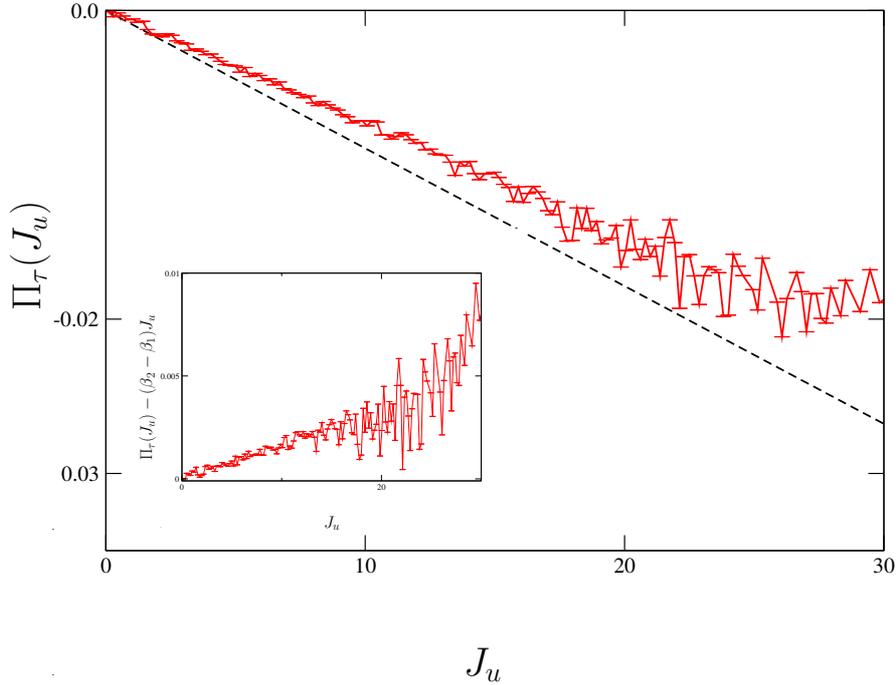


Figura 4.5: En esta figura se evalúa la fórmula del TF para la distribución marginal de corrientes de calor cuando el sistema GLR está abierto, con una diferencia de temperatura $\Delta T = 20$ y una diferencia de potencial químico $\Delta(\mu/T) = 0,1$ entre los baños termodinámicos. En este caso, se obtiene una línea recta al evaluar el funcional $\Pi_\tau(J_u)$ y graficarlo vs. J_u ; sin embargo, la pendiente $-7,0171 \times 10^{-4}$ del ajuste lineal correspondiente a estos datos difiere significativamente de $(\beta_2 - \beta_1) = -8,9286 \times 10^{-4}$, el cual sería el valor esperado si esta distribución marginal cumpliera con el TF.

velocidades con que dichas partículas entran están determinada por los valor nominales de la densidad media ρ y la temperatura T de cada baño, con potencial químico $\mu = T \ln \rho/T$ (correspondiente a un gas ideal).

Presentamos los datos obtenidos de simulaciones en estado estacionarios fuera de equilibrio del GLR con temperaturas $T_1 \neq T_2$ y diferencias de potencial químico impuestas al fijar distintas tasas de emisión de partículas de los baños $\gamma_1 \neq \gamma_2$. Para cada periodo de duración τ , se han medido simultáneamente la cantidad de partículas y la energía correspondiente que atraviesan el sistema, entre los baños termodinámicos, en cada extremo del canal. Con estas mediciones, se calculan las corrientes de energía J_u y de partículas J_n a través del canal. De este proceso, a lo largo de la simulación, hemos obtenido la estadística de flujos correspondiente, para el tiempo $t = \tau$ dado.

En la primera simulación las temperaturas de los baños fueron $T_1 = 140$ y $T_2 = 160$ y la diferencia de potencial químico $\Delta(\mu/T) = -0,1$. Los promedios de estas corrientes fueron $\bar{J}_u = -10,558 \pm 0,053$ y $\bar{J}_n = -6,402 \pm 0,132 \times 10^{-3}$; estos promedios fueron obtenidos tras un tiempo de simulación de $\mathcal{T} = 2,54 \times 10^5 \tau$, con $\tau = 600$. El número medio de partículas

dentro del canal fue $\bar{N} = 42,317 \pm 0,019$. Sabemos que, en el caso general, no es de esperar que las corrientes satisfagan un TF individualmente [LebS99]. En efecto, esto se verifica en la figura 4.5, donde se grafica $\Pi_\tau(J_u)$ vs. J_u para esta simulación y se aprecia claramente que la distribución marginal de la corriente de calor no satisface el TF. Como veremos más adelante, cuando hay flujos acoplados, el TF se verifica usando la distribución conjunta de las corrientes.

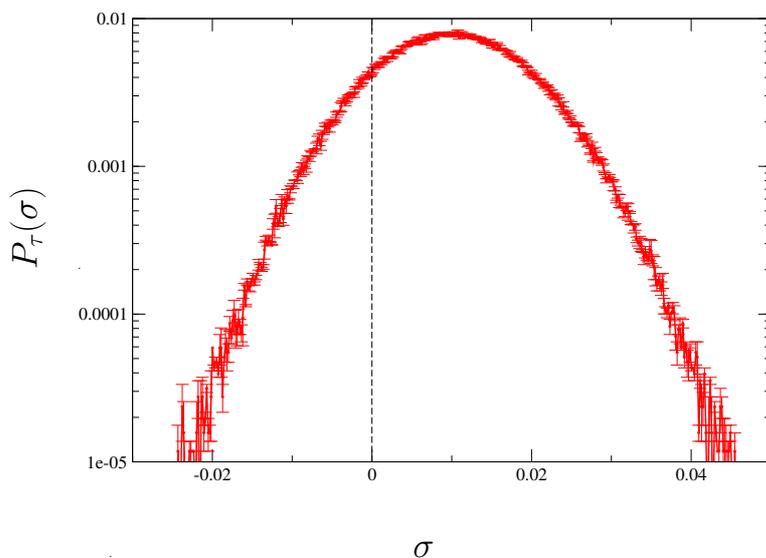


Figura 4.6: Gráfica semi-log de la distribución de probabilidad $P_\tau(\sigma)$ de la producción de entropía σ en el GLR, con $\tau = 600$. Los baños termodinámicos, situados a ambos extremos del canal, tienen temperaturas $T_1 = 140$ y $T_2 = 160$, mientras que las tasas de emisión γ_i , $i = 1, 2$, se han fijado para obtener, –usando la fórmula $\mu_i = T \ln(\gamma_i/T^{3/2})$ – una diferencia de potencial químico $\Delta(\mu/T) = -0,1$.

4.3.1. Producción de entropía

La producción de entropía es la cantidad que típicamente caracteriza la irreversibilidad de los procesos fuera de equilibrio. Así, como un primer paso para verificar la ecuación (3.43), la cual está expresada en términos de la probabilidad conjunta $P_\tau(J_u, J_n)$, resulta más sencillo verificar la ecuación siguiente

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(\sigma)}{P_\tau(-\sigma)} = \sigma, \quad (4.2)$$

donde $P_\tau(\sigma)$ es la distribución marginal de la producción de entropía

$$P_\tau(\sigma) = \int dJ_u dJ_n \delta[\sigma - (\beta_2 - \beta_1) J_u - (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n] P_\tau(J_u, J_n). \quad (4.3)$$

La ecuación (4.2) se puede derivar a partir del teorema de fluctuaciones para corrientes que se expresa en la ec. (3.43), como se muestra en el Apéndice B. Una de las *ventajas* de la

ecuación (4.2), respecto a la (3.43) – que desde luego es una afirmación más general –, es que hay experimentos donde la información de la que se dispone es la producción de entropía. Por otra parte, de acuerdo con la termodinámica irreversible, a un proceso cerca del equilibrio con flujos acoplados de masa y energía corresponde una tasa de producción de entropía $\sigma = (\beta_2 - \beta_1) J_u + (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n$. Así, para obtener la distribución $P_\tau(\sigma)$ a partir de la simulación del GLR, hemos usado las mediciones simultáneas de corrientes J_u y J_n que se obtienen durante la simulación a tiempos τ para calcular σ .

En la fig. 4.6 se muestra la distribución de la producción de entropía $P_\tau(\sigma)$, con $\tau = 600$. Hemos calculado esta distribución para la simulación descrita en la sec. 4.3, donde las temperaturas de los baños son $T_1 = 140$ y $T_2 = 160$ y las tasas de emisión fueron ajustadas para dar una diferencia de potencial químico $\Delta(\mu/T) = -0,1$. Con los promedios \bar{J}_u y \bar{J}_n obtenidos, el promedio correspondiente de la tasa de producción de entropía es $\bar{\sigma} = 8,969 \times 10^{-3}$.

En la fig. 4.7. se muestra la verificación del TF en este caso. La línea continua representa la simulación del GLR, con los parámetros dados arriba. Este resultado se compara con la línea de pendiente uno, trazada en la figura con la línea segmentada. Una regresión lineal nos da una pendientes de $0,9901 \pm 6,024 \times 10^{-4} \simeq 1$. Esto confirma la ecuación (4.2).

Ahora bien, es notorio que la ecuación (3.43) tiene un carácter más general, pues involucra la distribución conjunta $P_\tau(J_u, J_n)$; de modo que, en principio, al verificar la ecuación (4.2) para la tasa de producción de entropía, σ , hemos perdido algo de información. Esto es, para calcular la densidad de probabilidad $P_\tau(\sigma)$ se debe *promediar* sobre todos los valores de J_u y J_n que corresponden al mismo valor de σ . Sin embargo, como veremos adelante, aún cuando en el TF se considera la distribución conjunta de σ y una de las corrientes, la razón de las probabilidades en la fórmula (3.43) depende sólo del valor de σ , y no depende de las variaciones individuales de la corriente considerada.

Verificaremos la afirmación del párrafo anterior directamente de los datos obtenidos de la simulación. Dado que en nuestro caso contamos de hecho con mediciones de corrientes (J_u, J_n) podemos expresar la ec. (3.43) en términos de la producción de entropía σ y una de las corrientes, digamos J_u , como sigue:

Sea

$$P_\tau(J_u; \sigma) = \int dJ_n \delta[\sigma - [(\beta_2 - \beta_1) J_u + (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n]] P_\tau(J_u, J_n). \quad (4.4)$$

Entonces, como se muestra en el Apéndice B, la ecuación (3.43) toma la forma

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_u, +\sigma)}{P_\tau(-J_u, -\sigma)} = \sigma; \quad (4.5)$$

esta ecuación es simplemente una re-escritura de la (3.43) para las variables J_u y σ . Se puede obtener una ecuación similar para σ y J_n . Observemos que en el lado derecho de esta ecuación sólo tenemos a una de las variables. De modo que, para un conjunto de valores J_u y J_n que corresponden a la misma σ , debemos esperar que el funcional $\Pi_\tau(J_u, \sigma)$ dependa únicamente del valor de σ , sin importar cómo varíe una sola de las corrientes, sea J_u ó J_n , para el valor de σ dado.

En la fig. 4.8 se muestran las evaluaciones de $\Pi_\tau(J_u; \sigma)$ vs J_u (gráficas a la izquierda) y $\Pi_\tau(J_n; \sigma)$ vs. J_n (gráficas de la derecha) para el valor de σ que se indica en cada caso, y que

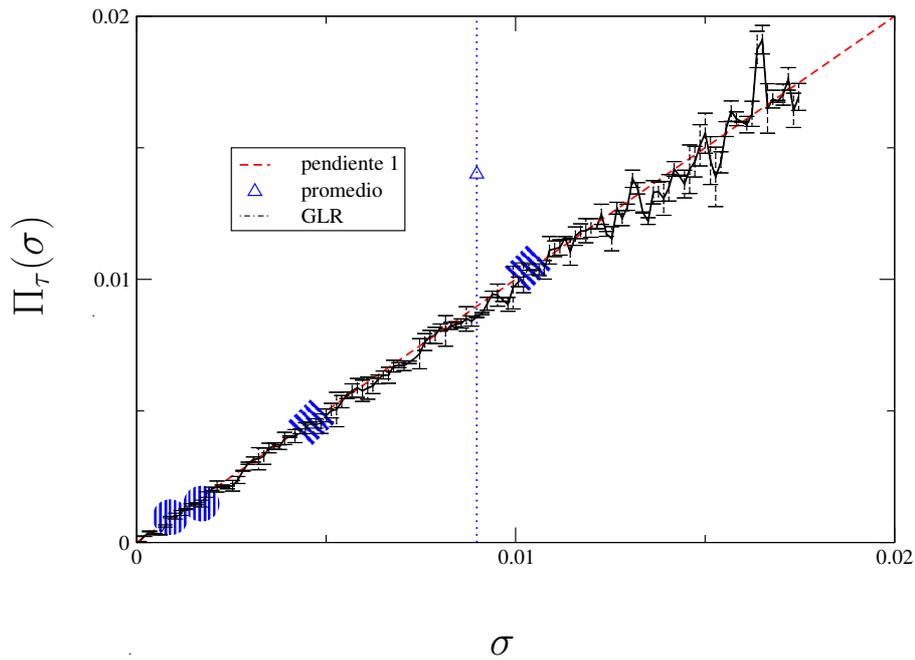


Figura 4.7: Funcional del teorema de fluctuaciones para la producción de entropía σ en el GLR abierto. Como se indica en la fig. 4.6, el sistema se ha puesto fuera de equilibrio imponiendo una diferencia de temperatura $\Delta T = 20$ entre los baños y de potencial químico $\Delta(\mu/T) = -0,1$. La línea vertical punteada está trazada en el valor promedio de la simulación. En la línea continua se graficará el funcional $\Pi_\tau(\sigma)$, con $\tau = 600$. Para esta curva, el ajuste por mínimos cuadrados da una pendiente de $0,9901 \pm 6,024 \times 10^{-4} \simeq 1$, lo cual es el resultado esperado (indicado con la línea segmentada). Sobre la línea experimental se han marcado además, con círculos y cuadrados a rayas, cuatro puntos de muestra: estos puntos se usarán para el análisis que se presentará a continuación, en la gráfica siguiente.

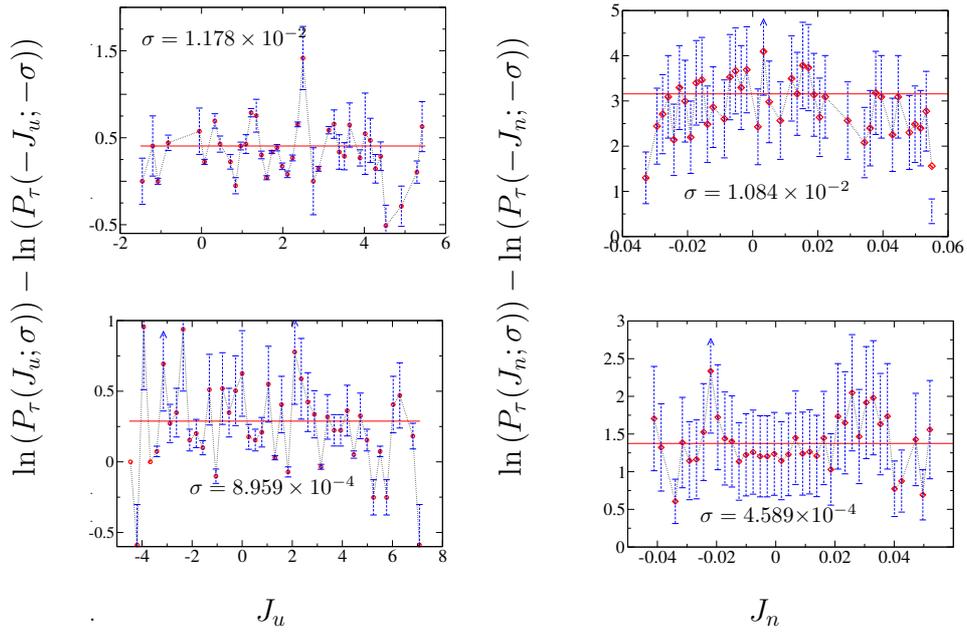


Figura 4.8: Análisis de tendencia del teorema de fluctuaciones en el GLR abierto, para los valores de producción de entropía σ que se han marcado en la gráfica. En cada prueba se consideran las mediciones de corrientes que corresponde al mismo valor de σ , dentro de un margen de $\Delta\sigma = 1,370 \times 10^{-4}$. En la parte izquierda, se grafica $\Pi_\tau(J_u, \sigma)$ vs J_u , para σ constante, y en la parte derecha se muestra la prueba complementaria, con $\Pi_\tau(J_n, \sigma)$ vs J_n , para los valores de σ indicados. En los cuatro casos, las curvas continuas corresponden al valor reportado en la figura anterior (en unidades de τ). Como puede apreciarse, los puntos de los respectivos análisis están dispersados uniformemente alrededor de estas líneas rectas, lo cual indica que el promedio de los datos coincide con el valor de $\Pi_\tau(\sigma)$, dentro de la precisión que permite nuestra estadística.

corresponde a los puntos escogidos en la fig. 4.7. En cada caso, se ha construido un histograma de corrientes a partir de los valores (J_u, J_n) que corresponden al valor de σ especificado y otro complementario a partir de los que corresponden a $-\sigma$. Como puede observarse en todos los casos de esta figura, las evaluaciones para cada valor de corriente están uniformemente distribuidas en torno a las líneas horizontales, que representan (en unidades de τ) la ordenada de ese valor de σ en la gráfica de la fig. 4.7. Esto corrobora que el lado derecho de la ec. (4.5) no obedece a las variaciones de la corriente por separado, sino al valor de la producción de entropía.

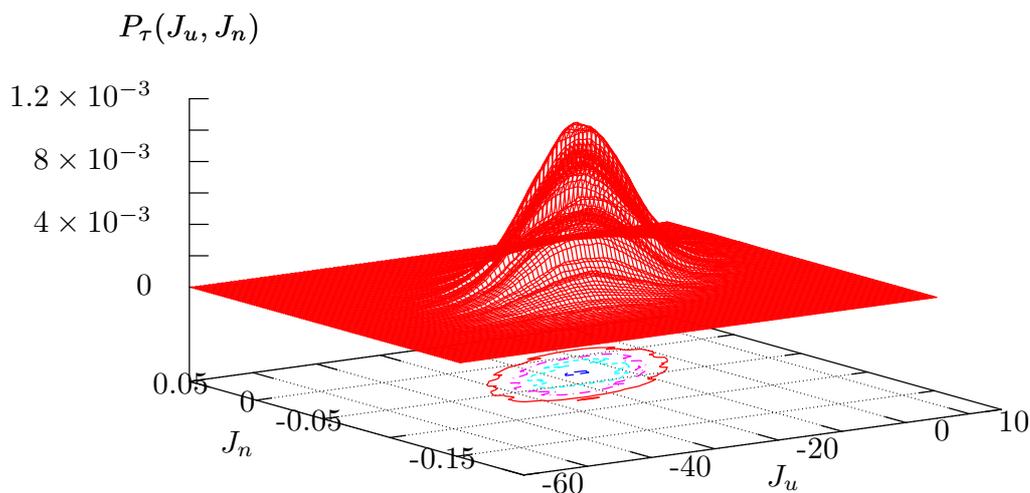


Figura 4.9: Distribución conjunta $P_\tau(J_u, J_n)$ en el GLR por un tiempo total de simulación de $\mathcal{T} = 5,23 \times 10^5 \tau$, con $\tau = 300$. Esta distribución fue medida con temperaturas de los baños $T_1 = 135$ y $T_2 = 165$ y una diferencia de potencial químico entre ellos de $\Delta(\mu/T) = -0,2$. Los promedios de corrientes de energía y partículas fueron $\bar{J}_u = -16,914 \pm 0,029$ y $\bar{J}_n = -3,431 \times 10^{-2} \pm 8,29 \times 10^{-5}$, respectivamente, mientras que el número promedio de partículas en el canal $\bar{N} = 34,356 \pm 0,01$.

4.3.2. Distribución conjunta de corrientes

Ahora presentamos la comprobación directa de la ec. (3.43) en el caso más general, para la distribución conjunta de corrientes $P_\tau(J_u, J_n)$ cuando hay transporte acoplado. Para verificar este resultado los parámetros de los baños se han tomado como $T_1 = 145$ y $T_2 = 155$; mientras que las tasas de emisión $\gamma_{1,2}$ han sido ajustadas (con una densidad media en los baños de $\rho = 2$) para dar una diferencia de potencial químico $\Delta(\mu/T) = -0,2$ entre ellos. Los promedios de corriente de energía y partículas en esta simulación fueron $\bar{J}_u = -16,914 \pm 0,029$ y $\bar{J}_n = -3,431 \times 10^{-2} \pm 8,29 \times 10^{-5}$.

En la fig. 4.9 se muestra la distribución de probabilidad conjunta $P_\tau(J_u, J_n)$ medida para un tiempo total $\mathcal{T} = 5,23 \times 10^5 \tau$, con $\tau = 300$.

En la fig. 4.10 hemos usado la distribución de probabilidad de la fig. 4.9 para evaluar el funcional $\Pi_\tau(J_u, J_n)$ en este caso. Como puede observarse, los datos numéricos caen dentro de un *plano* en la gráfica tridimensional. El plano cuadrado, que contiene a los datos

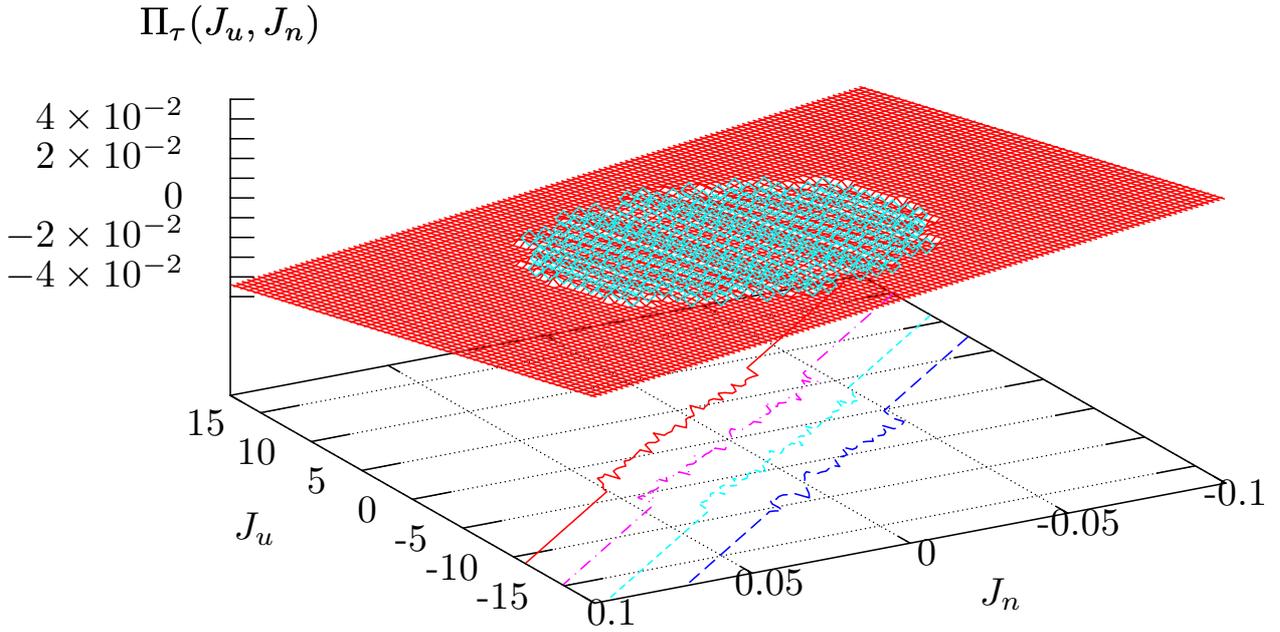


Figura 4.10: Se grafica el funcional del teorema de fluctuaciones de corrientes estacionarias $\Pi_\tau(J_u, J_n) = (\beta_2 - \beta_1) J_u + (\mu_1\beta_1 - \mu_2\beta_2) J_n$ en el sistema GLR abierto. Para obtener los datos experimentales se ha evaluado la ec. (4.1) para la distribución conjunta de corrientes de energía y masa $P_\tau(J_u, J_n)$ de la fig. 4.9. Estos datos se encuentran en la región central del plano definido por la predicción teórica $z(J_u, J_n) = (\beta_2 - \beta_1) J_u - (\mu_2\beta_2 - \mu_1\beta_1) J_n$, donde z es la parte derecha de la ec. (3.43). El ajuste lineal de los datos experimentales no dá los parámetros $-1,325 \times 10^{-3} \pm 9,87 \times 10^{-5}$, lo cual es aproximadamente igual al valor de $(\beta_2 - \beta_1) = -1,3468 \times 10^{-3}$ (en el eje J_u). El segundo parámetro del plano ajustado es $-0,1656 \pm 5,103 \times 10^{-2} \simeq (\mu_1\beta_1 - \mu_2\beta_2) = -0,2$

experimentales, está definido por la ecuación $z(J_u, J_n) = (\beta_2 - \beta_1) J_u - (\mu_2\beta_2 - \mu_1\beta_1) J_n$, la cual es la cantidad que para el caso hamiltoniano es la tasa producción de entropía de nuestro sistema, coincidiendo con la expresión de la termodinámica irreversible.

De esta forma se ha verificado el TF para varias corrientes en el sistema. Dado que las corrientes están acopladas, los datos de la fig. 4.10 muestran que, en el caso más general, sólo puede probarse una relación de fluctuaciones directa cuando se ha tomado la distribución conjunta de las corrientes presentes.

4.3.3. Campo constante externo

Como veremos en esta sección, cuando hay una sola fuerza externa en el estado estacionario, fuera de equilibrio, el TF se cumple también para la distribución marginal –esto es, la distribución de la corriente asociada a dicho potencial, integrada respecto a las demás corrientes,

En esta simulación consideramos una fuerza externa g aplicada al sistema abierto (e.g, la gravedad), con temperaturas en los extremos del canal $T_1 = T_2 = 150$ y potenciales químicos iguales, correspondientes a una densidad media $\rho_1 = \rho_2 = 2$ en ambos baños termodinámicos.

Suponiendo que el campo ejerce sobre las partículas de masa m una fuerza de magnitud mg , en el estado estacionario ENE se establece un transporte de partículas, así como un transporte de calor asociado. De esta forma, el campo g da lugar a una diferencia de potencial químico $\Delta(\mu) = mgL$, el equivalente al trabajo necesario para transportar una partícula a lo largo del canal de longitud L . Para un periodo $t = \tau$, la disipación de energía en el canal es $\sigma = \beta mgL \cdot J_n$, donde J_n es la corriente de partículas, β es la temperatura inversa de los baños y m, g, L son constantes. Observemos que en este caso el gradiente de temperatura en la ec. (3.43) es cero. Por tanto, esperamos que el TF se cumpla para la distribución marginal de la corriente de partículas $P_\tau(J_n) = \int dJ_u P_\tau(J_u, J_n)$, puesto que ésta es la corriente asociada al gradiente termodinámico (ver Apéndice B).

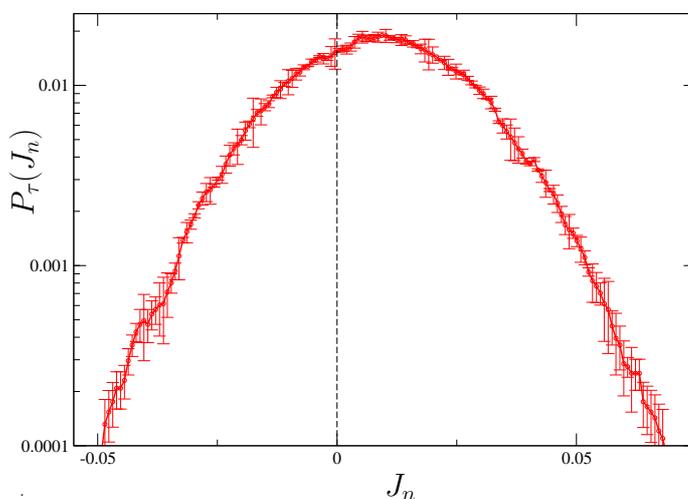


Figura 4.11: Gráfica semi-logarítmica de la distribución marginal de corrientes $P_\tau(J_n)$ en el GLR abierto bajo la acción de un campo externo $g = 0,5$ aplicado. Las densidades medias fueron $\rho_1 = \rho_2 = 2,0$ y las temperaturas $T_1 = T_2 = 150$ en los baños. Como puede apreciarse, la distribución no es simétrica respecto a cero (línea discontinua). La simulación duró un tiempo total $\mathcal{T} = 1,502 \times 10^5 \tau$, con $\tau = 600$. El promedio de la corriente de partículas fue $\bar{J}_n = 8,976 \pm 0,105 \times 10^{-3}$ y el número medio de partículas en el canal fue $\bar{N} = 41,207 \pm 0,014$.

De acuerdo a lo anterior, en este caso esperamos que se cumpla la siguiente ecuación

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(J_n)}{P_\tau(-J_n)} = \beta mgL J_n. \quad (4.6)$$

El campo externo en la simulación que consideramos tiene valor $g = -0,5$. Esto da un valor de $\beta mgL = -0,1$ (con $m = 1, L = 30$ y $T = 150$) como la constante esperada en la relación lineal del TF. En la fig. 4.11 se muestra la distribución marginal de J_n medida en esta simulación con $\tau = 600$ sobre un tiempo total de simulación $\mathcal{T} \simeq 1,5 \times 10^5 \tau$. Los promedios de las corrientes de energía y de partículas en este caso son $\bar{J}_u = -1,752 \pm 0,039$ y $\bar{J}_n = -8,976 \times 10^{-3} \pm 1,047 \times 10^{-4}$, respectivamente.

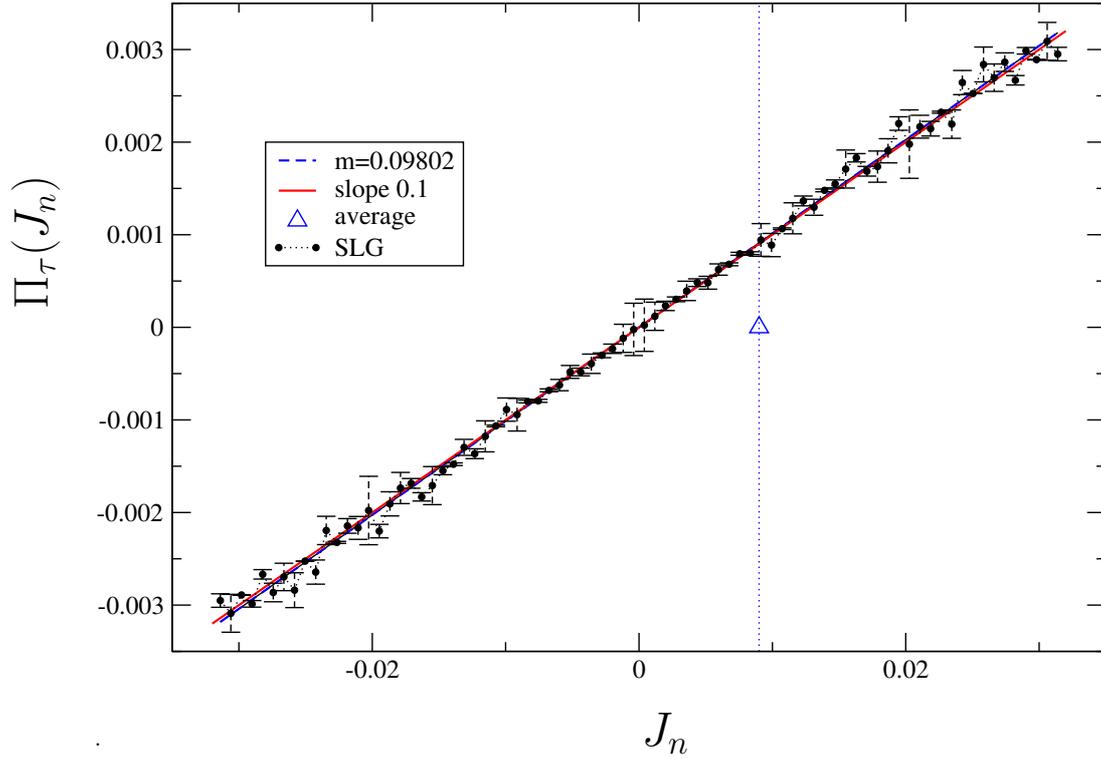


Figura 4.12: Funcional del teorema de fluctuaciones TF para la distribución marginal de corrientes de partículas, $P_\tau(J_n)$, con $\tau = 600$. En este caso, el GLR se mantiene fuera de equilibrio mediante un campo externo de valor $g = 0,5$. Los baños se mantienen a la misma temperatura $T = 150$ y tasa de emisión $\gamma = 2\sqrt{150}$ corresponde a una densidad media $\rho = 2$. La línea punteada que está uniendo los círculos muestra la evaluación del funcional $\Pi_\tau(J_n)$ mientras que, para comparación, la línea continua muestra el valor teórico de la constante $\beta mgL = 0,1$, el cual representa la fuerza termodinámica que mantiene al sistema fuera de equilibrio. La línea segmentada muestra el ajuste lineal de los datos experimentales, cuya pendiente es $9,0828 \times 10^{-2} \pm 2,53 \times 10^{-4}$.

En la fig. 4.12 se evalúa la ec. (4.1) usando la distribución marginal $P_\tau(J_n)$ de la fig. 4.11. El triángulo en esta figura indica el punto donde las fluctuaciones son del orden del promedio de la distribución, \bar{J}_n . El ajuste lineal de los datos da una pendiente de $9,08 \times 10^{-2} \pm 2,53 \times 10^{-4}$; como puede observarse en la gráfica, especialmente en la región correspondiente a $|J_n| \leq \bar{J}_n$, hay una gran cercanía entre los datos experimentales y el valor esperado de la pendiente de 0,1. Nótese el parecido de este resultado, donde se grafica $\Pi_\tau(J_n)$ vs J_n , con la fig. 4.2, donde se grafica $\Pi_\tau(J_u)$ vs J_u (ensemble canónico); en ambos casos, la pendiente del ajuste lineal corresponde a la magnitud de la fuerza termodinámica correspondiente; la única diferencia es que, en el primer caso, donde hay transporte acoplado, la distribución correspondiente es una marginal de la corriente asociada al gradiente externo.

Capítulo 5

Discusión y conclusiones

5.1. El comportamiento irreversible

De acuerdo a lo estudiado aquí podemos afirmar que el ingrediente fundamental para obtener los teoremas de fluctuaciones en el caso hamiltoniano debe atribuirse a la naturaleza de los baños termodinámicos. El hecho de que los estados microscópicos en los baños termodinámicos tengan una distribución gibbsiana es una componente fundamental en la derivación del TF. Por una parte, el sistema tiene un medio ambiente heterogéneo, compuesto por fases en equilibrio termodinámico. Por otra parte, las interacciones que ocurren tienen un carácter exclusivamente dinámico para los baños, no alteran su descripción termodinámica: tanto partículas como energía pueden entrar y salir de éstos sin que esto haga que su estado de equilibrio cambie.

Estrictamente, la derivación del TF exacto (3.23) de la sección 3.1 depende sólo de la hipótesis de baños termodinámicos mencionada. Este resultado es similar al TFT de Evans-Searles, donde se compara la probabilidad de las condiciones iniciales que son imágenes temporales entre sí en una dinámica no hamiltoniana [EvSe94]. Más aún, para un solo baño termodinámico, la ecuación (3.23) es incluso similar al teorema de trabajo de Crooks que fue formulado para un sistema discreto y markoviano [Cro98]. No obstante, el resultado exacto es difícil de verificar numéricamente, pues tendríamos que controlar los estados iniciales del sistema y ser capaces de observar los estados finales para construir una estadística con ellos (en otras palabras, dado el gran número de estados finales posibles, el TFE parece ser prácticamente inobservable).

Por otra parte, para la derivación del TF estacionario, en la sección 3.2, hemos supuesto adicionalmente que la dinámica en nuestro sistema es en cierto grado caótica, lo cual hace aceptable una descripción estocástica de las corrientes; en otras palabras, de esta manera se puede asegurar que las corrientes estacionarias sean descritas como variables aleatorias, idénticamente distribuidas e independientes entre sí, durante el tiempo τ que corresponde a cada fluctuación. Este requerimiento es necesario para darle rigor a la prueba e implica suponer que existe un tiempo de descorrelación de las variables del espacio fase, lo cual es perfectamente razonable para los sistemas difusivos. Ahora, en principio, el carácter aleatorio en la dinámica es una suposición plausible para los gases de Lorentz [Bun81]. Más aún, en nuestro caso, la dinámica del GLR tiene la propiedad del equilibrio térmico local, lo cual

permite que podamos extender tal suposición a las variables de momento en el espacio fase del sistema, es decir, a las corrientes de calor; esta es la diferencia crucial del GLR respecto al gas de Lorentz normal, en el cual la energía de las partículas no puede equilibrarse, pues no se cuenta con ninguna interacción de tipo energético.

En nuestro arreglo hamiltoniano global, en tanto que los estados microscópicos estén descorrelacionados en la parte que corresponde a los baños, el TFE resulta válido aún para cualquier caso donde el sistema fuera de equilibrio tenga simplemente una dinámica reversible. No obstante, el hecho de que exista ETL dentro del sistema GLR hace posible un TFE local. La dinámica interactuante del GLR tiene la propiedad de poder corregir ciertas *imperfecciones* provenientes de los baños. Aún en el caso en que los depósitos de energía y/o partículas no sean gibbsianos, i. e., que sus estados no tengan una distribución correspondiente a gases ideales perfectos, es posible verificar numéricamente el TFE incluso *dentro* del sistema (lejos de los baños), que es el lugar donde se observan los procesos de transporte.

Ahora, desde el punto de vista numérico, el equilibrio térmico local parece ser una condición suficiente para que se cumpla el TFE. Al parecer el TFE que hemos derivado en esta tesis se cumplirá siempre que en un sistema hamiltoniano clásico (fuera de equilibrio) exista una escala de tiempo de relajación local, mucho menor que la escala de relajación global del sistema. En dicha escala de tiempo el sistema estará compuesto por distintos subsistemas o fases que son estadísticamente independientes entre sí y en los que se ha establecido un equilibrio local. Entonces los grados de libertad que corresponden a cada una de estas regiones tendrán distribuciones gibbsianas. Esto nos permitirá ya verificar el TF para cualquier región intermedia dentro del sistema. Desde luego, hay escalas espaciales y temporales características para cada sistema que hacen que la derivación del TFE hamiltoniano que hemos presentado tenga sentido. No obstante, aunque lo anterior parece ser heurísticamente correcto, y contamos con la experiencia numérica de algunas simulaciones en donde se comprueba el TFE dentro del sistema, no se podría derivar un TFT (válido para todo tiempo) sin hacer referencia a un estado de equilibrio.

Para llegar a una versión más local que la descrita arriba del TF, en el caso hamiltoniano, tendríamos quizá que volver a revisar los resultados de la teoría de sistemas dinámicos y ocuparnos del espacio fase de las variables microscópicas *rápidas* en experimentos con menos grados de libertad que los que hemos presentado aquí. Este es en sí un posible tema de investigación en el mismo GLR.

En la escala hidrodinámica otro tema posible es investigar el transporte acoplado fuera del régimen lineal, por ejemplo con gradientes de temperatura (altos); si hay además un campo externo que actúe en sentido contrario al gradiente de temperatura, quizás es posible observar algún grado de turbulencia o convección.

5.2. Conclusión

En esta tesis se ha estudiado un sistema hamiltoniano reversible que exhibe un comportamiento irreversible a nivel macroscópico. En este contexto hemos derivado el TF para las corrientes de calor y/o masa desde el nivel microscópico usando la reversibilidad temporal del sistema. El sistema está fuera de equilibrio al ponerse en contacto con baños termodinámicos (que también son sistemas hamiltonianos y reversibles). Posteriormente hemos comprobado

el TFE numéricamente en el gas de Lorentz con rotores (GLR), un modelo mecánico de muchas partículas que cumple con la hipótesis de equilibrio térmico local en el estado estacionario, fuera de equilibrio, gracias a su mecanismo de interacción entre rotores y partículas vía colisiones elásticas.

Nuestras motivaciones principales han sido las siguientes. Por una parte, dar una formulación del TF en el caso hamiltoniano en términos de las corrientes. Por otra parte, completar este ejercicio mediante la aplicación del TF a un modelo concreto y realista. Ambas tareas han resultado finalmente exitosas. Tanto los resultados teóricos como los numéricos que presentamos en esta tesis son importantes por las razones que exponemos a continuación.

En primer lugar, presentamos un resultado exacto (3.23), válido para tiempos finitos $t = \tau$, que corresponde al TFT con las corrientes como variables. Este resultado está dado en términos de los estados inicial y final del sistema en cada fluctuación; es de hecho una versión similar al teorema *detallado* de [Jar00]. No obstante, la expresión que presentamos aquí pone de relieve la información física que da lugar al rompimiento de la simetría temporal: el cociente entre las probabilidades condicionales – las cuales, debido a la reversibilidad microscópica, se presentan siempre en pares – resulta ser una combinación de factores de Boltzmann de los estados inicial y final del sistema. Aún cuando el sistema mismo no se encuentra en equilibrio, a final de cuentas estos factores reflejan la naturaleza de los baños, los cuales están en equilibrio termodinámico.

En el caso estacionario, obtenemos la igualdad (3.43), en la cual el TFE queda formulado en términos de las observables fundamentales de la teoría de transporte (ec. (1.33)). De esta forma se ha mostrado que cuando se usan las corrientes como observables, el funcional de grandes desviaciones del TF puede ser identificado directamente con la expresión estándar para la tasa de producción de entropía de un proceso de transporte (ec. (1.33)). La única diferencia es que dicha cantidad es calculada para el tiempo de fluctuación τ .

En contraste con la mayoría de las formulaciones del TF, con las corrientes no es necesario especificar qué se entiende por la variable que fluctúa. Este problema se enfrenta cada vez que se habla de la entropía, puesto que en principio la entropía sólo está definida para un ensemble de estados microscópicos en equilibrio. Consideramos además provechoso el probar numéricamente estas relaciones en un modelo específico (GLR), el cual cuenta con las propiedades suficientes para ser considerado un modelo realista de transporte.

Las comprobaciones numéricas del TFE para corrientes en el GLR se han presentado en una variedad de situaciones fuera de equilibrio y en distintos ensembles estadísticos. En la primera simulación (ensemble canónico) hemos verificado el TFE para las corrientes de energía: la pendiente que se obtiene al graficar el funcional del TF vs. la corriente lleva directamente al valor del gradiente de temperatura que se ha impuesto sobre el sistema (en términos de las temperaturas inversas de los baños). En el ensemble gran canónico (sistema abierto), donde hay transporte acoplado de masa y energía, hemos mostrado lo siguiente:

- Cuando hay varios gradientes externos, la simetría de TF se cumple sólo para la distribución conjunta de las corrientes presentes en el sistema. El TFE resulta ser directamente proporcional a la tasa de producción de entropía de la termodinámica irreversible. En este caso ninguna de las distribuciones marginales de las corrientes cumple con el TFE.

- También se ha verificado el TFE para la distribución conjunta de la producción de entropía σ y para ésta con cualquiera de las corrientes. En este último caso se ha constatado que el valor correspondiente no depende de las variaciones individuales de alguna de las corrientes, sino del valor de σ .
- Cuando el sistema está abierto, pero hay una sola fuerza externa, el TFE se cumple para la distribución marginal de la corriente asociada a dicho gradiente. Como se ha presentado aquí, con un campo externo actuando sobre las partículas la distribución marginal correspondiente es la de corriente de partículas.

En la actualidad, tanto los teoremas de fluctuaciones como el teorema del trabajo (o relación de Jarzynski) han contribuido en gran medida al entendimiento de los fenómenos fuera de equilibrio desde el punto de vista de la Física Estadística. Ambos son componentes clave dentro de un cuerpo de resultados teóricos que podrían dar lugar, en los años venideros, a la formulación de una descripción estadística general para los sistemas arbitrariamente fuera del equilibrio. En cierta forma dicha descripción sería análoga al formalismo de Gibbs para sistemas de equilibrio y, al parecer, estaría basada precisamente en el estudio de las fluctuaciones del sistema [MNW08, MaeN08]. En este sentido, consideramos que muchos de los aspectos fundamentales, conceptuales o técnicos, que puedan encontrarse a lo largo de tan formidable tarea, bien pueden ser analizados y/o aclarados via el estudio de ejemplos concretos, acompañándoles con trabajo numérico. Como tal el sistema hamiltoniano GLR que se ha usado aquí es un contexto físico ideal ya sea para investigar explícitamente el papel, la relevancia y/o la validez de las nuevas relaciones y/o teoremas de fluctuaciones. Tal podría ser el caso, por ejemplo, respecto al TF para variables simétricas en el tiempo de [MaeW03]. Sin duda lo anterior sería una gran ayuda para construir la estructura general de los sistemas fuera de equilibrio.

Al mismo tiempo, en este trabajo se ha hecho énfasis en el uso de la estadística de corrientes como una de las herramientas principales de análisis en sistemas fuera de equilibrio, pues, a diferencia de la entropía, las corrientes tienen una definición clara e inmediata en estos casos – aún a escalas microscópicas. Adicionalmente, los resultados teóricos como los TF expresados en términos de cantidades básicas les hace mejor aplicables desde el punto de vista experimental [CilL98]-[Sha05].

Capítulo 5

Discusión y conclusiones

5.1. El comportamiento irreversible

De acuerdo a lo estudiado aquí podemos afirmar que el ingrediente fundamental para obtener los teoremas de fluctuaciones en el caso hamiltoniano debe atribuirse a la naturaleza de los baños termodinámicos. El hecho de que los estados microscópicos en los baños termodinámicos tengan una distribución gibbsiana es una componente fundamental en la derivación del TF. Por una parte, el sistema tiene un medio ambiente heterogéneo, compuesto por fases en equilibrio termodinámico. Por otra parte, las interacciones que ocurren tienen un carácter exclusivamente dinámico para los baños, no alteran su descripción termodinámica: tanto partículas como energía pueden entrar y salir de éstos sin que esto haga que su estado de equilibrio cambie.

Estrictamente, la derivación del TF exacto (3.23) de la sección 3.1 depende sólo de la hipótesis de baños termodinámicos mencionada. Este resultado es similar al TFT de Evans-Searles, donde se compara la probabilidad de las condiciones iniciales que son imágenes temporales entre sí en una dinámica no hamiltoniana [EvSe94]. Más aún, para un solo baño termodinámico, la ecuación (3.23) es incluso similar al teorema de trabajo de Crooks que fue formulado para un sistema discreto y markoviano [Cro98]. No obstante, el resultado exacto es difícil de verificar numéricamente, pues tendríamos que controlar los estados iniciales del sistema y ser capaces de observar los estados finales para construir una estadística con ellos (en otras palabras, dado el gran número de estados finales posibles, el TFE parece ser prácticamente inobservable).

Por otra parte, para la derivación del TF estacionario, en la sección 3.2, hemos supuesto adicionalmente que la dinámica en nuestro sistema es en cierto grado caótica, lo cual hace aceptable una descripción estocástica de las corrientes; en otras palabras, de esta manera se puede asegurar que las corrientes estacionarias sean descritas como variables aleatorias, idénticamente distribuidas e independientes entre sí, durante el tiempo τ que corresponde a cada fluctuación. Este requerimiento es necesario para darle rigor a la prueba e implica suponer que existe un tiempo de descorrelación de las variables del espacio fase, lo cual es perfectamente razonable para los sistemas difusivos. Ahora, en principio, el carácter aleatorio en la dinámica es una suposición plausible para los gases de Lorentz [Bun81]. Más aún, en nuestro caso, la dinámica del GLR tiene la propiedad del equilibrio térmico local, lo cual

permite que podamos extender tal suposición a las variables de momento en el espacio fase del sistema, es decir, a las corrientes de calor; esta es la diferencia crucial del GLR respecto al gas de Lorentz normal, en el cual la energía de las partículas no puede equilibrarse, pues no se cuenta con ninguna interacción de tipo energético.

En nuestro arreglo hamiltoniano global, en tanto que los estados microscópicos estén descorrelacionados en la parte que corresponde a los baños, el TFE resulta válido aún para cualquier caso donde el sistema fuera de equilibrio tenga simplemente una dinámica reversible. No obstante, el hecho de que exista ETL dentro del sistema GLR hace posible un TFE local. La dinámica interactuante del GLR tiene la propiedad de poder corregir ciertas *imperfecciones* provenientes de los baños. Aún en el caso en que los depósitos de energía y/o partículas no sean gibbsianos, i. e., que sus estados no tengan una distribución correspondiente a gases ideales perfectos, es posible verificar numéricamente el TFE incluso *dentro* del sistema (lejos de los baños), que es el lugar donde se observan los procesos de transporte.

Ahora, desde el punto de vista numérico, el equilibrio térmico local parece ser una condición suficiente para que se cumpla el TFE. Al parecer el TFE que hemos derivado en esta tesis se cumplirá siempre que en un sistema hamiltoniano clásico (fuera de equilibrio) exista una escala de tiempo de relajación local, mucho menor que la escala de relajación global del sistema. En dicha escala de tiempo el sistema estará compuesto por distintos subsistemas o fases que son estadísticamente independientes entre sí y en los que se ha establecido un equilibrio local. Entonces los grados de libertad que corresponden a cada una de estas regiones tendrán distribuciones gibbsianas. Esto nos permitirá ya verificar el TF para cualquier región intermedia dentro del sistema. Desde luego, hay escalas espaciales y temporales características para cada sistema que hacen que la derivación del TFE hamiltoniano que hemos presentado tenga sentido. No obstante, aunque lo anterior parece ser heurísticamente correcto, y contamos con la experiencia numérica de algunas simulaciones en donde se comprueba el TFE dentro del sistema, no se podría derivar un TFT (válido para todo tiempo) sin hacer referencia a un estado de equilibrio.

Para llegar a una versión más local que la descrita arriba del TF, en el caso hamiltoniano, tendríamos quizá que volver a revisar los resultados de la teoría de sistemas dinámicos y ocuparnos del espacio fase de las variables microscópicas *rápidas* en experimentos con menos grados de libertad que los que hemos presentado aquí. Este es en sí un posible tema de investigación en el mismo GLR.

En la escala hidrodinámica otro tema posible es investigar el transporte acoplado fuera del régimen lineal, por ejemplo con gradientes de temperatura (altos); si hay además un campo externo que actúe en sentido contrario al gradiente de temperatura, quizás es posible observar algún grado de turbulencia o convección.

5.2. Conclusión

En esta tesis se ha estudiado un sistema hamiltoniano reversible que exhibe un comportamiento irreversible a nivel macroscópico. En este contexto hemos derivado el TF para las corrientes de calor y/o masa desde el nivel microscópico usando la reversibilidad temporal del sistema. El sistema está fuera de equilibrio al ponerse en contacto con baños termodinámicos (que también son sistemas hamiltonianos y reversibles). Posteriormente hemos comprobado

el TFE numéricamente en el gas de Lorentz con rotores (GLR), un modelo mecánico de muchas partículas que cumple con la hipótesis de equilibrio térmico local en el estado estacionario, fuera de equilibrio, gracias a su mecanismo de interacción entre rotores y partículas vía colisiones elásticas.

Nuestras motivaciones principales han sido las siguientes. Por una parte, dar una formulación del TF en el caso hamiltoniano en términos de las corrientes. Por otra parte, completar este ejercicio mediante la aplicación del TF a un modelo concreto y realista. Ambas tareas han resultado finalmente exitosas. Tanto los resultados teóricos como los numéricos que presentamos en esta tesis son importantes por las razones que exponemos a continuación.

En primer lugar, presentamos un resultado exacto (3.23), válido para tiempos finitos $t = \tau$, que corresponde al TFT con las corrientes como variables. Este resultado está dado en términos de los estados inicial y final del sistema en cada fluctuación; es de hecho una versión similar al teorema *detallado* de [Jar00]. No obstante, la expresión que presentamos aquí pone de relieve la información física que da lugar al rompimiento de la simetría temporal: el cociente entre las probabilidades condicionales – las cuales, debido a la reversibilidad microscópica, se presentan siempre en pares – resulta ser una combinación de factores de Boltzmann de los estados inicial y final del sistema. Aún cuando el sistema mismo no se encuentra en equilibrio, a final de cuentas estos factores reflejan la naturaleza de los baños, los cuales están en equilibrio termodinámico.

En el caso estacionario, obtenemos la igualdad (3.43), en la cual el TFE queda formulado en términos de las observables fundamentales de la teoría de transporte (ec. (1.33)). De esta forma se ha mostrado que cuando se usan las corrientes como observables, el funcional de grandes desviaciones del TF puede ser identificado directamente con la expresión estándar para la tasa de producción de entropía de un proceso de transporte (ec. (1.33)). La única diferencia es que dicha cantidad es calculada para el tiempo de fluctuación τ .

En contraste con la mayoría de las formulaciones del TF, con las corrientes no es necesario especificar qué se entiende por la variable que fluctúa. Este problema se enfrenta cada vez que se habla de la entropía, puesto que en principio la entropía sólo está definida para un ensemble de estados microscópicos en equilibrio. Consideramos además provechoso el probar numéricamente estas relaciones en un modelo específico (GLR), el cual cuenta con las propiedades suficientes para ser considerado un modelo realista de transporte.

Las comprobaciones numéricas del TFE para corrientes en el GLR se han presentado en una variedad de situaciones fuera de equilibrio y en distintos ensembles estadísticos. En la primera simulación (ensemble canónico) hemos verificado el TFE para las corrientes de energía: la pendiente que se obtiene al graficar el funcional del TF vs. la corriente lleva directamente al valor del gradiente de temperatura que se ha impuesto sobre el sistema (en términos de las temperaturas inversas de los baños). En el ensemble gran canónico (sistema abierto), donde hay transporte acoplado de masa y energía, hemos mostrado lo siguiente:

- Cuando hay varios gradientes externos, la simetría de TF se cumple sólo para la distribución conjunta de las corrientes presentes en el sistema. El TFE resulta ser directamente proporcional a la tasa de producción de entropía de la termodinámica irreversible. En este caso ninguna de las distribuciones marginales de las corrientes cumple con el TFE.

- También se ha verificado el TFE para la distribución conjunta de la producción de entropía σ y para ésta con cualquiera de las corrientes. En este último caso se ha constatado que el valor correspondiente no depende de las variaciones individuales de alguna de las corrientes, sino del valor de σ .
- Cuando el sistema está abierto, pero hay una sola fuerza externa, el TFE se cumple para la distribución marginal de la corriente asociada a dicho gradiente. Como se ha presentado aquí, con un campo externo actuando sobre las partículas la distribución marginal correspondiente es la de corriente de partículas.

En la actualidad, tanto los teoremas de fluctuaciones como el teorema del trabajo (o relación de Jarzynski) han contribuido en gran medida al entendimiento de los fenómenos fuera de equilibrio desde el punto de vista de la Física Estadística. Ambos son componentes clave dentro de un cuerpo de resultados teóricos que podrían dar lugar, en los años venideros, a la formulación de una descripción estadística general para los sistemas arbitrariamente fuera del equilibrio. En cierta forma dicha descripción sería análoga al formalismo de Gibbs para sistemas de equilibrio y, al parecer, estaría basada precisamente en el estudio de las fluctuaciones del sistema [MNW08, MaeN08]. En este sentido, consideramos que muchos de los aspectos fundamentales, conceptuales o técnicos, que puedan encontrarse a lo largo de tan formidable tarea, bien pueden ser analizados y/o aclarados via el estudio de ejemplos concretos, acompañándoles con trabajo numérico. Como tal el sistema hamiltoniano GLR que se ha usado aquí es un contexto físico ideal ya sea para investigar explícitamente el papel, la relevancia y/o la validez de las nuevas relaciones y/o teoremas de fluctuaciones. Tal podría ser el caso, por ejemplo, respecto al TF para variables simétricas en el tiempo de [MaeW03]. Sin duda lo anterior sería una gran ayuda para construir la estructura general de los sistemas fuera de equilibrio.

Al mismo tiempo, en este trabajo se ha hecho énfasis en el uso de la estadística de corrientes como una de las herramientas principales de análisis en sistemas fuera de equilibrio, pues, a diferencia de la entropía, las corrientes tienen una definición clara e inmediata en estos casos – aún a escalas microscópicas. Adicionalmente, los resultados teóricos como los TF expresados en términos de cantidades básicas les hace mejor aplicables desde el punto de vista experimental [CilL98]-[Sha05].

Parte III

Apéndices

Apéndice A

Probabilidad de grandes desviaciones

Las fluctuaciones de equilibrio han sido un tema común de estudio dentro de la Física Estadística. No se sabe mucho todavía respecto a las fluctuaciones en sistemas macroscópicos fuera de equilibrio. Sin embargo, en muchos sistemas fuera de equilibrio sujetos a forzamientos externos se observan fluctuaciones grandes; por ejemplo, en estructuras nanométricas y biomoléculas (ADN y proteínas) que están en contacto con un baño térmico a temperatura T . Para sistemas tan pequeños, las fluctuaciones son grandes desviaciones respecto al comportamiento promedio, y el estudio de éstas resultan muy relevante para su descripción. De esta forma, el estudio de las fluctuaciones fuera de equilibrio ha dado lugar a los teoremas de fluctuaciones, que originalmente fueron conocidos por los trabajos de Evans-Searles y Gallavotti-Cohen. Para derivar estos teoremas la teoría de la probabilidad de grandes desviaciones es un ingrediente esencial. Presentamos un resumen a continuación, tomado en su mayor parte de [Sin92].

Supongamos que se tiene una secuencia de n variables aleatorias independientes entre sí, ξ_k , con $k = 1, \dots, n$. Denotaremos la esperanza matemática de cada variable por m_k y supondremos que su varianza $\delta_k < \infty$. Estamos interesados en la probabilidad de grandes desviaciones respecto al promedio, $P(|\sum_{k=1}^n \xi_k - \sum_{k=1}^n m_k| \geq z)$. Esta probabilidad puede ser estimada mediante la desigualdad de Chebyshev:

$$P\left(\left|\sum_{k=1}^n \xi_k - \sum_{k=1}^n m_k\right| \geq z\right) \leq \frac{1}{z^2} \sum_{k=1}^n \delta_k. \quad (\text{A.1})$$

En particular, si las variables aleatorias ξ_k están idénticamente distribuidas, entonces, para una constante C dada, que no depende de n , tenemos

$$P\left(\left|\sum_{k=1}^n \xi_k - \sum_{k=1}^n m_k\right| \geq z\right) \leq \begin{cases} i) & \delta/C^2 & \text{si } z = C\sqrt{n} \\ ii) & \delta/C^2 n & \text{si } z = Cn \end{cases}, \quad \delta = \delta_k \quad (\text{A.2})$$

donde $\delta_k = \delta$ indica que todas las variables tienen la misma varianza.

Por el teorema del límite central, sabemos que en el caso $i)$ cuando $n \rightarrow \infty$, la probabilidad converge a un valor límite positivo, el cual puede calcularse usando la distribución gaussiana. Esto quiere decir que en el caso $i)$ el orden de magnitud de la estimación dada por la desigualdad de Chebyshev es correcto. En contraparte, en el caso $ii)$ – el que corresponde

a los promedios de las variables aleatorias ξ_k – la estimación que se obtiene mediante esta desigualdad es a menudo muy grande o burda. Para hallar una estimación mejor, se procede de la manera siguiente.

Ahora consideremos una secuencia de variables aleatorias ξ_1, ξ_2, \dots las cuales están idénticamente distribuidas. Denotaremos por F su función de distribución común, y haremos una suposición fundamental para esta función respecto a la integral siguiente

$$R(\lambda) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{\lambda x} F(x) dx < \infty \quad (\text{A.3})$$

para toda $\lambda \in [-\infty, \infty]$. Esta condición se satisface automáticamente si todas las variables ξ_i están acotadas, digamos, si $|\xi_i| \leq C = \text{cte}$. Esto también se satisface si la probabilidad de un valor muy grande para las ξ_i decrece más rápido que la función exponencial.

Veamos algunas propiedades de la función $R(\lambda)$. De la condición (A.3) se sigue que, para toda λ , las derivadas

$$R'(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} x e^{\lambda x} F(x) dx, \quad R''(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{\lambda x} F(x) dx$$

existen. Definamos $m(\lambda) = R'(\lambda)/R(\lambda)$. Entonces

$$m'(\lambda) = \frac{R''(\lambda)}{R(\lambda)} - \left(\frac{R'(\lambda)}{R(\lambda)} \right)^2.$$

Para cada λ , podemos construir una nueva función de distribución,

$$F_\lambda(x) = \frac{1}{R(\lambda)} \int_{-\infty}^x e^{\lambda x} F(x) dx,$$

de modo que $m(\lambda) = \int x F_\lambda(x) dx$ sea la esperanza calculada respecto a esta distribución, y $m'(\lambda)$ la varianza correspondiente. Por tanto, $m'(\lambda) > 0$ en tanto que F no esté concentrada en un solo punto (es decir, para toda distribución F no trivial). Excluiremos el caso trivial en adelante. Dado que $m'(\lambda) > 0$, sabemos que $m(\lambda)$ es una función monótona creciente. Necesitaremos cierta información sobre $\lim_{\lambda \rightarrow \pm\infty} m(\lambda)$.

Diremos que M^+ es un límite superior de probabilidad para la variable aleatoria ξ_i siempre que $P(\xi_i > M^+) = 0$, y $P(M^+ - \epsilon \leq \xi \leq M^+) > 0$ para cualquier $\epsilon > 0$. De manera análoga definiremos el límite inferior de probabilidad, M^- . Si para cualquier M se tiene $P(\xi_i > M) > 0$ – o bien $P(\xi_i < M) > 0$ – entonces $M^+ = \infty$ – o bien $M^- = -\infty$. En todos los demás casos, M^+ y M^- serán finitos. Se puede probar que

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} m(\lambda) = M^+; \quad \lim_{\lambda \rightarrow -\infty} m(\lambda) = M^- \quad (\text{A.4})$$

Con esto, podemos pasar directamente a estimar la probabilidad de grandes desviaciones. Fijaremos C de modo tal que $m < C < M^+$, y consideraremos la probabilidad de una gran desviación $P_{n,C} = P(\xi_1 + \dots + \xi_n = nC)$. Sea λ_0 tal que $m(\lambda_0) = C$. Observemos que $m = m(\lambda = 0) < C$. Entonces, dado que $m(\lambda)$ es monótona, tenemos que $\lambda_0 > 0$. Probaremos el siguiente teorema

Teorema 1

$$P(\xi_1 + \dots + \xi_n = nC) \leq B_n \cdot (R(\lambda_0) e^{-\lambda_0 C})^n, \quad \text{con } \lim_{n \rightarrow \infty} B_n = \frac{1}{2}. \quad (\text{A.5})$$

Prueba. Tenemos

$$\begin{aligned} P(\xi_1 + \dots + \xi_n > nC) &= \int_{x_1 + \dots + x_n > nC} \dots \int F(x_1) dx_1 \dots F(x_n) dx_n \\ &\leq (R(\lambda_0))^n e^{-\lambda_0 nC} \int_{x_1 + \dots + x_n > nC} \dots \int \frac{e^{-\lambda_0(x_1 + \dots + x_n)}}{(R(\lambda_0))^n} F(x_1) dx_1 \dots F(x_n) dx_n \\ &= (R(\lambda_0) e^{-\lambda_0 C})^n \int_{x_1 + \dots + x_n > nC} \dots \int F_{\lambda_0}(x_1) dx_1 \dots F_{\lambda_0}(x_n) dx_n. \end{aligned}$$

■

La última integral es la probabilidad de que $\xi_1 + \dots + \xi_n > nC$, calculada con respecto a la distribución F_{λ_0} ; pero esta distribución fue construida de forma tal que la esperanza $E_{\lambda_0}(\xi_i) = C$. Por tanto

$$\begin{aligned} \int_{x_1 + \dots + x_n > nC} \dots \int F_{\lambda_0}(x_1) dx_1 \dots F_{\lambda_0}(x_n) dx_n &= P_{\lambda_0}(\xi_1 + \dots + \xi_n > nC) \\ &= P_{\lambda_0}(\xi_1 + \dots + \xi_n - m(\lambda_0)n < 0) \\ &= P_{\lambda_0}\left(\frac{\xi_1 + \dots + \xi_n - m(\lambda_0)n}{\sqrt{n\delta(\lambda_0)}} > 0\right) \rightarrow \frac{1}{2} \end{aligned}$$

cuando $n \rightarrow \infty$. En el último paso hemos usado el teorema del límite central, y hemos denotado la varianza de la variable aleatoria calculada respecto a la distribución F_{λ_0} por $\delta(\lambda_0)$.

Teorema 2 Para toda $b > 0$, existe $p(b) = p > 0$ tal que

$$P(\xi_1 + \dots + \xi_n = nC) \geq (R(\lambda_0) e^{-\lambda_0 C})^n e^{\lambda_0 b \sqrt{n}} p_n, \quad (\text{A.6})$$

donde

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p_n = p(b) > 0.$$

Prueba. Al igual que en el teorema anterior

$$\begin{aligned} P(\xi_1 + \dots + \xi_n > nC) &\geq \int_{nC < x_1 + \dots + x_n < nC + b\sqrt{n}} \dots \int F(x_1) dx_1 \dots F(x_n) dx_n \\ &\geq (R(\lambda_0))^n e^{-\lambda_0(nC + b\sqrt{n})} \\ &\quad \int_{nC < x_1 + \dots + x_n < nC + b\sqrt{n}} \dots \int e^{-\lambda_0(x_1 + \dots + x_n)} \frac{F(x_1)}{R(\lambda_0)} dx_1 \dots \frac{F(x_n)}{R(\lambda_0)} dx_n \\ &= (R(\lambda_0) e^{-\lambda_0 C})^n e^{\lambda_0 b \sqrt{n}} \int_{nC < x_1 + \dots + x_n < nC + b\sqrt{n}} \dots \int F_{\lambda_0}(x_1) dx_1 \dots F_{\lambda_0}(x_n) dx_n \end{aligned}$$

Como anteriormente, usamos el teorema del límite central para asegurar que la integral en el último paso converge a un valor positivo. ■

En los teoremas anteriores, aparece la cantidad

$$R(\lambda_0) e^{-\lambda_0 C} \equiv r(\lambda_0). \quad (\text{A.7})$$

En (A.7) está claro que $r(0) = 1$. Ahora mostraremos que $r(\lambda_0) < 1$ para toda $\lambda_0 \neq 0$.

Tenemos

$$\ln r(\lambda_0) = \ln R(\lambda_0) - \lambda_0 C = -(\ln R(\lambda_0) - \ln R(0)).$$

Usando una expansión de Taylor

$$\ln R(0) - \ln R(\lambda_0) = -\lambda_0 (\ln R(\lambda_0))' + \frac{\lambda_0^2}{2} (\ln R(\lambda_1))''$$

donde $0 < \lambda_1 < \lambda_0$. Más aún, la derivada

$$(\ln R(\lambda_0))' = \frac{R'(\lambda_0)}{R(\lambda_0)} = m(\lambda_0) = C$$

mientras que su concavidad

$$(\ln R(\lambda_1))'' > 0 \quad (\text{A.8})$$

dado que es la varianza de la variable aleatoria ξ_i calculada respecto a la distribución F_{λ_1} . Por tanto

$$\ln r(\lambda_0) = -\frac{\lambda_0^2}{2} (\ln R(\lambda_1))'' < 0. \quad (\text{A.9})$$

De los resultados anteriores, tenemos el siguiente corolario

Corolario 3

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln |P(\xi_1 + \dots + \xi_n > nC)| = \ln r(\lambda_0) < 0. \quad (\text{A.10})$$

En efecto, sea $b = 1$ en el teorema 2. Entonces

$$\ln r(\lambda_0) - \frac{\lambda_0}{\sqrt{n}} - \frac{\ln p_n}{n} \leq \frac{1}{n} \ln |P(\xi_1 + \dots + x_{i_n} > nC)| \leq \ln r(\lambda_0) + \frac{1}{n} \ln B_n.$$

Al tomar el límite cuando $n \rightarrow \infty$ obtenemos el resultado (A.10). Obsérvese que este resultado es equivalente a la forma asintótica

$$P\left(\frac{\xi_1 + \dots + x_{i_n}}{n} > C\right) \simeq \exp[K(C) \cdot n] \quad (\text{A.11})$$

donde K es la llamada función *tasa* o función de decaimiento de la probabilidad de grandes desviaciones; la ec. (A.11) indica que la probabilidad de observar grandes desviaciones decrece exponencialmente con el número de variables n , de hecho mucho más rápido que la estimación dada por la desigualdad de Chebyshev (A.2).

A partir de (A.11) tenemos la forma exponencial de la probabilidad de obtener promedios grandes. Los llamados teoremas de fluctuaciones relacionan la probabilidad de que estas grandes desviaciones tengan los valores propuestos, cuya forma genérica es

$$K(C) - K(-C) = C.$$

Apéndice B

Derivación de otras fórmulas de TFE usadas

A continuación presentamos las pruebas de las relaciones usadas en la sección 4.1 para la verificación numérica de los resultados.

B.1. Sistema abierto con un campo externo constante

g

A continuación presentamos la prueba de la ecuación (4.6) de la sección 4.3.3:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_{\tau}(+J_n)}{P_{\tau}(-J_n)} = \beta mgLJ_n,$$

donde $P_{\tau}(J_u)$ es la densidad marginal de la corriente de partículas y el campo aplicado g actúa en la dirección horizontal sobre las partículas del gas en el canal del GLR.

Prueba-1. Tomaremos como punto de partida la Eqn. (3.19) el TFE para la probabilidad conjunta, que se derivó en la sección 3.2

$$\begin{aligned} P_{\tau}(J_u, J_n, \mathbf{x}_{\tau} | \mathbf{x}_0) &= \exp [((\beta_1 - \beta_2) J_u - (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n) \cdot \tau] \\ &\times \exp \left[\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} (H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_{\tau})) - \frac{\beta_1 \mu_1 + \beta_2 \mu_2}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_{\tau})) \right] \\ &\int d\Gamma \delta(J_u - \tilde{J}(\Gamma, \tau)) \delta(J_n - \tilde{J}_n(\Gamma, \tau)) \delta(\mathbf{x}_0 - \{\Gamma\}_{\mathbf{x}}) \delta(\mathbf{x}_{\tau} - \{\phi^{\tau} \Gamma\}_{\mathbf{x}}) P(\{\Gamma\}_{\Theta}); \end{aligned} \tag{B.1}$$

En este caso, las temperaturas iguales en los baños termodinámicos se toman tomemos

$\beta_1 = \beta_2 \equiv \beta$, por tanto

$$P_\tau(J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = \int dJ_u P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) \\ = \exp[-\beta(\mu_1 - \mu_2) J_n \cdot \tau] \quad (\text{B.2})$$

$$\times \exp \left[\beta (H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)) - \frac{\beta(\mu_1 + \mu_2)}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)) \right] \\ \int d\Gamma \delta(J_n - \tilde{J}_n(\Gamma, \tau)) \delta(\mathbf{x}_0 - \{\Gamma\}_{\mathbf{x}}) \delta(\mathbf{x}_\tau - \{\phi^\tau \Gamma\}_{\mathbf{x}}) P(\{\Gamma\}_{\Theta}); \quad (\text{B.3})$$

para obtener la segunda igualdad (B.3), hemos evaluado la función delta sobre J_u . A continuación, aplicaremos la retrodicción o inversión temporal en la ecuación resultante, desde $t = \tau$ hasta $t = 0$, y cambiaremos la variable de integración por $\Gamma^*(\tau)$ en el integrando

$$P_\tau(J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = \exp[(\beta \Delta \mu J_n) \cdot \tau] \\ \times \exp \left[\beta (H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)) - \frac{\beta(\mu_1 + \mu_2)}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)) \right] \\ \int d\Gamma^* \delta(J_n + \tilde{J}_n(\Gamma^*(\tau), \tau)) \delta(\mathbf{x}_0^* - \{\phi^\tau \Gamma^*(\tau)\}_{\mathbf{x}}) \delta(\mathbf{x}_\tau^* - \{\Gamma^*(\tau)\}_{\mathbf{x}}) P(\{\Gamma^*(\tau)\}_{\Theta}) \quad (\text{B.4})$$

donde hemos denotado $\Delta \mu \equiv \mu_2 - \mu_1$. La integral en el término derecho de (B.4) es simplemente la densidad de probabilidad $P_\tau(-J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)$. En otras palabras, podemos escribir

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} = \beta \Delta \mu J_n \\ + \frac{1}{\tau} \left[\beta (H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)) - \frac{\beta(\mu_1 + \mu_2)}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)) \right]. \quad (\text{B.5})$$

Observemos que las diferencias de energía y número de partículas en el término del lado derecho de (B.5) no cambian con el tiempo. Por tanto, en el estado estacionario ambos términos se irán a cero. Para el término del lado izquierdo de (B.5), usemos $P_\tau(+J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = P(J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0) P(\mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)$; esto nos permite escribir

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_n | \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)} + \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(\mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(\mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)}. \quad (\text{B.6})$$

Más aún, dado que hemos supuesto que existe un tiempo de decorrelación en el sistema, $t_e \ll \tau$, para el cual tanto $P_\tau(\mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)$ como $P_\tau(\mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)$ convergen hacia una densidad de probabilidad invariante $p_\tau^{nss}(\mathbf{x}(t))$, en el estado estacionario, el segundo término del lado derecho de (B.6) se anula. Así pues, mediante un razonamiento análogo al que realizamos en 3.2, en este caso para J_n como la variable aleatoria, llegamos a la siguiente ecuación

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_n | \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_n)}{P_\tau(-J_n)} = \beta m g L J_n, \quad (\text{B.7})$$

donde hemos considerado que, respecto a las condiciones externas, la diferencia $\Delta\mu$ es equivalente a mgL ; es decir, es el trabajo realizado por el campo externo para transportar una partícula de masa m a través del canal, cuya longitud es L .

■

B.2. Sistema abierto con gradientes de temperatura y potencial químico

Probaremos aquí la ecuación (4.2) de la sección 4.3.1

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(\sigma)}{P_\tau(-\sigma)} = \sigma$$

donde $\sigma = (\beta_1 - \beta_2) J_u - (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n$ es la tasa de producción de entropía del sistema en el estado estacionario y $P_\tau(\sigma)$ es la distribución marginal.

Prueba-2. Calculemos la densidad de probabilidad de $\sigma \equiv \Delta\beta J_u - \Delta\mu\beta J_n$, para tiempo $t = \tau$

$$P_\tau(\sigma, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = \int dJ_u dJ_n \delta[\sigma - (\Delta\beta J_u - \Delta\mu\beta J_n)] P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0), \quad (\text{B.8})$$

donde definimos $\Delta\beta \equiv (\beta_1 - \beta_2)$ y $\Delta\mu\beta \equiv (\mu_1\beta_1 - \mu_2\beta_2)$, mientras que $P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)$ es la probabilidad conjunta (B.1) de las corrientes. Al integrar respecto a J_u y J_n , tenemos

$$\begin{aligned} P_\tau(\sigma, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) &= \exp \left[\sigma \cdot \tau + \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} (H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)) - \frac{\beta_1 \mu_1 + \beta_2 \mu_2}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)) \right] \\ &\quad \times \int d\mathbf{\Gamma} \delta \left(\sigma - \Delta\beta \tilde{J}_u(\mathbf{\Gamma}, \tau) - \Delta\mu\beta \tilde{J}_n(\mathbf{\Gamma}, \tau) \right) \\ &\quad \delta(\mathbf{x}_0 - \{\mathbf{\Gamma}\}_{\mathbf{x}}) \delta(\mathbf{x}_\tau - \{\phi^\tau \mathbf{\Gamma}\}_{\mathbf{x}}) P(\{\mathbf{\Gamma}\}_{\Theta}) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

donde en la primera igualdad hemos usado la definición de σ en la exponencial y después hemos reinsertado esta exponencial en la integral sobre $\mathbf{\Gamma}$. A continuación, en la ecuación anterior, aplicaremos la inversión temporal en el integrando

$$\begin{aligned} P_\tau(\sigma, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) &= \exp \left[\sigma \cdot \tau + \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} (H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)) - \frac{\beta_1 \mu_1 + \beta_2 \mu_2}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)) \right] \\ &\quad \times \int d\mathbf{\Gamma}_\tau^* \delta \left(\sigma + \left(\Delta\beta \tilde{J}(\mathbf{\Gamma}_\tau^*, \tau) - \Delta\mu\beta \tilde{J}_n(\mathbf{\Gamma}_\tau^*, \tau) \right) \right) \\ &\quad \delta(\{\phi^\tau \mathbf{\Gamma}_\tau^*\}_{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_0^*) \delta(\{\mathbf{\Gamma}_\tau^*\}_{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_\tau^*) P(\{\mathbf{\Gamma}_\tau^*\}_{\Theta}) \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Podemos ahora identificar la ecuación (B.10) como la densidad $P_\tau(-\sigma, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)$; por tanto, obtenemos la siguiente relación

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+\sigma, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-\sigma, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} = \sigma + \frac{1}{\tau} \left[\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} [H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)] - \frac{\beta_1 \mu_1 + \beta_2 \mu_2}{2} [N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)] \right]. \quad (\text{B.11})$$

Como se ha explicado arriba en (B.5), el segundo término del lado derecho de (B.11) se anula cuando τ tiende a infinito puesto que no incluye cantidades extensivas en el tiempo; en cuanto al lado izquierdo de (B.11), un razonamiento enteramente similar al que se presentó arriba nos muestra que en el estado estacionario la razón de las probabilidades es independiente del estado inicial y final del sistema en cada segmento de la trayectoria ST. Por tanto, podemos ahora escribir, simplemente

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+\sigma)}{P_\tau(-\sigma)} = \sigma. \quad (\text{B.12})$$

Esta es la formulación *estándar* del TFE que fue dada en [Jar00]. ■

B.3. Probabilidad conjunta en términos de σ y una corriente

Ahora, para el análisis de la sección 4.3.1, descrito en la figura 4.8 mostraremos la siguiente simetría *no trivial*

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_u, +\sigma)}{P_\tau(-J_u, -\sigma)} = \sigma$$

Prueba-3. Sea

$$P_\tau(J_u; \sigma, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = \int dJ_n \delta(\sigma - (\Delta\beta J_u - \Delta\mu\beta J_n)) P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) \quad (\text{B.13})$$

usando la Eqn. (B.1)

$$\begin{aligned} P_\tau(J_u; \sigma, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) &= \exp \left[\sigma \cdot \tau + \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} (H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)) - \frac{\beta_1\mu_1 + \beta_2\mu_2}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)) \right] \\ &\times \int d\Gamma \delta(\sigma - \Delta\beta \tilde{J}_u(\Gamma, \tau) - \Delta\mu\beta \tilde{J}_n(\Gamma, \tau)) \delta(J_u - \tilde{J}_u(\Gamma, \tau)) \\ &\delta(\mathbf{x}_0 - \{\Gamma\}_{\mathbf{x}}) \delta(\mathbf{x}_\tau - \{\phi^\tau \Gamma\}_{\mathbf{x}}) P(\{\Gamma\}_{\Theta}) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

la cual, mediante inversión temporal se convierte en

$$\begin{aligned} P_\tau(J_u, \sigma, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) &= \exp \left[\sigma \cdot \tau + \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} (H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)) - \frac{\beta_1\mu_1 + \beta_2\mu_2}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)) \right] \\ &\times \int d\Gamma_\tau^* \delta(\sigma + \Delta\beta \tilde{J}_u(\Gamma_\tau^*, \tau) + \Delta\mu\beta \tilde{J}_n(\Gamma_\tau^*, \tau)) \delta(J_u + \tilde{J}_u(\Gamma_\tau^*, \tau)) \\ &\delta(\{\phi^\tau \Gamma_\tau^*\}_{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_0^*) \delta(\{\Gamma_\tau^*\}_{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_\tau^*) P(\{\Gamma_\tau^*\}_{\Theta}). \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Dado que la integral en el lado derecho de (B.15) es justamente la distribución conjunta $P_\tau(-J_u, -\sigma, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)$, tenemos

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_u, +\sigma, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -\sigma, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} = \sigma + \frac{1}{\tau} \left[\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} [H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)] - \frac{\beta_1\mu_1 + \beta_2\mu_2}{2} [N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)] \right] \quad (\text{B.16})$$

la cual, en el estado estacionario tiene la forma asintótica siguiente

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_u, +\sigma)}{P_\tau(-J_u, -\sigma)} = \sigma \quad (\text{B.17})$$

Esto muestra que cuando la probabilidad conjunta se expresa en términos de σ y una de las corrientes (en este caso, J_u), el TFE de $P_\tau(J_u; \sigma)$ depende solamente del valor de σ , la tasa de producción de entropía. Este hecho se corrobora numéricamente, como se muestra en la fig. 4.8. Para la distribución $P_\tau(J_n; \sigma)$ se puede derivar un resultado enteramente similar a (B.17). ■

Apéndice C

Entropía e irreversibilidad

C.1. El enfoque previo a los TF

En este apéndice se presenta una breve revisión histórica de algunos de los tratamientos teóricos previos con respecto a la entropía y la irreversibilidad en sistemas clásicos. Presentamos este material como un contexto que pone en relieve la situación actual y la importancia de los teoremas de fluctuaciones (TF) en el estudio de sistemas fuera de equilibrio.

C.2. Termodinámica

La termodinámica se originó tras los estudios de Sadi Carnot, en particular en su libro *Réflexions sur la puissance motrice du feu* acerca de las máquinas térmicas (1824). Las máquinas térmicas son aquellas que realizan un trabajo útil al establecerse una diferencia de temperaturas entre ellas. Una de las conclusiones primordiales de Carnot consistió en darse cuenta que la fuerza motriz que se obtiene de una fuente de calor es independiente de la naturaleza de los agentes que la hacen posible; su magnitud depende únicamente de la temperatura de los cuerpos entre los cuales se transporta el calor para hacer funcionar la máquina. Carnot se dio cuenta también que la máquina más eficiente sería una máquina reversible, es decir, aquella que pudiera ser operada en sentido inverso para restaurar el estado termodinámico original del proceso térmico. De inmediato, Carnot agregaba que de hecho no puede hallarse una máquina tal en la naturaleza dado que, en la realidad, la conducción de calor causa siempre una disipación entre todas las partes de la máquina que estén a temperatura distinta. Este calor disipado no es convertido en trabajo mecánico, y por tanto no sería posible revertir el funcionamiento de la maquinaria completamente.

Cuando se hablaba de transferencia de calor, tácitamente se suponía que éste se llevaba a cabo mediante intercambio de energía. La primera ley de termodinámica es un balance entre los intercambios de energía que ocurren en un proceso termodinámico. En general, el paso de una forma ordenada de energía a otra forma ordenada recibe el nombre de transformación de energía, mientras que el paso hacia una forma no ordenada de movimiento microscópico de la materia (calor) se denomina disipación o dispersión de energía. La magnitud de energía disipada equivale a capacidad de realizar trabajo que se ha perdido. Debido a que la energía se conserva, no puede haber pérdida de energía mediante la realización de un trabajo. Clausius

denominó al calor δQ como el trabajo no compensado por el cambio de energía. Lo anterior se expresa mediante

$$\Delta U = W - \delta Q \quad (\text{C.1})$$

donde ΔU es el cambio total de energía, W es el trabajo realizado, y δQ es el calor cedido al medio ambiente. Esta ecuación se comprueba experimentalmente. El calor Q es una forma de energía que está definida dentro del sistema, una especie de agitación térmica.

Para un ciclo cerrado, Clausius formuló el principio enunciado por Carnot en términos del calor δQ que se intercambia con los depósitos a temperatura T entre los cuales opera la máquina térmica:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (\text{C.2})$$

Esta es una definición operacional, donde el calor que se añade al sistema se identifica con $\delta Q > 0$.¹

Adicionalmente, la entropía S es una propiedad extensiva, definida en función de la cantidad de calor disipado, cuya fuerza generalizada es la temperatura

$$S = \frac{Q}{T} \quad (\text{C.3})$$

donde T es la temperatura del proceso. En el laboratorio, esta cantidad puede conocerse con ayuda de un calorímetro y un termómetro. La particularidad que distingue a la entropía es que crece en el interior de un sistema como consecuencia del desarrollo de cualquier proceso fuera de equilibrio. Si un proceso es reversible, tenemos la igualdad en (C.2). En este caso, podemos dividir la integral sobre el ciclo $M \rightarrow M' \rightarrow M$ en dos partes

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_M^{M'} \frac{\delta Q}{T} + \int_{M'}^M \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

lo cual es válido para estados termodinámicos M y M' cualesquiera. Esto nos lleva a la independencia del camino en la integral, de manera que si el proceso consiste ahora en pasar de un estado dado M hasta otro M' , el cambio de entropía es

$$S(M') - S(M) = \int_M^{M'} \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{C.4})$$

donde la integral se entiende como una sucesión de procesos en equilibrio (pues la temperatura T sólo está definida en equilibrio).

Supongamos que estamos interesados en el cambio de entropía cuando un sistema va de un macroestado M hacia otro M' , dejando abierta la posibilidad de que dicho proceso sea irreversible. El ciclo se cierra llenando de M' a M de manera reversible, de modo que aplicando el principio de Carnot

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_M^{M'} \frac{\delta Q}{T} + \int_{M'}^M \frac{\delta Q}{T}.$$

¹ $\delta Q < 0$ significa que el sistema cede calor.

Como el proceso $M' \rightarrow M$ es reversible, podemos aplicar la definición (C.4) para hallar

$$S(M') - S(M) \geq \int_M^{M'} \frac{\delta Q}{T}.$$

Para un sistema cerrado (y aislado) se tiene siempre $\delta Q = 0$. De modo que tenemos la segunda ley de la termodinámica para un sistema cerrado,

$$S(M') - S(M) \geq 0 \quad (\text{C.5})$$

donde inicialmente se está en el macroestado M y se llega a M' .

Así, con ayuda de la función entropía se puede caracterizar toda la variedad de procesos fuera de equilibrio que empiezan y terminan en estados de equilibrio. La segunda ley de la termodinámica establece así una limitación a la cantidad de energía que se puede convertir en trabajo útil. El signo de igualdad corresponde a un proceso de equilibrio y el signo de desigualdad corresponde a un proceso fuera de equilibrio. La desigualdad $S(M') - S(M) > 0$ significa que el cambio de entropía siempre es positivo, es decir, que cualquier proceso fuera de equilibrio sólo puede *crear* entropía.

A continuación, citamos la versión de la segunda ley de la termodinámica de M. Planck:

“Every physical or chemical process occurring in nature proceeds in such a way that the sum of the entropies of all bodies which participate in any way in the process is increased. In the limiting case, for reversible processes, this sum remains unchanged. This is the most general expression of the second law of thermodynamics. . . is the only one of them all which can be stated without any restriction. . . therefore, there is no other general measure of irreversibility of a process than the amount of increase of entropy.”

En la versión formal de la termodinámica [Call85], los estados termodinámicos (de equilibrio) se definen como combinaciones de los parámetros extensivos

$$M \equiv M(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (\text{C.6})$$

donde U es la energía, V el volumen y N_1, \dots, N_r los números de componentes moleculares. Ahora bien, por construcción, la entropía $S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ es una función del estado macroscópico del sistema (sin referencia a los estados microscópicos) con la propiedad de ser *máxima*, para los valores libres que toman U, V, N_1, \dots, N_r en equilibrio.

La entropía se postula como una función con las siguientes propiedades:

- Por convención, la entropía es siempre no negativa: $S(U, V, N_1, \dots, N_r) \geq 0$
- Para dos sistemas separados, descritos por los macroestados (U_1, V_1, N_1) y (U_2, V_2, N_2) , con $V_1 \cap V_2 = \emptyset$, se tiene

$$S(U_1 + U_2, V_1 + V_2, N_1 + N_2) = S(U_1, V_1, N_1) + S(U_2, V_2, N_2)$$

de aquí se sigue que la entropía es extensiva

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U; V; N)$$

- La entropía nunca decrece como función de la energía interna U del sistema

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0.$$

Toda la termodinámica se puede reconstruir combinando estas definiciones con la primera ley.

En los procesos termodinámicos al menos una de las variables termodinámicas cambia; cuando los procesos evolucionan espontáneamente, se acercan al equilibrio. Estos procesos transcurren sin gasto de trabajo y se puede incluso obtener trabajo útil de ellos. En contraparte, cuando un proceso se aleja del equilibrio consume energía del exterior.

C.3. La entropía de Boltzmann

Para las diversas situaciones de la termodinámica, la física estadística emplea la teoría de la probabilidad para hacer compatible una descripción completa con la descripción fenomenológica. El hecho fundamental de la física estadística es que, mediante el uso adecuado de la descripción microscópica, se puede reproducir la descripción de la termodinámica ó la hidrodinámica. Más aún, dicha descripción microscópica es necesaria para entender ciertos aspectos de la física macroscópica, como el comportamiento de un sistema cerca del equilibrio.

La entropía de Boltzmann se define como

$$S(M) = k_B \ln W_M \quad (\text{C.7})$$

donde W_M es el peso probabilístico del estado M y k_B es la constante de Boltzmann. Esta función, como todas las definiciones de entropía, es positivo definida, aditiva y monótona. Se puede verificar que de la entropía (C.7) se obtienen las relaciones termodinámicas de la entropía termodinámica para el gas ideal.

Observemos que, a partir de la ecuación (C.7), podemos escribir

$$W_M = \exp[S/k_B]. \quad (\text{C.8})$$

Esta ecuación es la base para caracterizar la estabilidad de los estados de equilibrio (Einstein). La ec. (C.8) indica que la probabilidad W_M tiene una forma exponencial; si escribimos $S = Ns$, donde s es la entropía por partícula, vemos que en esta expresión la entropía juega el papel de (menos) una función de grandes desviaciones: los máximos de s corresponden a la probabilidad más grande, y más aún, las variaciones de S dan lugar a un decaimiento exponencial de la probabilidad W_M de hallar a la partícula en el macroestado M .

C.4. La entropía de Gibbs

Al plantear su fórmula de entropía, la pregunta que Gibbs intentaba responder es la siguiente. Dado un conjunto de resultados experimentales, los cuales nos dan información respecto a las variables termodinámicas del sistema, ¿cuál es la mejor estimación que podemos hacer respecto a la entropía del sistema? En este sentido, puede decirse que el enfoque de Gibbs hacia la física estadística fue más cercano al trabajo experimental. La entropía de Gibbs suele presentarse como

$$S[\rho(\mathbf{x})] = -k_B \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x}) \quad (\text{C.9})$$

donde $\rho(\mathbf{x})$ es una distribución continua de las variables microscópicas. Sin embargo, como veremos a continuación, esta definición implica que la entropía no cambia en los sistemas hamiltonianos. Supongamos que la evolución hamiltoniana lleva al sistema al estado \mathbf{x}_τ a partir del estado inicial \mathbf{x}_0 , entonces

$$\begin{aligned} S[\rho(\mathbf{x}_\tau)] &= -k_B \int d\mathbf{x}_\tau \rho_\tau(\mathbf{x}_\tau) \ln \rho_\tau(\mathbf{x}_\tau) \\ &= -k_B \int d\mathbf{x}_\tau \rho(\phi^{-\tau} \mathbf{x}_0) \ln \rho(\phi^{-\tau} \mathbf{x}_0) \\ &= -k_B \int d(\phi^{-\tau} \mathbf{x}_0) \rho(y) \ln \rho(y) \\ &= -k_B \int dy \rho(y) \ln \rho(y) \\ &= S[\rho(\mathbf{x}_0)] \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

donde se usa la fórmula de Liouville $\rho_\tau(\phi^{-\tau} \mathbf{x}_0) = \rho(\mathbf{x}_0)$ y la invarianza de la medida (de Liouville) en el caso hamiltoniano. Uno llega a este resultado desalentador al confundir la entropía de Shannon con la entropía de Gibbs.

No obstante, la función de entropía de Gibbs se obtiene mediante un principio variacional que la obliga a reproducir los hechos experimentales:

Existe una función (llamada entropía) de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto, definida para todos los estados de equilibrio y que tiene la propiedad siguiente: los valores que toman los parámetros extensivos en ausencia de constricciones internas son aquellos que maximizan la entropía sobre el conjunto de estados de equilibrio.

C.5. El trabajo de Jaynes

Para dar una definición adecuada de la entropía, que nos permita resolver la inconsistencia en (C.10), se debe hacer una elección adecuada de la distribución $\rho(\mathbf{x})$. En esta elección se deben incluir las constricciones macroscópicas que hay sobre el sistema. Por ejemplo, para un sistema cerrado, se debe mantener la energía total E constante, dando peso nulo a los

estados $\mathbf{x} \in \Gamma$ con $H(\mathbf{x}) \neq E$; en el ensemble canónica, para un sistema en contacto con un baño térmico, se debe mantener fijo el promedio de la energía $\int d\rho(\mathbf{x}) H(\mathbf{x}) = E$. Como veremos, cumplir con el requerimiento anterior implica de cierta manera reducir el grado de refinamiento en el espacio fase [Jay65]. El mismo Gibbs, quien desde luego se percataba de ello, usó como unidad lo que llamó las *extensiones de fase* para su definición.

Notemos además que la entropía en sí no es una propiedad fundamental del sistema, sino que es una propiedad contextual. Para definirla, primero deben especificarse los parámetros macroscópicos del sistema y la escala de refinamiento que se usa. La entropía tampoco debe confundirse con la medida del *desorden* que existe en el sistema. Basta con exponer el siguiente ejemplo: al observar la expansión de un gas dentro de un contenedor, la entropía del estado en el cual las partículas están concentradas en una esquina es, ciertamente, mucho menor que la entropía de la distribución final, homogénea; sin embargo, si existen interacciones atractivas entre las partículas, la entropía del sistema tiene su valor máximo cuando se forman pequeños cúmulos de partículas. Esto se ilustra en la figura C.1.

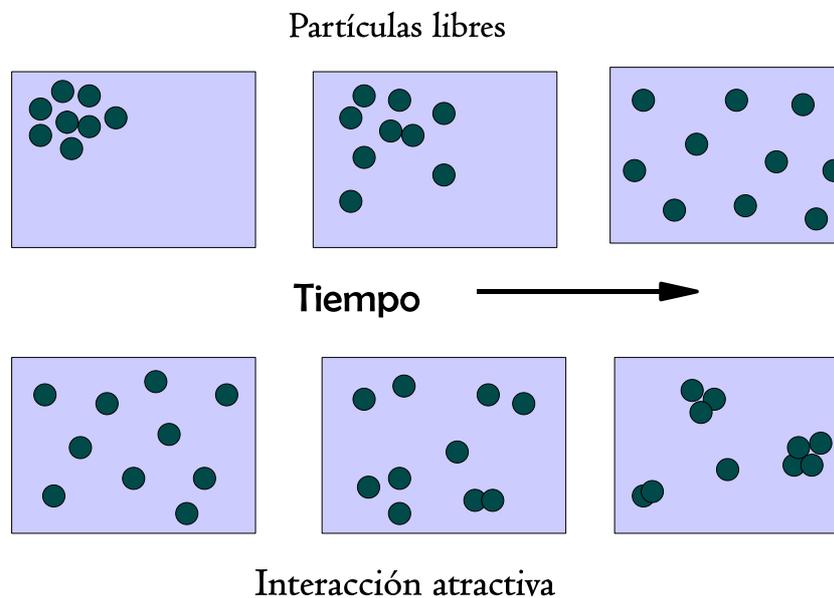


Figura C.1: El aumento de entropía. Para un gas de partículas ordinario (arriba), el aumento de la entropía corresponde a una distribución uniforme de las partículas dentro del contenedor. Para un sistema con interacciones atractivas (abajo), el estado de máxima entropía corresponde a un apelonamiento de las partículas en cúmulos.

Macroestados (“coarse graining”)

Sabemos que una descripción completa del sistema viene dada por la especificación de los puntos del espacio fase $\mathbf{x} \in \Gamma$. Sin embargo, se puede construir una descripción reducida del sistema (la cual puede no incluir todos los detalles microscópicos) dividiendo el espacio fase Γ en regiones $M \subset \Gamma$ donde, por ejemplo, en cada subconjunto M las observables

del sistema $f_1(\mathbf{x}), \dots, f_m(\mathbf{x})$ toman valores aproximadamente iguales, dentro de un rango especificado de antemano, para toda $\mathbf{x} \in M$. En tal caso, podemos escribir $M = (f_1, \dots, f_m)$, con $f_i = f_i(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} \in M$. Con lo anterior, cada microestado \mathbf{x} determina un macroestado $M(\mathbf{x})$, correspondiente a una división menos fina (coarse grained, en inglés) del espacio fase:

$$M : \mathbf{x} \rightarrow M(\mathbf{x}).$$

Supondremos además que los macroestados $M_\alpha \subset \Gamma$, ($\alpha = 1, \dots, n$) forman una *partición* de Γ , de modo que

$$\bigcup_{\alpha} M_{\alpha} = \Gamma; \quad M_{\alpha} \cap M_{\alpha'} = \emptyset, \quad (\alpha \neq \alpha').$$

Diremos que los macroestados formarán así un espacio fase reducido: $\hat{\Gamma} = \{M_1, \dots, M_n\}$.

Típicamente, la separación entre el nivel microscópico y el macroscópico se manifiesta en los límites termodinámico o hidrodinámico, donde el número N de partículas tiende a infinito a densidad constante. Solamente en estos límites se supone que las variables macroscópicas se desacoplan de los grados de libertad microscópicos y es posible que se comporten de manera autónoma².

Supondremos que en el nivel de descripción reducido que se introdujo arriba existe de hecho una dinámica autónoma (como sucede en la hidrodinámica), lo cual quiere decir que el macroestado³ M_t está dado por alguna ecuación que involucra al estado M_0 . Con esto, la entropía de Gibbs adquiere una dependencia temporal, a través de la dependencia temporal de la distribución de macroestados $\hat{\nu}_t$.

Ahora se puede especificar cómo se ha de escoger la distribución ρ . La entropía de Gibbs estará dada en términos de una función de distribución continua $\rho(\mathbf{x})$ que debe hacerse compatible con la termodinámica de la forma siguiente:

- Sólo se consideran las distribuciones ρ (definidas en el espacio fase Γ) que sean compatibles con el conjunto de condiciones macroscópicas y con la correspondiente distribución de estados macroscópicos $\hat{\nu}$ (definida en el espacio reducido $\hat{\Gamma}$). Esta compatibilidad se expresa simbólicamente como $\rho_{\hat{\Gamma}} = \hat{\nu}$, es decir, la proyección de ρ sobre el espacio reducido $\hat{\Gamma}$ debe ser igual a $\hat{\nu}$.

Supongamos ahora que sólo se especifican las condiciones macroscópicas del sistema mediante la distribución de estados $\hat{\nu}(M)$, $M \in \hat{\Gamma}$. En ausencia de más información, existe una densidad de probabilidad a nivel microscópico $\rho_{\hat{\nu}}(\mathbf{x})$ que es compatible con $\hat{\nu}(M)$, en la cual a cada microestado \mathbf{x} compatible con el macroestado M corresponde igual probabilidad, a saber

$$\rho_{\hat{\nu}}(\mathbf{x}) = \frac{\hat{\nu}(M(\mathbf{x}))}{|M(\mathbf{x})|}.$$

De esta manera, se obtiene la entropía de Gibbs con la fórmula (C.9) para la distribución $\rho_{\hat{\nu}}(\mathbf{x})$. Más propiamente, en términos del principio variacional, la fórmula de Gibbs para la

²Esto sucede, por ejemplo, al considerar las ecuaciones de Newton de un cuerpo macroscópico, en las ecuaciones de Navier–Stokes o en al ec. de Boltzmann para un gas diluido.

³explícitamente, nos referimos a un macroestado del sistema al tiempo t .

entropía es

$$S_G(\hat{\nu}) = -k_B \sup_{\mu_{\Gamma}=\hat{\nu}} \int_{\Gamma} \mu(\mathbf{x}) \ln \mu(\mathbf{x}), \quad (\text{C.11})$$

donde el supremo se toma sobre todas las distribuciones μ compatibles con la estadística de los macroestados $\hat{\nu}$

$$\begin{aligned} \mu(M) &= \int_{\Gamma} d\mu(\mathbf{x}) \delta(\tilde{M}(\mathbf{x}) - M) \\ &= \hat{\nu}(M). \end{aligned}$$

La solución de este principio variacional nos da el supremo cuando $\mu = \rho_{\hat{\nu}}$.

Fue Gibbs quien planteó los tres principales colectividades o *ensembles* en física estadística: la microcanónica, canónica y gran-canónica. Cada ensemble es un conjunto infinito de sistemas, idénticos a nivel macroscópico. En equilibrio, la entropía de Gibbs dada por (C.9) coincide con la entropía termodinámica. En el ensemble microcanónico la distribución de los macroestados está dada por $\hat{\nu}(E) = \delta(E - U)$, la condición de que la energía del sistema E tenga un valor U ; en este caso la entropía de Gibbs se reduce a la entropía de Boltzmann.

En el ensemble canónico, la estadística $\hat{\nu}(E) \propto \exp(-\beta E)$ nos da la distribución canónica

$$\rho(\mathbf{x}) = \exp(-\beta(H(\mathbf{x}) - F)),$$

con $F = -T \ln \int d\mathbf{x} \exp(-\beta H(\mathbf{x}))$ la energía libre de Helmholtz y $\beta = 1/T$ la temperatura inversa. En este caso

$$S_G(\rho) = -k_B \int d\rho(\mathbf{x}) [-\beta(H(\mathbf{x}) - F)] = \frac{1}{T}(U - F)$$

de donde se obtiene la conocida relación termodinámica $F = U - TS$.

Dado que la entropía de Gibbs es un maximal en equilibrio, para distribuciones $\hat{\nu}$ en general condicionadas a un valor promedio de la energía U , con volumen V y número de partículas N fijos

$$S_G(\hat{\nu}) \leq S(U, V, N),$$

donde $S(U, V, N)$ es la entropía termodinámica de equilibrio. La igualdad se da cuando $\hat{\nu}$ se escoge como la distribución de equilibrio.

Un paso más adelante: cuando la energía promedio U y el volumen V varían (con N constante) en un proceso reversible, compuesto por distribuciones de equilibrio, la diferencia de entropías de Gibbs correspondientes a una distribución inicial $\rho_{eq}^{(i)}$ y una distribución final $\rho_{eq}^{(f)}$ nos da la igualdad de Clausius

$$S(\rho_{eq}^{(f)}) - S(\rho_{eq}^{(i)}) = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}. \quad (\text{C.12})$$

Ahora bien, la entropía de Gibbs también permite derivar la segunda ley de la termodinámica mediante la desigualdad [Jay65]:

$$S_G(\hat{\nu}_0) \leq S_G(\hat{\nu}_t) \quad (\text{C.13})$$

donde el sistema comienza con la distribución $\hat{\nu}_0$ en $t = 0$ y después de remover alguna restricción macroscópica se establece la estadística $\hat{\nu}_t$ al tiempo t . En equilibrio, sabemos que $S_G(\hat{\nu}_0) = S(\rho_{eq}^{(0)})$, donde $\rho_{eq}^{(0)}$ es la distribución microscópica de equilibrio, definida en el espacio Γ . Como se ha visto en (C.10), $S(\rho_{eq}^{(0)}) = S(\rho^{(t)})$ donde $\rho^{(t)}$ es la distribución microscópica (en principio desconocida) al tiempo t . Usando lo anterior y la relación (C.13), tenemos

$$S_G(\hat{\nu}_0) = S(\rho_{eq}^{(0)}) = S(\rho^{(t)}) \leq S_G(\hat{\nu}_t). \quad (\text{C.14})$$

Esta desigualdad indica que la entropía de Gibbs es un supremo sobre las entropías de la forma (C.9).⁴

Si las variables macroscópicas se eligen $M = (U_0, V_0, N_0)$ para $t = 0$, tendremos la equivalencia entre la entropía de Gibbs y la entropía termodinámica, de modo que

$$S(M) = S_G(\hat{\nu}_0) \leq S_G(\hat{\nu}_t) \leq S(M') \quad (\text{C.15})$$

donde $M' = (U_t, V_t, N_t)$ es el estado termodinámico que corresponde a la energía promedio al tiempo t , U_t , posiblemente distinta de U_0 debido al cambio en las restricciones macroscópicas. Así, lo que normalmente se llama la segunda ley de la termodinámica es la desigualdad entre las entropías termodinámicas $S(M)$ y $S(M')$.

Los argumentos teóricos expuestos arriba explican el origen de la irreversibilidad para un sistema cuya evolución es autónoma a nivel macroscópico. Con dichos argumentos Jaynes (1965) fundamentó la segunda ley de la termodinámica desde el punto de vista microscópico [Jay65], reduciéndola a desigualdades entre las entropías de estados de equilibrio distintos. Un tratamiento más riguroso de lo que se ha expuesto aquí se encuentra en las Refs. [RoMN06a, RoMN06b]. En dichas referencias se muestra que, si bien el tratamiento de Jaynes es heurísticamente correcto, hay puntos delicados. Uno de ellos es la suposición de que la dinámica es autónoma: si, por una parte, dicha autonomía tiene lugar en el límite termodinámico, por otra parte, la entropía de Boltzmann es constante en dicho límite debido a que el volumen de espacio fase es dominado por los estados de equilibrio. No obstante, mediante una reformulación de las condiciones de autonomía, en [RoMN06a, RoMN06b] se repiten estos argumentos para obtener los mismos resultados. Sin embargo, notemos que la desigualdad (C.14) no es en sí la segunda ley:

- Todos los argumentos presentados (así como la conclusión $S_G(\hat{\nu}_0) \leq S_G(\hat{\nu}_t)$) siguen siendo válidos en el caso de sistemas pequeños o con pocas partículas. De hecho, en el formalismo termodinámico derivado a partir de la teoría de sistemas dinámicos, también se abordan los mismos principios variacionales, nociones de entropía y equilibrio, sin restringirse nunca al límite termodinámico. Sin embargo, sabemos que para sistemas dinámicos finitos, con pocos grados de libertad, no existe una versión de la segunda ley: al menos no con el mismo carácter *inamovible* que tiene en la termodinámica.

⁴En el caso cuántico, se puede derivar una desigualdad similar para la entropía de von Neumann [RoMN06b].

- Sabemos que para sistemas pequeños las fluctuaciones pueden ser comparativamente muy grandes. Pero en la termodinámica se habla en términos de cantidades promedio, en el entendido de que estos promedios corresponden a valores típicos. Por tanto enunciados como el de la segunda ley de la termodinámica sólo tienen sentido en términos de cantidades macroscópicas. Como tal, un funcional como (C.11) no tiene relación con la entropía termodinámica. Solamente para los sistemas macroscópicos en equilibrio se adquiere una interpretación microscópica como la de Boltzmann, con una medida del volumen del espacio fase que es compatible con las condiciones macroscópicas, $S_B = k_B \ln W$.
- Solamente en el caso macroscópico la ley de los grandes números nos asegura que el volumen de espacio fase que corresponde a los valores de equilibrio de las cantidades macroscópicas es muy grande comparado con las partes del sistema que corresponden a los estados fuera de equilibrio (como se ejemplificó al inicio de esta tesis). Este es, precisamente, el carácter inamovible de la segunda ley de la termodinámica: las variaciones pequeñas de la entropía corresponden a diferencias enormes entre los volúmenes de espacio fase. De este modo, cuando el sistema se relaja libremente hacia el equilibrio, recorriendo el espacio fase de acuerdo a la dinámica hamiltoniana, es *muy improbable* observar las desviaciones respecto a los estados de equilibrio.⁵
- De lo anterior se desprende también que para hacer cercana la desigualdad $S_G(\hat{\nu}_0) \leq S_G(\hat{\nu}_t)$ a la segunda ley es necesario especificar bajo qué condiciones $S_G(\hat{\nu}_t)$ nos dice algo respecto a los volúmenes de espacio fase (es decir, cuándo es que $S_G(\hat{\nu}_t)$ se aproxima a la entropía de Boltzmann). Esto puede implicar, por ejemplo, el ver en dónde está más concentrada la distribución de los macroestados y cómo o cuándo sucede esto al incrementar el número de partículas en una trayectoria autónoma de macroestados (la cual puede ser descrita, por ejemplo, por ecuaciones hidrodinámicas).
- De hecho, el argumento propuesto por Jaynes, que nos lleva a la ec. (C.14), funciona tanto para $t > 0$ como para $t < 0$ (hacia adelante o hacia atrás en el tiempo). En este sentido, las versiones de la segunda ley que se han expuesto en esta sección no corresponden con la mencionada dirección *privilegiada* del tiempo. Claramente, podríamos tomar el sistema desde el macroestado final e invertir todas las velocidades: la evolución hamiltoniana (reversible) ϕ^t llevaría entonces al sistema hasta su estado inicial, con una entropía menor.
- A este respecto, hacen falta todavía consideraciones sobre los estados iniciales y discutir lo que podría ser considerado un estado típico. Nuevamente, si bien la desigualdad $S_G(\hat{\nu}_0) \leq S_G(\hat{\nu}_t)$ es cierta, parece no darnos aún ninguna pista con respecto a la irreversibilidad.
- La segunda ley está formulada en términos de dos estados (inicial y final) muy específicos: son estados de equilibrio. En particular, nada nos indica que en medio del proceso la entropía sea una función monótona.

⁵Desde luego, se entiende que la relajación del sistema hacia el equilibrio se puede prevenir con condiciones adicionales, como pueden ser la presencia de baños termodinámicos con temperaturas o potenciales químicos distintos o la acción de un campo externo.

- En este tratamiento general, queda pendiente todavía responder si la segunda ley es válida también durante un proceso enteramente fuera de equilibrio.

En verdad, lo que hace falta es una versión de la segunda ley para el mundo microscópico que nos permita incluir detalles tales como los estados iniciales, cuya evolución está determinada por las ecuaciones de movimiento. De esta manera podríamos quizá saber, con mayor precisión, cómo surge un comportamiento tan típico como el de la producción de entropía en los sistemas reales; o por ejemplo, cómo es que la probabilidad de un aumento de entropía aumenta con el aumento de los grados de libertad del sistema, o respecto a un mayor tiempo de observación. La investigación cuestiones de este tipo ha dado lugar a lo que hoy se conoce como los teoremas de fluctuaciones (TF) para sistemas fuera de equilibrio. Dichos teoremas se discuten primero en la sección 1.6. Más aún, la versión del TF en términos de las corrientes acopladas de masa y energía en un sistema hamiltoniano fuera de equilibrio son la parte central de esta tesis.

Apéndice D

Fluctuation theorem for currents in the Spinnig Lorentz Gas

Se incluye en esta parte final el artículo de investigación donde aparecen publicados los resultados principales de esta tesis: A. Salazar, F. Leyvraz y H. Larralde, Fluctuation theorem for currents in the Spinnig Lorentz Gas, *Physica A* **388**, 4679-4694 (2009).

Bibliografía

- [AlA99] D. Alonso, D. Artuso, G. Casati e I. Guarneri, Heat Conductivity and Dynamical Instability, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1859 (1999); G. Gallavotti, Entropy production and thermodynamics of nonequilibrium stationary states: a point of view, *Chaos* **14** No. 3, 680 (2004).
- [AndG06] D. Andrieux, P. Gaspard, Fluctuation theorem for transport in mesoscopic systems, *J. Stat. Mech.: Theor. Exp.* P01011 (2006); Fluctuation theorem for currents and Schnakenberg network theory, *J. Stat. Phys.* **127**, 107 (2007).
- [AndG07] D. Andrieux, P. Gaspard, Network and thermodynamic conditions for a single macroscopic current fluctuation theorem. *Comptes Rendus Phys.* **85**(-6), 579 (2007).
- [Bal97] R. Balescu, *Statistical Dynamics: Matter Out of Equilibrium*, Imperial College Press (1997).
- [BerS06] L. Bertini, A. De Sole, D. Gabrielli, G. Jona-Lasinio, C. Landim, Current Fluctuations in Stochastic Lattice Gases, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 030601 (2005); *J. Stat. Phys.* **123**(2), 237-276 (2006).
- [BenD08] I. Bena, M. Droz, I. Lagzi, K. Martens, Z. Rácz, A. Volford, Designed Patterns: Flexible Control of Precipitation through Electric Currents, *Phys. Rev. Lett.* **101** 075701 (2008).
- [Bil06] V. Blickle, T. Speck, L. Helden, U. Seifert, C. Bechinger, Thermodynamics of a Colloidal Particle in a Time-Dependent Nonharmonic Potential, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 070603 (2006).
- [BodD08] T. Bodineau, B. Derrida, J. Lebowitz, Vortices in the two-dimensional Simple Exclusion Process, *J. Stat. Phys.* **131**, 821 (2008).
- [Bol74] L. Boltzmann, *Theoretical Physics and Philosophical Problems, Selected Writings*, Reidl, (ed. por B. McGuinness) Dordrecht (1974).
- [BoKu81] G. N. Bockhov, Yu. E. Kuzovlev, Nonlinear Fluctuation–Dissipation Relations and Stochastic Models in Nonequilibrium Thermodynamics: I. Generalized Fluctuation–Dissipation Theorem, *Physica A* **106**, 443 (1981); *Physica A* **106**, 480 (1981).

- [BonL01] F. Bonetto, J. L. Lebowitz, L. Rey-Bellet, Fourier's Law: a Challenge for Theorists, *Mathematical Physics 2000*, Edited by A. Fokas, A. Grigoryan, T. Kibble and B. Zegarlinsky, Imperial College Press, 128-151 (2000); J. L. Lebowitz y F. Bonetto, Thermodynamic entropy production fluctuation in a two-dimensional shear flow model, *Phys. Rev. E* **64** 056129 (2001).
- [Bon06] F. Bonetto, G. Gallavotti, A. Giuliani, F. Zamponi, Chaotic Hypothesis, Fluctuation Theorem and Singularities, *J. Stat. Phys.* **123**, 39-54 (2006).
- [Bun81] L. A. Bunimovich, Y. G. Sinai, Markov partitions for dispersed billiards, *Comm. Math. Phys.* **78**, 479 (1981); J. L. Lebowitz, Macroscopic Laws and Microscopic Dynamics, Time's Arrow and Boltzmann's Entropy, *Physica A* **194**, 1 (1993); P. Cvitanovic, J. P. Eckman, P. Gaspard, Transport properties of the Lorentz gas in terms of periodic orbits, *Chaos, Solitons & Fract.* **4**, (1994); G. P. Morris, L. Rondoni, Periodic orbit expansions for the Lorentz gas, *J. Stat. Phys.* **75**, 553 (1994); B. Moran, W. Hoover, Diffusion in a periodic Lorentz gas, *J. Stat. Phys.* **48**, 709 (1987).
- [BusR05] C. Bustamante, J. Liphardt, F. Ritort, The non-equilibrium thermodynamics of small systems", *Physics Today* **58**, 43-48 (2005).
- [Call85] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. New York: John Wiley and Sons (1985).
- [CaWe51] H. B. Callen, T. A. Welton, Irreversibility and Generalized Noise, *Phys. Rev.* **83**, 34-40 (1951).
- [CaRW04] D.M. Carberry, J. C. Reid, G. M. Wang, E. M. Sevick, D. J. Searles, D.J. Evans, Fluctuations and Irreversibility: An Experimental Demonstration of a Second-Law-Like Theorem Using a Colloidal Particle Held in an Optical Trap, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 140601 (2004).
- [CasF84] G. Casati, J. Ford, F. Vivaldi, W. M. Visscher, One-Dimensional Classical Many-Body System Having a Normal Thermal Conductivity, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1861 (1984).
- [CilL98] S. Ciliberto, C. Laroche, An experimental test of the Gallavotti-Cohen fluctuation theorem, *J.Phys. IV* **8** (Proc. 6), 215-220 (1998).
- [CilG04] S. Ciliberto, N. Garnier, S. Hernández, C. Lacpatia, G. Ruiz-Chavarría, Experimental test of the Gallavotti-Cohen fluctuation theorem in turbulent flows, *Physica A* **340**, 240 (2004).
- [ClaG01] I. Claus, P. Gaspard, Fractals and dynamical chaos in a two-dimensional Lorentz gas with sinks, *Phys. Rev. E* **63**, 036227 (2001).
- [CleB07] C. Van den Broeck, P. Meurs, R. Kawai, From Maxwell demon to Brownian motor, *New J. Phys.* **7**, 10 (2005); B. Cleuren, C. van den Broeck, Granular Brownian motor, *Eur. Phys. Lett.* **77** No. 5, 50003 (2007).

- [CleB06] B. Cleuren, C. Van den Broeck, R. Kawai, Fluctuation theorem for the effusion of an ideal gas, *Phys. Rev. E* **74**, 021117 (2006).
- [CrL93] M.F. Crommie, C. P. Lutz y D. M. Eigler, Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface, *Science* **262**, 218 (1993); E. J. Heller, M.F. Crommie, C. P. Lutz y D. M. Eigler, Scattering and absorption of surface electron waves in quantum corrals, *Nature* **369**, 464 (1994).
- [CohR98] E. G. D. Cohen, L. Rondoni, Note on phase space contraction and entropy production in thermostatted hamiltonian systems, *Chaos* **8** No. 2, 357 (1998); E. G. D. Cohen y G. Gallavotti, Note on Two Theorems in Nonequilibrium Statistical Mechanics, *J. Stat. Phys.* **96**, 1343 (1999).
- [CoVZ03a] R. van Zon, E. G. D. Cohen, Extension of the Fluctuation Theorem, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 110601 (2003).
- [CovZ03b] R. van Zon, E. G. D. Cohen, Stationary and transient work-fluctuation theorems for a dragged Brownian particle, *Phys. Rev. E* **67**, 046102 (2003).
- [Cro98] G. E. Crooks, Nonequilibrium Measurements of Free Energy Differences for Microscopically Reversible Markovian Systems, *J. Stat. Phys.* **90**, 1481 (1998); Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences, *Phys. Rev. E* **60**, 2721 (1999).
- [CroJ07] G. E. Crooks, C. Jarzynski, Work distribution for the adiabatic compression of a dilute and interacting classical gas, *Phys. Rev. E* **75**, 21116 (2007).
- [Cue06] M. A. Cuenedet, Statistical Mechanical Derivation of Jarzynski's Identity for Thermostated Non-Hamiltonian Dynamics, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 120602 (2006).
- [CumZ00] J. Cummings y A. Zettl, Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes, *Science* **289**, 602 (2000); J. Servantie y P. Gaspard, Methods of Calculation of a Friction Coefficient: Application to Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 185503 (2003).
- [CheE93] I. Chernov, G. L. Eyink, J. L. Lebowitz, Y. G. Sinai, Steady-state electrical conduction in the periodic Lorentz gas, *Comm. Math. Phys.* **154**, 560 (1993). I. Chernov, G. L. Eyink, J. L. Lebowitz, Y. G. Sinai, Derivation of Ohm's law in a deterministic mechanical model, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2209 (1993).
- [CheL98] N. I. Chernov, J. Lebowitz, Stationary nonequilibrium states in boundary-driven Hamiltonian systems: Shear flow, *J. Stat. Phys.* **86**, 953 (1997).
- [dBro04] C. Van den Broeck, R. Kawai, P. Meurs, Microscopic Analysis of a Thermal Brownian Motor, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 090601 (2004).
- [DifG82] R. DiFoggio y R. Gomer, *Phys. Rev. B* **25**, 3490 (1982); M. Schumak, T. R. Linderoth, F. Rosei, E. Læsegaard, I. Stensgaard y F. Bessenbacher, Long Jumps in the Surface Diffusion of Large Molecules *Phys. Rev. Lett.* **88**, 156102 (2002);

- G. Antczak y G. Eirlich, Long Jump Rates in Surface Diffusion: W on W(110), *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166105 (2004); L. J. Lauhon y W. Ho, Direct Observation of the Quantum Tunneling of Single Hydrogen Atoms with a Scanning Tunneling Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4566 (2000); J. Ferrón, L. Gómez, J. J. de Miguel y R. Miranda, Nonstochastic Behavior of Atomic Surface Diffusion on Cu(111) down to Low Temperatures, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 166107 (2004).
- [EckP99] J. P. Eckmann, C. A. Pillet, L. Rey-Bellet, Entropy Production in Nonlinear, Thermally Driven Hamiltonian Systems, *J. Stat Phys.* **95**, Nos. 1/2, 305 (1999).
- [EvaC93] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, G. P. Morris, Probability of second law violations in shearing steady states, *Phys Rev. Lett.* **71**, 2401 (1993).
- [EvSe94] D. J. Evans, D. J. Searles, Equilibrium microstates which generate second law violating steady states, *Phys. Rev. E* **50**, 1645 (1994).
- [EvaS01] D. J. Evans, D. J. Searles, E. Mittag, Fluctuation theorem for Hamiltonian Systems: Le Chatelier's principle, *Phys. Rev. E* **63**05, 051105 (2001).
- [EvaSe96] D. J. Evans, D. J. Searles, Causality, response theory, and the second law of thermodynamics, *Phys. Rev. E* **53**, 5808 (1996).
- [EvaM05] D. J. Evans, E. Mittag, Time-dependent fluctuation theorem, *Phys. Rev. E* **67**, 26113 (2003); S. R. Williams, D. J. Searles, D. J. Evans, Independence of the transient fluctuation theorem to thermostatting details, *Phys. Rev. E* **70** 66113 (2004); D. J. Evans, D. J. Searles, O. Jepps, The fluctuation theorem and Lyapunov weight, *Physica D* **187** 326 (2004); D. J. Evans, D. J. Searles, L. Rondoni, Application of the Gallavotti-Cohen fluctuation relation to thermostated steady states near equilibrium, *Phys. Rev. E* **71**, 56120 (2005).
- [EspM94] R. Esposito, R. Marra, On the derivation of the incompressible Navier–Stokes equation for Hamiltonian particle systems, *J. Stat Phys.* **74**, 981 (1994).
- [BouG04] A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, W. Q. Han, M. S. Fuhrer, J. Cummings y A. Zettl, Rotational actuators based on carbon nanotubes, *Nature* **424**, 408 (2003); B. Bourlon, D. C. Glattli, C. Miko, L. Forró y A. Bachtold, Carbon Nanotube Based Bearing for Rotational Motions, *NanoLetters* **4**, 709 (2004).
- [GasB95] P. Gaspard, F. Baras, Chaotic scattering and diffusion in the Lorentz gas, *Phys. Rev. E* **51**, 5332 (1995).
- [Gas04a] P. Gaspard, Time-Reversed Dynamical Entropy and Irreversibility in Markovian Random Processes, *J. Stat Phys.* **117**, 599 (2004).
- [Gas04b] P. Gaspard, Fluctuation theorem for nonequilibrium reactions, *J. Chem Phys.* **120**, 8898 (2004); Hamiltonian dynamics, nanosystems, and nonequilibrium statistical mechanics, *Physica A* **369**, 201 (2006).

- [GalC95] G. Gallavotti, E. G. D. Cohen, Dynamical Ensembles in Nonequilibrium Statistical Mechanics, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2694 (1995); Dynamical ensembles in stationary states, *J. Stat. Phys.* **80**, 931 (1995).
- [Gal96a] G. Gallavotti, Chaotic hypothesis: Onsager reciprocity and fluctuation–dissipation theorem, *J. Stat. Phys.* **84**, 899 (1996).
- [Gal96b] G. Gallavotti, Extension of Onsager’s Reciprocity to Large Fields and the Chaotic Hypothesis, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4334 (1996); Entropy, Thermostats and Chaotic Hypothesis, *Chaos*, **16**, 043114(+6), 2006.
- [GarC04] N. Garnier, S. Ciliberto, Nonequilibrium fluctuations in a resistor, *Phys. Rev. E* **71**, 60101 (2004).
- [Gib60] J. W. Gibbs, *Elementary Principles of Statistical Mechanics*, Dover, NY, 1960.
- [Gil06] T. Gilbert, Fluctuation theorem applied to the Noseé–Hoover thermostated Lorentz gas, *Phys. Rev. E* **73**, R35102 (2006).
- [Gla71] P. Glansdorf e I. Prigogine, *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley-Intersciences, New York (1971).
- [GolL97] S. Goldstein, J. L. Lebowitz, K. Ravishankar, Approach to equilibrium in models of a system in contact with a heat bath, *J. Stat. Phys.* **43**, 303 (1986); J. L. Lebowitz, H. Spohn, Stationary non-equilibrium states of infinite harmonic systems, *Comm. Math. Phys.* **54**, 97 (1997).
- [GuP04] D. S. Gulobovic, W. V. Pogosov, M. Morelle y V. V. Moshchalkov, Magnetic Phase Shifter for Superconducting Qubits, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177904 (2004); P. Guyot-Sionnest, Quantum dots: i A new quantum state? *Nature Materials* **4**, 653-654 (2005).
- [HolH87] B. L. Holian, W. G. Hoover, H. A. Posch, Resolution of Loschmidt’s paradox: The origin of irreversible behavior in reversible atomistic dynamics, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 10 (1987).
- [Hoov95] W. G. Hoover, Temperature, least action, and Lagrangian mechanics, *Phys. Lett. A* **204**, 133 (1995); *Molecular Dynamics*, Springer Verlag Heidelberg (1986).
- [Jar97] C. Jarzynski, Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690 (1997); Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements: A master-equation approach, *Phys. Rev. E* **56**, 5018 (1997).
- [Jar00] C. Jarzynski, Hamiltonian Derivation of a Detailed Fluctuation Theorem, *J. Stat. Phys.* **98**, Nos. 1/2, 077 (2000).
- [Jay65] E. T. Jaynes, Gibbs vs. Boltzmann entropies, *Am. J. Phys.* **33**, 391-398 (1965).
- [Kur98] J. Kurchan, Fluctuation theorem for stochastic dynamics, *J. Phys. A* **31**, 3719 (1998).

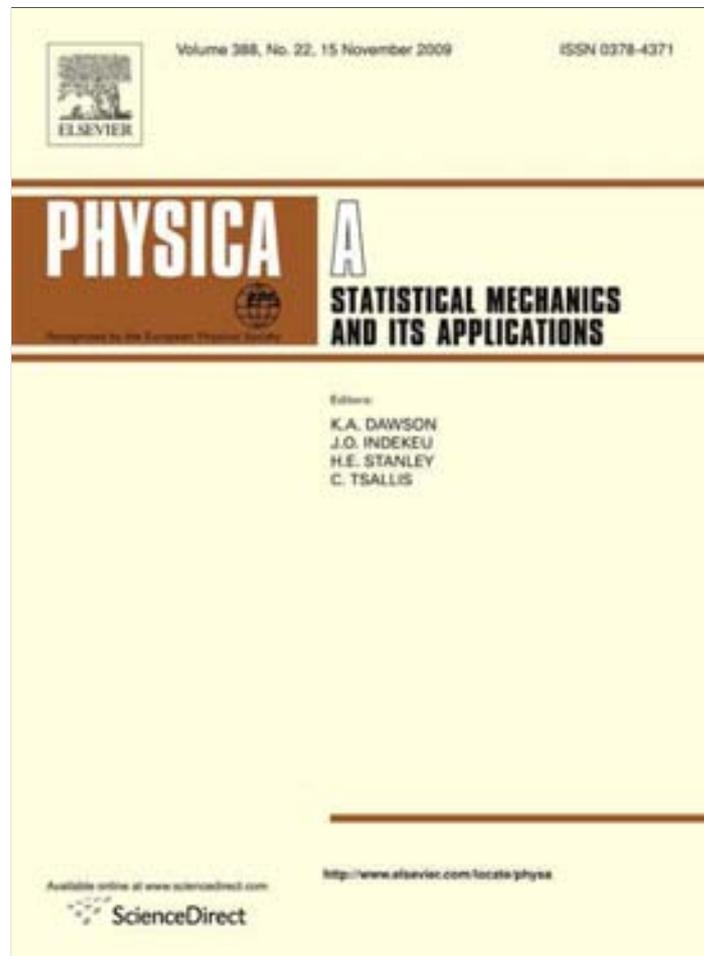
- [Lan75] O. E. Lanford III, Time Evolution of Large Classical Systems, en *Dynamical Systems, Theory and Applications* (J. Moser, ed.); Lecture Notes in Physics, vol **38**, Springer-Verlag, Heidelberg, 1975, pp. 111.
- [Lan81] O. Lanford, The hard sphere gas in the Boltzmann-Grad limit, *Physica A* **106**, 70 (1981).
- [LarL03] H. Larralde, F. Leyvraz, C. Mejía-Monasterio, Transport Properties of a Modified Lorentz Gas, *J. Stat. Phys.* **113**, Nos. 1/2, 0197 (2003); Coupled Normal Heat and Matter Transport in a Simple Model System, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5417 (2001).
- [Leb99] J. Lebowitz, *Rev. Mod. Phys.* **71**, No. 2, S346-357 (1999).
- [LebP99] J. Lebowitz, I. Prigogine, D. Ruelle, *Physica A* **263**, 516-528-540 (1999).
- [LePS98] J. Lebowitz, E. Presutti, H. Spohn, Microscopic models of hydrodynamic behavior, *J. Stat. Phys.* **51**, 841 (1998).
- [LebS82] J. L. Lebowitz, H. Spohn, Microscopic basis for Fick's law for self-diffusion, *J. Stat. Phys.* **28**, 539 (1982).
- [LebS78] J. L. Lebowitz, H. Spohn, Transport properties of the Lorentz gas: Fourier's law, *J. Stat. Phys.* **19**, 633 (1978).
- [LebS99] J. Lebowitz, H. Spohn, A Gallavotti-Cohen-Type Symmetry in the Large Deviation Functional for Stochastic Dynamics, *J. Stat. Phys.* **95** Nos. 1/2, 333 (1999).
- [Leb93a] J. L. Lebowitz, Macroscopic laws, microscopic dynamics, time's arrow and Boltzmann's entropy, *Physica A* **194**, 1 (1993).
- [LePl97] S. Lepri, R. Livi, A. Politi, Heat Conduction in Chains of Nonlinear Oscillators, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1896 (1997).
- [LloN95] J. Lloyd, M. Niemeyer, L. Rondoni, G. P. Morris, The nonequilibrium Lorentz gas, *Chaos* **5**, 536 (1995).
- [Lor05] H. A. Lorentz, The motion of electrons in metallic bodies, *Proc. Amst. Acad.* **7**, 438 (1905).
- [McgE86] D. MacGowan, D. J. Evans, Heat and matter transport in binary liquid mixtures, *Phys. Rev. A* **34**, 2133 (1986).
- [Mae99] C. Maes, The Fluctuation Theorem as a Gibbs Property, *J. Stat. Phys.* **95**, 367 (1999).
- [Mae03] C. Maes, On the origin and the use of fluctuation relations for the entropy, *Poincaré Seminar* **2**, 29; Eds. J. Dalibard, B. Duplantier y V. Rivasseau, Birkäuser (Basel), 2003.

- [MaeW03] C. Maes, M. H. van Wieren, A Markov Model for Kinesin, *J. Stat Phys.* **112**, 329-355 (2003).
- [MNW08] C. Maes, K. Netočny, B. Winants, Steady state statistics of driven diffusions, *Physica A* **387**, 2675-2689 (2008).
- [MaeN08] C. Maes, K. Netočny, The canonical structure of dynamical fluctuations in mesoscopic nonequilibrium steady states, *Eur. Phys. Lett.*, **82**, 30003 (2008).
- [ManR05] M. Manosas, F. Ritort, Thermodynamic and kinetic aspects of RNA pulling experiments, *Biophys. Journal* **88**, 3224-3242 (2005).
- [MarK87] M. Mareschal, E. Kestemont, Experimental evidence for convective rolls in finite two-dimensional molecular models, *Nature* **329**, 427 (1987).
- [MeeH08] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem y G. Meijer, Taming molecular beams *Nature Physics* **4**, 595–602 (2008).
- [MorH87] B. Moran, W. G. Hoover, Diffusion in a periodic Lorentz gas, *J. Stat Phys.* **48**, 709 (1987).
- [NYa01] H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida y K. Kinosita, Direct observation of the rotation of F1-ATPase, *Nature* **386**, 299 (1997); R. Yasuda, H. Noji, M. Yoshida, K. Kinosita y H. Itoh, Doing a rotary two-step, *Nature* **410**, 898 (2001).
- [Nyq28] H. Nyquist, Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors, *Phys. Rev.* **32**, 110–113 (1928).
- [Rit04a] F. Ritort, Nonequilibrium fluctuations in small systems: from physics to biology, *Adv. in Chem. Phys.*, **137**, 31-123 (2008).
- [Rue03] D. Ruelle, Extending the definition of entropy to nonequilibrium steady states *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **100**, 3054-3058 (2003).
- [Rue99] D. Ruelle, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **357**, 1 (1980); D. Ruelle, Smooth Dynamics and New Theoretical Ideas in Nonequilibrium Statistical Mechanics *J. Stat. Phys.* **95**, 393 (1999).
- [SalL09] A. Salazar, H. Larralde y F. Leyvraz, The Fluctuation Theorem for Currents in the Spinning Lorentz Gas, *Physica A* **388** 4679-4694 (2009); publicado en línea desde el 13/08/09 en el sitio <http://dx.doi.org/> con la referencia: 10.1016/j.physa.2009.07.035.
- [SeaE05] D. J. Searles y D. J. Evans, Fluctuation theorem for stochastic systems *Phys. Rev. E* **60**, 159 (1999); C. Maes y F. Redig, Positivity of Entropy Production *J. Stat. Phys.* **101**, 3 (2000); S. Lepri, L. Rondoni y G. Benettin, The Gallavotti–Cohen Fluctuation Theorem for a Nonchaotic Model, *J. Stat. Phys.* **99**, 857 (2000); E. G. D. Cohen y R. van Zon, Extension of the Fluctuation Theorem *Phys. Rev. Lett.*

- 91**, 110601 (2003); Extended heat-fluctuation theorems for a system with deterministic and stochastic forces *Phys. Rev. E* **69**, 56121 (2004); E. A. J. F. Peters, Detailed fluctuation theorem for mesoscopic modeling, *Phys. Rev. E* **70**, 66114; F. Zamponi, F. Bonetto, L. Cugliandolo y J. Kurchan, Fluctuation theorem for non-equilibrium relaxational systems driven by external forces, *J. Stat. Mech.: Theor. Exp.*, P09013 (2005); U. Seifert, Entropy Production along a Stochastic Trajectory and an Integral Fluctuation Theorem, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 40602 (2005).
- [EvSe99] D. J. Searles y D. J. Evans, Fluctuation theorem for stochastic systems *Phys. Rev. E* **60**, 159 (1999).
- [Sek97] R. Sekimoto, Kinetic Characterization of Heat Bath and the Energetics of Thermal Ratchet Models, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1234-1237 (1997).
- [SchB00] A. K. Schmidt, N. C. Bartelt y R. Q. Hwang, Alloying at Surfaces by the Migration of Reactive Two-Dimensional Islands, *Science* **290**, 1561 (2000); F. Besenbacher y K. Nørkov, How to Power a Nanomotor, *Science* **290**, 1520 (2000); J. Tersoff, D. E. Jesson, y W. X. Tang, Running Droplets of Gallium from Evaporation of Gallium Arsenide, *Science* **324**, 236-238 (2009).
- [ScK01] M. Schmidt, R. Kushce, Th. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorf y H. Haberland, Negative Heat Capacity for a Cluster of 147 Sodium Atoms, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1191 (2001).
- [ScSp05] S. Schueler, T. Speck, C. Tietz, J. Wrachtrup y U. Seifert, Experimental Test of the Fluctuation Theorem for a Driven Two-Level System with Time-Dependent Rates, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 180602 (2005).
- [Sha05] X. D. Shang, P. Tong y K. Q. Xia, Test of steady-state fluctuation theorem in turbulent Rayleigh-Bénard convection, *Phys. Rev. E* **72**, 015301 (2005).
- [SinG77] Y. G. Sinai, Lectures in Ergodic Theory, Princeton Univ. 1977; R. Bowen y D. Ruelle, *Invent. Math.* **29**, 181 (1975); G. Gallavotti, *Foundations of Fluid Dynamics*, Springer Verlag, Berlin, 2000.
- [Sin92] Y. G. Sinai, Probability Theory: an Introductory Course, Springer-Verlag Textbook, Berlin Heidelberg (1992).
- [PeSin81] Ya. B. Pesin y Ya. G. Sinai, *Sov. Sci. Rev. C* vol. **2**, 77 (1981); V. Arnold, *Mathematical Methods of Classical Mechanics*, B. Springer-Verlag, NY, 1978.
- [ProR92] T. Prosen y M. Robnik, Energy transport and detailed verification of Fourier heat law in a chain of colliding harmonic oscillators, *J. Phys. A: Math. Gen.* **25**, 3449 (1992).
- [RonT00] L. Rondoni, T. Tél y J. Vollmer, Fluctuation theorems for entropy production in open systems, *Phys. Rev. E* **61**, R4679 (2000); S. Aumaître, S. Fauve, S. McNamara y P. Poggi, Power injected in dissipative systems and the fluctuation theorem,

- Eur. Phys. J. B* **19**, 449 (2001); F. Zamponi, G. Ruocco, L. Angelani, Fluctuations of Entropy Production in the Isokinetic Ensemble *J. Stat. Phys.* **115**, 1655 (2004); M. Dolowshciák y M. Kovács, Fluctuation formula in the Nosé-Hoover thermostated Lorentz gas *Phys. Rev. E* **71**, 25202 (2005).
- [Rak08] A. Rakos y R. J. Harris, On the range of validity of the fluctuation theorem for stochastic Markovian dynamics, *J. Stat. Mech.*, P05005 (2008).
- [RoMN06a] W. De Roeck, C. Maes y K. Netočny, H-Theorems from Macroscopic Autonomous Equations, *J. Stat. Phys.* **123** 6, 571-578 (2006).
- [RoMN06b] W. De Roeck, C. Maes y K. Netočny, Quantum Macrostates, Equivalence of Ensembles and an H-theorem, *J. Math. Phys.* **47**, 073303 (2006).
- [vBej00] H. van Beijeren, A. Latz y R. Dorfman, Chaotic properties of dilute two- and three-dimensional random Lorentz gases. II. Open systems, *Phys. Rev. E* **63**, 016312 (2000).
- [VisG03] S. Viscardy y P. Gaspard, Viscosity in molecular dynamics with periodic boundary conditions, *Phys. Rev. E* **68**, 041204 (2003); Viscosity in the escape-rate formalism, *Phys. Rev. E* **68**, 041205 (2003).
- [Wan02] G. M. Wang, E. M. Sevick, E. Mittag, D. J. Searles y D. J. Evans, Experimental Demonstration of Violations of the Second Law of Thermodynamics for Small Systems and Short Time Scales, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 50601 (2002).
- [WodeB07] K. Wood, C. Van den Broeck, R. Kawai y K. Lindenberg, Fluctuation theorem for entropy production during effusion of an ideal gas with momentum transfer, *Phys. Rev. E* **75**, 0616116 (2007).

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Physica A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physa

Fluctuation theorem for currents in the Spinning Lorentz Gas

A. Salazar^{a,b,*}, F. Leyvraz^a, H. Larralde^a^a Instituto de Ciencias Físicas, Cuernavaca, UNAM, Mexico^b Instituto de Física, D.F., UNAM, 04510, Mexico City, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 March 2009

Received in revised form 1 July 2009

Available online 29 July 2009

Keywords:

Current fluctuations

Hamiltonian systems

Coupled transport laws

Lorentz gas

ABSTRACT

We study the fluctuation theorem formulated in terms of the currents present in a Hamiltonian system with coupled mass and energy transport. To drive the system out of equilibrium, we assume it to be connected to two ideal thermodynamical baths. The fluctuation symmetry is, thus, expressed in terms of the joint probability distribution of energy and particle currents in the system. This relation is verified numerically for the stationary state in the Spinning Lorentz Gas (SLG), driven out of equilibrium by temperature and/or chemical potential differences between the baths, as well as in the presence of an applied field.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

1.1. General approach and focus

In recent years, many *exact* relations have been deduced for systems out of equilibrium from the fact that the underlying dynamics is *time symmetric*. Among these belong the Jarzynski equality and several related results (see in particular [1,2]) which connect free energy differences to specific out of equilibrium processes. In another vein, although quite related [3], the fluctuation theorems (FT) of Gallavotti–Cohen [4,5] and Evans–Searles [6] provide exact connections between the probabilities of events related by time reversal in various settings of systems out of equilibrium. Frequently, the proofs of these theorems involve either externally driven systems with “thermostats”, which are reversible but do not preserve the Liouville measure [6–10], or stochastic systems [11–14]. Another way of modeling the drive which keeps the system out of equilibrium is by specifying a statistical model of the reservoirs to which such a system is connected [15,16]. In this latter case, particles in the bulk of the system evolve through pure Hamiltonian equations of motion, independent of the nature of the reservoirs, which act both as driving forces and thermostating devices.

The aim of this paper is to study in detail the formulation and application of the FT in a simple but realistic Hamiltonian model which can sustain one or several coupled currents in the steady state. With this we intend to contribute to the understanding of this symmetry, encompassing and extending many of the existing results on the FT for currents in a nontrivial physical context. Indeed, one of the persistent interests concerning transport processes is to understand how thermodynamic irreversibility arises in the microscales, even in systems ruled by Hamiltonian mechanics, since they provide the most basic and in many cases the closest microscopic description to real systems in and out of equilibrium [17]. Thus, we focus our study in a diffusive mechanical model, namely, the Spinning Lorentz Gas (SLG) in a slab [18], a model with many degrees of freedom that sustains normal and nontrivially coupled transport of mass and energy in the non-equilibrium stationary states (NSS), while being characterized by local thermal equilibrium (LTE).

* Corresponding author at: Instituto de Ciencias Físicas, Cuernavaca, UNAM, 62210, Mexico. Tel.: +52 55 55798439.

E-mail address: albertdenou@gmail.com (A. Salazar).

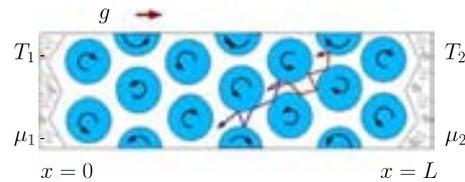


Fig. 1. The Spinning Lorentz Gas. Within an open slab of length L there is an array of L spinning disks of radius R (chosen to ensure finite horizon) centered on a triangular lattice. The disks and the N point particles of the Lorentz Gas evolve freely, except that they may exchange energy with each other via energy preserving, time-reversible and deterministic collision rules. The system is placed among two thermochemical baths at temperatures $T_{i=1,2}$ and chemical potentials $\mu_{i=1,2}$. This allows the system to reach a NSS, characterized by local thermal equilibrium LTE, with coupled transport of mass and heat.

The validity of the FT for currents was discussed to some extent already in the seminal work of Lebowitz and Spohn [12] for stochastic dynamics, where the condition of detailed balance plays the role of time-reversal invariance in dynamical systems. Also, in the derivation of this symmetry from the more general context of Gibbsian phase space paths, Maes [13] introduces the current as one of the fluctuating variables. A general conceptual scheme for the various derivations of the FT is presented in [19]. Concerning the FT explicitly for Hamiltonian systems, results were obtained in [20] and [21]. To our knowledge, it was Jarzynski who made first a theoretical derivation of the FT in a general Hamiltonian setup, including the degrees of freedom of the environment in [21]. This derivation was made following Bochof and Kuzovlev [22], who elaborated a method for derivation of *generalized* fluctuation-dissipation theorems, and the method of Crooks for the work theorem in [2]. The Hamiltonian FT of [21] is given in terms of the entropy production.

In this paper we present a formulation of the FT considering fluctuations of currents, when the Hamiltonian system exhibits either heat transport, mass transport or both. In this formulation, the FT is expressed in terms of the joint probability of the coupled currents and the fluctuation symmetry is expressed in terms of the forces and fluxes, which are the fundamental quantities of transport theory, and are directly accessible to measurements.

The system we consider is purely Hamiltonian, connected to thermal and particle *reservoirs* (ideal gases), which are placed at either end of the system (see Fig. 1 below), so that it exchanges heat and/or mass with them. Following the outline of [21], our derivation of the FT includes explicitly the degrees of freedom of the *reservoirs* to which the system is coupled. These reservoirs or baths, may have (in general) different chemical potentials and/or temperatures, thus we may find coupled mass and energy fluxes across the system in the non-equilibrium stationary state (NSS). We also consider another setup in which we allow only energy exchange at the two walls with (in general) different temperatures of the heat baths, in which case there is no net mass transport. We calculate either the *joint* probability distribution of the mass and heat currents or only of heat currents, depending on the setup that is being considered. These distributions will satisfy a finite time and a steady state fluctuation theorems in terms of the currents crossing the system.

Results related to the work presented here have been previously obtained in different contexts. The FT for several macroscopic currents was obtained from results in network theory by decomposing the system into several independent mesoscopic currents [23,24]. The large deviation function of the current in a one dimensional stochastic lattice gas was calculated in [25]. The conditions for the validity of the FT for a single current in a system sustaining several transport processes are discussed in [26], while the fluctuations of a component of the total current for the symmetric simple exclusion process in two dimensions have been studied in [27]. Some of our results bear similarity with the treatment of the FT in terms of the joint distribution of particle and energy transported [28], in the effusion of two ideal gases through a small opening which connects them.

The numerical part of this work aims to confirm the results related to the FT in a concrete microscopic system in the NSS, either for the single, marginal or joint distribution of coupled currents. In this respect, the molecular dynamics simulations of the SLG are analysed in two ensemble cases: for the distributions of a single heat current (canonical), and the joint distribution of heat and particle currents, as well as the marginal distribution of particle currents in the presence of an external constant field (grand canonical).

This paper is organized as follows. In the rest of this section we give an overview of known results as well as a presentation of the specific model system we study. For completeness, in Section 2 we derive the FT in terms of the currents for a general Hamiltonian system. In Section 3 we present the results of a thorough numerical study of the FT in the NSS of the SLG described in this Introduction. In Section 4 we discuss how the time symmetry breaking arises in the Hamiltonian system coupled with the baths, and in Section 5 we present our conclusions.

1.2. Fluctuation theorems

Fluctuation theorems are important because they extend our understanding of transport processes even *far* from equilibrium, and they have been shown to reduce, close to equilibrium, to both the fluctuation-dissipation theorem and Onsager relations [29,30]. They thus provide analytical expressions to make quantitative descriptions of the general behavior of several transport phenomena, either in the *mesoscopic* or *microscopic* scales.

In short, the FT states that there is a time symmetry breaking for the distribution of a dissipation function in a non-equilibrium, time-reversible dynamical system. This result was originally found in computer simulations of a thermostated liquid under shear stress [5]. To date, what is referred as the FT actually involves a collection of results for non-equilibrium

systems which share the same mathematical structure. There are (generically) two different kinds of fluctuation theorems:

- The *transient* or exact fluctuation theorem (TFT) for finite time. This was originally obtained for *dissipative* fluxes by Evans–Searles in thermostated systems [6]:

Let Q_τ denote the average over time τ of an observable that is obtained from phase space variables of the reversible system. The probability $P_\tau(Q_\tau = s)$ of a certain value s , is related via time reversal to the probability for the opposite value by

$$\frac{P_\tau(Q_\tau = +s)}{P_\tau(Q_\tau = -s)} = \exp(s\tau). \quad (1)$$

This relation can be viewed as an extension of the second law of thermodynamics for the transient response of small systems: a *negative* dissipation (where heat is turned into work) is possible; though, compared to the usual, this event is exponentially less likely to occur.

- The *stationary state* fluctuation theorem (SFT), obtained by Gallavotti–Cohen in [4] for systems with thermostats in the steady state. In this formulation, the *chaotic hypothesis* [31,32] is used in order to ensure the system admits a probabilistic description in the steady state:

Consider a trajectory in the phase space of the dynamical system during a long sustained experiment. Along the entire trajectory, let $\sigma_+ > 0$ be the time average of the phase space contraction rate σ over time τ . Using the reversible Anosov-chaotic property on the phase space dynamics of the system, the authors used a SRB measure to compute [33,34], for $p \equiv \sigma/\sigma_+$, the probability $\pi_\tau(p)$, for which the following symmetry holds

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{\pi_\tau(+p)}{\pi_\tau(-p)} = \sigma_+ p \quad (|p| < p^*) \quad (2)$$

where p^* is defined by $\lim_{p \rightarrow \pm p^*} \frac{1}{\tau} \ln \pi_\tau(p) = -\infty$. The distribution $\pi_\tau(p)$ is strongly τ -dependent: as measuring times grow, it becomes exponentially less probable to observe any *2nd-law violations* ($p < 0$). The FT of [4], though derived explicitly using the chaotic hypothesis, was envisioned by the authors to be valid in a greater class of dynamical systems.

A large amount of research has been done after the discovery of these results. The most remarkable extensions to other non-equilibrium processes are those made by Kurchan [11] for a driven system evolving under Langevin dynamics, Lebowitz and Spohn [12] for the large deviation functional of a general Markov process and Maes [13] who derived this symmetry assuming a Gibbsian property of the distributions of phase space paths.

1.3. The SLG model

The SLG model has been chosen as an immediate physical context to have in mind for the derivation of our results, as well as for numerical verifications in the NSS. The SLG in a slab is described in full detail in Ref. [18]. A sketch of the model is given in Fig. 1. In the slab, the vertical coordinate is periodic and thus transport occurs along its length L . There are N free particles of mass m , which enter and leave the SLG at either of the two walls that separate the system from the reservoirs. Scattering disks, of radius R and moment of inertia Θ , rotate freely, with their centers fixed in a triangular lattice. In addition, particles and disks can exchange energy via the following collision rules

$$\begin{aligned} v'_\perp &= -v_\perp, & v'_\parallel &= v_\parallel - \frac{2\eta}{1+\eta} (v_\parallel - R\omega), \\ R\omega' &= R\omega + \frac{2}{1+\eta} (v_\parallel - R\omega). \end{aligned} \quad (3)$$

Here ω is the disk's angular velocity, $v_\perp (v_\parallel)$ is the radial (tangential) component of the particle's velocity, with respect to the disk's surface at the point of collision, while the parameter $\eta \equiv \Theta/mR^2$ determines the energy exchange. Collisions in (3) are time-reversible and conserve angular momentum and total energy.

When a particle hits a boundary wall, it disappears from the system into the thermochemical baths. Each of these baths is considered to be an ideal gas, with nominal temperature T and mean density ρ , and thus, their behavior can be defined by the following stochastic model. At the walls, particles are emitted at a constant rate

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \rho T^{1/2}. \quad (4)$$

Such particles have normal and parallel to wall velocity components, v_n and v_t , respectively, which are chosen from the following distributions

$$\begin{aligned} P_n(v_n) &= \frac{m}{T} |v_n| \exp(-mv_n^2/2T), \\ P_t(v_t) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \exp(-mv_t^2/2T); \end{aligned} \quad (5)$$

these distributions are defined according to the specific choice of the temperature T . In the simulations, the value of γ is set according to (4), so that the reservoir has chemical potential $\mu = T \ln(\rho/T)$ (as corresponds to an ideal gas).

In the canonical ensemble, the system only exchanges energy with the baths. This is achieved by assuming the when a particle hits a wall at the boundary another particle is re-emitted, at the same position, with outgoing velocities chosen from distributions (5).

Equilibrium simulations of this system have shown that its statistical description is that of an ideal gas, even though it is an interacting system. Out of equilibrium, the SLG sustains *coupled* transport of mass and energy and the hypothesis of local thermal equilibrium LTE holds in the linear regime. This allows to verify Onsager's reciprocity and Green–Kubo relations. In addition, transport in the SLG is *normal*: this means currents are proportional to the magnitudes of the *gradients*, since at fixed values of the thermodynamic parameters of the baths, they scale with the size L of the system as $1/L$.

2. The fluctuation theorem for currents in the Hamiltonian case

Currents are the most fundamental observables that describe the behavior of a system that is out of equilibrium. Here we carry out here the derivation of the FT in terms of the currents in a general Hamiltonian system. We will use the fluctuation formulas of this section for numerical verifications in the next section.

2.1. Derivation

Consider a point in the full phase space of a Hamiltonian system

$$\Gamma(t) = (\mathbf{x}(t), \Theta(t)). \quad (6)$$

It represents all instantaneous microstates $\mathbf{x}(t)$ of the system under study, which is coupled to a set of *reservoirs*, with respective degrees of freedom $\Theta(t) = \{\Theta_i\}$, with $i = 1, 2$. These reservoirs are placed at either side of the slab, as illustrated in Fig. 1. The essential point about the reservoirs is that these are assumed to be large systems in thermodynamical equilibrium, having well defined intensive thermodynamic parameters, which do not change as a result of the interaction with the system of interest.

The evolution of phase point $\Gamma = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ is deterministic and invertible

$$\phi^t \Gamma(0) = \Gamma(t) \quad (7)$$

$$[\phi^t \Gamma^*(t)]^* = \Gamma(0), \quad (8)$$

where ϕ is the Hamiltonian flow and the asterisk denotes time inversion, $\Gamma^* = (-\mathbf{p}, \mathbf{q})$.

We will study the evolution of the system as it traces a trajectory segment (TS) in phase space, for a time $t = \tau$

$$\{\Gamma(t)\} \quad t \in [0, \tau]. \quad (9)$$

Now according to Eqs. (7) and (8), time symmetry in the equations of motion ϕ ensures that, for each TS, there is a time-reversed *twin*, which starts at the point $\Gamma^*(\tau)$ and ends in $\Gamma^*(0)$; namely

$$\{\Gamma^*(\tau - t)\} \quad t \in [0, \tau], \quad (10)$$

where $\Gamma^*(\tau - t) = \phi^t \Gamma^*(\tau)$.

The states of system and reservoirs, at time t , are obtained by the projections

$$\mathbf{x}(t) = \{\Gamma(t)\}_{\mathbf{x}}, \quad \Theta(t) = \{\Gamma(t)\}_{\Theta}. \quad (11)$$

In general, each reservoir i has Hamiltonian $H_i(\Theta_i)$, while the energy of the system is given by a Hamiltonian $H_s(\mathbf{x})$, so the energy of the complete combination of system and reservoirs is given, at all times, by

$$\mathcal{H}(\Gamma) = H_s(\mathbf{x}) + \sum_i H_i(\Theta_i); \quad (12)$$

Thus, though the total energy is conserved, there will be energy transfer among the system and reservoirs. Further, we will assume the Hamiltonians in (12) are even functions of time

$$H_s(\mathbf{x}) = H_s(\mathbf{x}^*); \quad H_i(\Theta_i) = H_i(\Theta_i^*). \quad (13)$$

Our discussion is centered in open systems, in which both mass and energy fluxes are allowed. The case for pure energy current is easily derivable from this more general result. Reservoirs are assumed to be ideal gases in equilibrium, with a given temperature T and chemical potential μ , which remain unchanged during the TS. Thus, the state of the reservoirs at any given time can be given by specifying the number of particles $N_i(\Theta_i(t)) \equiv N_i(t)$ contained in the reservoir, and its energy $H_i(\Theta_i(t)) \equiv H_i(t)$, so the reservoir states $\Theta = \{\Gamma\}_{\Theta}$, are described by the Gibbsian density

$$P(\{\Gamma\}_{\Theta}) \propto \prod_{i=1,2} \exp[-\beta_i (H_i(\{\Gamma\}_{\Theta_i}) - \mu_i N_i(\{\Gamma\}_{\Theta_i}))]. \quad (14)$$

During a TS, the energy change of each reservoir will be given by

$$\begin{aligned} \delta H_i(\mathbf{\Gamma}(0), \tau) &= H_i(\Theta_i(\tau)) - H_i(\Theta_i(0)) \\ &\equiv H_i(\tau) - H_i(0). \end{aligned} \quad (15)$$

From (12), it is clear that the energy gained by the system equals the loss on the reservoirs, namely

$$\delta H_s(\mathbf{\Gamma}(0), \tau) = H_s(\{\mathbf{\Gamma}(\tau)\}_{\mathbf{x}}) - H_s(\{\mathbf{\Gamma}(0)\}_{\mathbf{x}}) \quad (16)$$

$$= - \sum_{i=1,2} \delta H_i(\mathbf{\Gamma}(0), \tau), \quad (17)$$

where $\delta H_s(\mathbf{\Gamma}(0), \tau)$ is the energy that has been stored in the system during the TS.

Furthermore, let us define

$$\tilde{J}_u(\mathbf{\Gamma}(0), \tau) \equiv \frac{\delta H_2(\mathbf{\Gamma}(0), \tau) - \delta H_1(\mathbf{\Gamma}(0), \tau)}{2\tau} \quad (18)$$

which is the net energy current that flowed between the reservoirs, and, hence, through the system, during the TS.

Like the total energy, the total number of particles is also a conserved quantity. Thus, given a point in the full phase space $\mathbf{\Gamma}$, the changes in the number of particles for system $N_s(t)$ and reservoirs $N_{i=1,2}(t)$ after time t , are related by

$$\begin{aligned} \delta N_s(\mathbf{\Gamma}(0), \tau) &= N_s(\{\mathbf{\Gamma}(\tau)\}_{\mathbf{x}}) - N_s(\{\mathbf{\Gamma}(0)\}_{\mathbf{x}}) \\ &= - \sum_{i=1,2} \delta N_i(\mathbf{\Gamma}(0), t). \end{aligned} \quad (19)$$

We can now define the net particle current across the system as

$$\tilde{J}_n(\mathbf{\Gamma}(0), \tau) \equiv \frac{\delta N_2(\mathbf{\Gamma}(0), \tau) - \delta N_1(\mathbf{\Gamma}(0), \tau)}{2\tau}. \quad (20)$$

In terms of these quantities, we look into the joint conditional probability for a particle current J_n , a heat current J_u and a final state \mathbf{x}_τ in the system, conditioned to an initial state \mathbf{x}_0

$$P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = \int d\mu(J_u, J_n, \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau; \mathbf{\Gamma}) P(\{\mathbf{\Gamma}\}_{\Theta}) \quad (21)$$

where $\mathbf{x}_0 \equiv \mathbf{x}(0)$, $\mathbf{x}_\tau \equiv \mathbf{x}(\tau)$ and we have defined

$$d\mu(J_u, J_n, \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau; \mathbf{\Gamma}) \equiv d\mathbf{\Gamma} \delta(J_u - \tilde{J}_u(\mathbf{\Gamma}, \tau)) \delta(J_n - \tilde{J}_n(\mathbf{\Gamma}, \tau)) \delta(\mathbf{x}_0 - \{\mathbf{\Gamma}\}_{\mathbf{x}}) \delta(\mathbf{x}_\tau - \{\phi^\tau \mathbf{\Gamma}\}_{\mathbf{x}}), \quad (22)$$

The probability density of reservoir configurations at times $t = 0$ and $t = \tau$ can be related by

$$P(\{\mathbf{\Gamma}(0)\}_{\Theta}) = \exp \left[+ \sum_{i=1,2} \beta_i (\delta H_i(\mathbf{\Gamma}, \tau) - \mu_i \delta N_i(\mathbf{\Gamma}, \tau)) \right] P(\{\mathbf{\Gamma}(\tau)\}_{\Theta}); \quad (23)$$

using this in (21), and Eq. (17) for energy and (19) for particle variations in the reservoirs, we have

$$\begin{aligned} P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) &= \exp [((\beta_2 - \beta_1)J_u + (\beta_1\mu_1 - \beta_2\mu_2)J_n) \cdot \tau] \\ &\times \exp \left[\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} (H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau)) - \frac{\beta_1\mu_1 + \beta_2\mu_2}{2} (N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau)) \right] \\ &\int d\mu(J_u, J_n, \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau; \mathbf{\Gamma}) P(\{\mathbf{\Gamma}\}_{\Theta}); \end{aligned} \quad (24)$$

where we evaluated the integrals over the delta functions for \mathbf{x}_0 and \mathbf{x}_τ .

The integral in (24) can be transformed using time-reversal variables in the TS. First notice that under time reversal in (22) $d\mu(J_u, J_n, \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau; \mathbf{\Gamma}) = d\mu(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_\tau^*, \mathbf{x}_0^*; \mathbf{\Gamma}^*)$. Further, over the time-reversed TS variables, let $P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*) \equiv \int d\mu(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_\tau^*, \mathbf{x}_0^*; \mathbf{\Gamma}^*) P(\{\mathbf{\Gamma}^*\}_{\Theta})$ stand for the joint probability for the opposite currents $-J_u, -J_n$ and final state in the system \mathbf{x}_0^* , conditioned to starting the system in \mathbf{x}_τ^* . We can then rewrite (24) as

$$\begin{aligned} \ln \frac{P_\tau(+J_u, +J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} &= [(\beta_2 - \beta_1)J_u + (\beta_1\mu_1 - \beta_2\mu_2)J_n] \cdot \tau \\ &+ \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} [H_s(\mathbf{x}_0) - H_s(\mathbf{x}_\tau^*)] - \frac{\beta_1\mu_1 + \beta_2\mu_2}{2} [N_s(\mathbf{x}_0) - N_s(\mathbf{x}_\tau^*)] \end{aligned} \quad (25)$$

which is an exact result, similar to the TFT, for coupled flows. Note that in the l.h.s. of (25) we have the *joint* distribution of currents $P(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)$, which does not factorize in general. Further, the energy and particle number differences in the r.h.s. of Eq. (25) are not time extensive.

Next, since the system reaches a stationary state, and assuming that energies and particle numbers in the system are finite, for $\tau \rightarrow \infty$ we find

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_u, +J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} = (\beta_2 - \beta_1)J_u + (\beta_1\mu_1 - \beta_2\mu_2)J_n, \quad (26)$$

This equation is suggestive, however, it still has the explicit dependence on the initial and final points of the trajectories. Again following [21], we want to get rid of the dependence on these points; to do this we will use the fact that when trajectories of a deterministic dynamical system like ours possess some degree of chaoticity, the values of phase space variables become indistinguishable from those obtained from a truly random process [35]. Thus, let us assume there is a time $t = t_e$ after which the systems has evolved to a NSS. This time sets the de-correlation time scale of phase space variables, so that regardless of the specific starting point of each TS $\mathbf{x}_0 = \{\phi^{t=0} \Gamma(0)\}$ we have that, for $t, t' \in [0, \tau]$, if $|t - t'| > t_e$ the phase points $\mathbf{x}(t)$ and $\mathbf{x}(t')$ can be considered as statistically independent from each other.

Then there is a partition of the TS, induced by this time scale, for which we can expect independence of the observables in different elements of the partition. Let the size of such partition be $\nu \simeq \tau/t_e$. The k th element will be the time interval: $t \in [kt_e, (k + 1)t_e]$, for $k = 0, \dots, \nu - 1$, with starting point $\Gamma_k \equiv \phi^{t=kt_e} \Gamma(0)$.

We can express, for instance, the energy current over the time $\tau \simeq \nu t_e$, in terms of ν individual currents as

$$\tilde{J}_u(\Gamma_0, \tau) = \frac{1}{\nu} \left(\tilde{J}_u(\Gamma_0, t_e) + \dots + \tilde{J}_u(\Gamma_{\nu-1}, t_e) \right) \quad (27)$$

$$= \frac{(\nu - 2)}{\nu} \tilde{J}_s(\Gamma_{k=1, \dots, \nu-2}, t_e) + \frac{2}{\nu} \tilde{J}_b(\Gamma_{k=0, \nu-1}, t_e) \quad (28)$$

where the current in the stationary state – for the time interval $t \in [t_e, \tau - t_e]$ – is given by

$$\tilde{J}_s(\Gamma_{k=1, \dots, \nu-2}, t_e) \equiv \frac{1}{\nu - 2} \sum_{k=1}^{\nu-2} \tilde{J}_u(\Gamma_k, t_e); \quad (29)$$

whereas the currents in the first and the last time intervals – for $t \in [0, t_e]$ and $t \in [\tau - t_e, \tau]$, respectively – contribute with

$$\tilde{J}_b(\Gamma_{k=0, \nu-1}, t_e) \equiv \frac{\tilde{J}_u(\Gamma_0, t_e) + \tilde{J}_u(\Gamma_{\nu-1}, t_e)}{2}. \quad (30)$$

Clearly, similar arguments to those given above for the energy currents hold also for the particle currents J_n , which can also be written as an initial current, a final current and $\nu - 2$ independent identically distributed currents corresponding to each time interval. Care should be taken, however, in that while the currents from different TS elements will be statistically independent, the energy and particle currents are not independent from each other within each of the elements. Indeed, if we write $P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)$ the joint probability that the total mean currents have values J_u, J_n and the system arrives at \mathbf{x}_τ , conditioned on (the system) beginning from \mathbf{x}_0 ; then, using the Markovian approximation, we have:

$$P_\tau(J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = \int dJ_{u,1} \dots dJ_{u,\nu} dJ_{n,1} \dots dJ_{n,\nu} P(J_{u,1}, J_{n,1} | \mathbf{x}_0) \left[\prod_{k=2}^{\nu-1} P(J_{u,k}, J_{n,k}) \right] \\ \times P(J_{u,\nu}, J_{n,\nu} | \mathbf{x}_\tau) \delta \left(J_u - \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^{\nu} J_{u,k} \right) \delta \left(J_n - \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^{\nu} J_{n,k} \right) \quad (31)$$

where $P(J_{u,k}, J_{n,k})$ are the joint probability distributions for the currents in the steady state, whereas $P(J_{u,1}, J_{n,1} | \mathbf{x}_0)$ and $P(J_{u,\nu}, J_{n,\nu} | \mathbf{x}_\tau)$ are the joint distributions conditioned to the starting and ending points respectively. The expression above should be compared with the distribution of currents for a pure steady state of duration τ

$$P_\tau^{(ss)}(J_u, J_n) = \int dJ_{u,1} \dots dJ_{u,\nu} dJ_{n,1} \dots dJ_{n,\nu} P(J_{u,1}, J_{n,1}) \left[\prod_{k=2}^{\nu-1} P(J_{u,k}, J_{n,k}) \right] \\ \times P(J_{u,\nu}, J_{n,\nu}) \delta \left(J_u - \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^{\nu} J_{u,k} \right) \delta \left(J_n - \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^{\nu} J_{n,k} \right), \quad (32)$$

which is very similar to (31), except for the dependence on the states \mathbf{x}_0 , and \mathbf{x}_τ . What we want to show next is that

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau(-J_u, -J_n | \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(J_u, J_n)}{P_\tau(-J_u, -J_n)}, \quad (33)$$

As a first step, consider

$$P_\tau (J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0) = P_\tau (J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0) P_\tau (\mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0), \quad (34)$$

then

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau (J_u, J_n, \mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau (-J_u, -J_n, \mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau (J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau (-J_u, -J_n | \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau (\mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)}{P_\tau (\mathbf{x}_0^* | \mathbf{x}_\tau^*)}; \quad (35)$$

the last term in the right side vanishes if we assume that in the restricted phase space of \mathbf{x} there is a *unique* probability density $p^{nss}(\mathbf{x}(t))$, with an invariant probability measure, which is appropriate in order to calculate the averages in the NSS [21,34]. In this case, $P_\tau (\mathbf{x}_\tau | \mathbf{x}_0)$ converges to the *stationary* distribution $p^{nss}(\mathbf{x}_\tau)$.

Next, note that the currents $\tilde{J}_{u,b}$ and $\tilde{J}_{n,b}$ depend explicitly on the trajectory end points \mathbf{x}_τ and \mathbf{x}_0 (see Eq. (30)). The probability that these currents take the values $J_{u,b}$ and $J_{n,b}$ respectively, is given by

$$Q (J_{u,b}, J_{n,b} | \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau) = \int dJ_{u,1} dJ_{u,v} dJ_{n,1} dJ_{n,v} P (J_{u,1}, J_{n,1} | \mathbf{x}_0) P (J_{u,v}, J_{n,v} | \mathbf{x}_\tau) \times \delta \left(J_{u,b} - \frac{J_{u,1} + J_{u,v}}{2} \right) \delta \left(J_{n,b} - \frac{J_{n,1} + J_{n,v}}{2} \right). \quad (36)$$

Thus, using equation (36) one can express (31) as

$$P_\tau (J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0) = \int dJ_{u,s} dJ_{u,b} dJ_{n,s} dJ_{n,b} Q (J_{u,b}, J_{n,b} | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0) P_{\tau'}^{(ss)} (J_{u,s}, J_{n,s}) \times \delta \left(J_u - \frac{\nu - 2}{\nu} J_{u,s} - \frac{2}{\nu} J_{u,b} \right) \delta \left(J_n - \frac{\nu - 2}{\nu} J_{n,s} - \frac{2}{\nu} J_{n,b} \right) = \frac{\nu}{\nu - 2} \int dJ_{u,b} dJ_{n,b} Q (J_{u,b}, J_{n,b} | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0) P_{\tau'}^{(ss)} \left(J_u + \frac{2}{\nu - 2} (J_u - J_{u,b}), J_n + \frac{2}{\nu - 2} (J_n - J_{n,b}) \right) \quad (37)$$

where $\tau' \simeq \tau - 2t_e$ and we have eliminated the integrals over $J_{u,s}$ and $J_{n,s}$ using the delta functions.

Now, the function $P_{\tau'}^{(ss)} (J_u, J_n)$ itself is the probability distribution of averages taken from a large sum of ν random variables, it therefore has the asymptotic form [36]

$$P_{\tau'}^{(ss)} (J_u, J_n) \simeq \exp [K (J_u, J_n) \tau], \quad \text{for } \tau \rightarrow \infty \quad (38)$$

where $K (J_u, J_n)$ is a Cramér's function, continuous and concave, either negative or zero, which gives the exponential decay rate of the probability of *large deviations* of the variables from their average values. Substituting (38) in expression (37), and denoting by $J_{u,max}$ and $J_{n,max}$ the maximum values that the currents can take, the argument of the Cramér's function takes its maximum value inside the interval $[J_u - 2J_{u,max}/(\nu - 2), J_u + 2J_{u,max}/(\nu - 2)]$ for the energy current, and $[J_n - 2J_{n,max}/(\nu - 2), J_n + 2J_{n,max}/(\nu - 2)]$ for particles. In other words, it will only differ from $K (J_u, J_n)$ by amounts of order $1/\nu$. Let us denote these by α_u/ν and α_n/ν . Then, using a saddle point approximation, one has

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau (J_u, J_n | \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_\tau)}{P_\tau (J_u, J_n)} \simeq \lim_{\nu \rightarrow \infty} [K (J_u + \alpha_u/\nu, J_n + \alpha_n/\nu) - K (J_u, J_n)] = 0. \quad (39)$$

From this result, and the observation that

$$\ln \frac{P_\tau (J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau (-J_u, -J_n | \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)} = \ln \frac{P_\tau (J_u, J_n)}{P_\tau (-J_u, J_n)} + \ln \frac{P_\tau (J_u, J_n | \mathbf{x}_\tau, \mathbf{x}_0)}{P_\tau (J_u, J_n)} - \ln \frac{P_\tau (-J_u, -J_n | \mathbf{x}_0^*, \mathbf{x}_\tau^*)}{P_\tau (-J_u, -J_n)}, \quad (40)$$

follows Eq. (33), from which, finally, we obtain

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau (J_u, J_n)}{P_\tau (-J_u, -J_n)} = (\beta_2 - \beta_1) J_u + (\beta_1 \mu_1 - \beta_2 \mu_2) J_n, \quad (41)$$

where $P_\tau (J_u, J_n)$ is the *joint* distribution of stationary heat and particle currents, independent from the influence of the initial and final states \mathbf{x}_0 and \mathbf{x}_τ . This result resembles the SFT of Gallavotti and Cohen [4]; it can also be interpreted as an equivalent formulation of the SFT from Ref. [21] given in terms of the joint distribution of currents. Note that the r.h.s. of equation (41) has a direct physical interpretation as the entropy production rate from irreversible thermodynamics [37] over time scale of the fluctuations, τ .

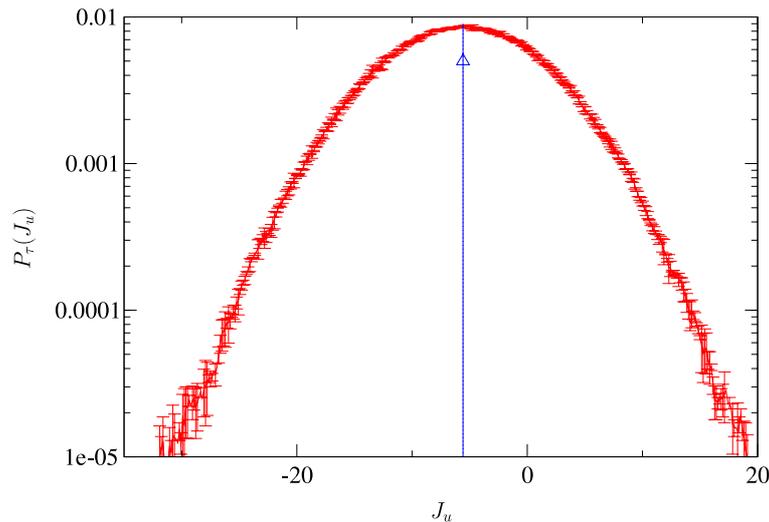


Fig. 2. Semi-log plot of the probability density function of heat currents (full curve) for $\tau = 300$, measured in the canonical ensemble SLG. There are 30 particles in the channel and its length $L = 30$ indicates also the number of scatterers. The temperature difference in the baths was set to $\Delta T = 20$, with reservoir temperatures $T_1 = 140$ and $T_2 = 160$. The average heat current for the ensemble of this simulation, of 450 ensemble realizations, is $\bar{J}_u = -5.576 \pm 0.021$; this value is indicated by the triangle in the plot.

3. Numerical results in the SLG

We now present numerical validations of the steady state fluctuation theorem for currents performed in the molecular dynamics simulations of our model system, in the NSS. First we will consider heat fluctuations in the canonical ensemble. Then we consider the SLG in the grand canonical ensemble to investigate Eq. (41), with temperature and chemical potential differences in the reservoirs. With this setting we verify the FT both for the entropy production rate and for the joint distribution of mass and energy currents. In the last simulation an applied external field (e.g., gravity) drives the system to a NSS; in this case we verify the FT for the particle current *marginal* distribution, that is, the probability distribution in which one of the currents (heat) is integrated over.

In both ensemble cases, we have used values of the same order of magnitude in temperature and chemical potential differences that were used in [18]. The resulting profiles of temperature and chemical potential are linear, and satisfy LTE. We have measured the distributions of stationary energy/particle currents. In each computer simulation, our system is first allowed to evolve to a NSS, where the measuring process of the currents takes place. A measurement consists in the following: over a time τ we count the amounts of energy and particles crossing each of the walls at the boundaries of the slab, and calculate, via Eq. (18) for heat and (20) for particles, the total currents across the system, J_u and J_n , respectively. The averaging time τ corresponds to a sufficiently large number of collisions in the SLG, in order to ensure stochastic independence among the currents. In the different cases, for a single measurement, collisions per particle range, on average, from 6.2×10^3 (with $\tau = 300$) to 1.9×10^4 (with $\tau = 900$).

For convenience, we define the functional $\Pi_\tau(s)$ of a probability distribution $P_\tau(s)$ of a quantity – or quantities – s that fluctuate over time τ as

$$\Pi_\tau(s) \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (\ln P_\tau(s) - \ln P_\tau(-s)) \quad (42)$$

which represents the l.h.s. of the fluctuation formula for s in the steady state.

3.1. Canonical ensemble

Here we show a verification of the FT for heat currents. Since the system is closed, particle fluctuations are set to zero in Eq. (41). Nominal temperatures of the baths were set to $T_1 = 140$ and $T_2 = 160$, respectively. These values are the same as those used in Ref. [18] previously; they correspond to a linear temperature profile and allow LTE to hold for particles and scatterers along the channel. In Fig. 2, we show the distribution of heat currents $P_\tau(J_u)$ measured in a simulation of duration $\mathcal{T} \simeq 1.032 \times 10^6 \tau$, with $\tau = 300$ and 30 particles inside the channel of length $L = 30$. Next we proceed to the test of the fluctuation symmetry for this distribution.

In Fig. 3, we evaluate Eq. (41) using J_u as our variable and $J_n = 0$; the curve in this figure fits to a straight line. Moreover, in Table 1 we show that as measuring time τ increases, the slope of the linear fit to this curve becomes closer to the theoretical value: $(\beta_2 - \beta_1) = -8.9286 \times 10^{-4}$, which is the expected prefactor of J_u according to Eq. (41).

3.1.1. Non-Gaussian fluctuations

In the system we are considering, it seems to be difficult to go beyond Gaussian behavior and to obtain a time symmetric interval of measurements, which is large enough to corroborate the FT by direct simulation. Still, since non-Gaussian

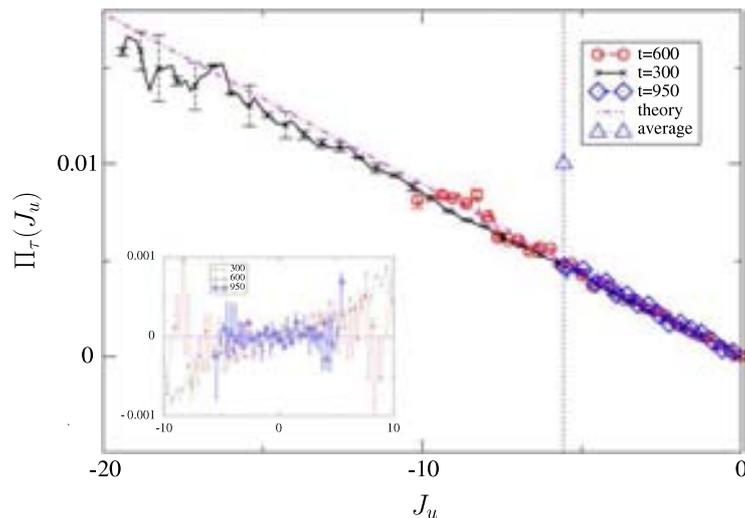


Fig. 3. Fluctuation theorem for heat currents in the canonical ensemble SLG. This plot shows the functional of (42), $\Pi_\tau(J_u)$ vs J_u . The full curve with crosses indicates measuring time $\tau = 300$, while the line with circles corresponds to $\tau = 600$ and the dot-diamond line to $\tau = 950$. The dot dashed line has slope $(\beta_2 - \beta_1) = -8.9286 \times 10^{-4}$. Linear fits of these data are indicated in Table 1. The inset shows the difference between these measurements and the predicted straight line: $\Pi_\tau(J_u) - (\beta_2 - \beta_1)J_u$. The dotted vertical line corresponds to the average value of the energy current in this system $\bar{J}_u = -5.605 \pm 0.025$. Note that in contrast to the extended FT studied in [38,39], where the fluctuating variable is unbounded, neither in this figure, nor in any of the following, do we detect significant deviations from the linear behavior, even for fluctuations up to approximately three times larger than the average. The conditions for obtaining deviations from a linear dependence on the fluctuation ratio are discussed in [40,41].

Table 1
Linear fits of the energy current FT data in Fig. 3 for increasing averaging times.

Time τ	Slope (linear fit)
300	$-8.4808 \times 10^{-4} \pm 1.391 \times 10^{-5}$
600	$-8.7725 \times 10^{-4} \pm 1.640 \times 10^{-5}$
950	$-8.8425 \times 10^{-4} \pm 1.247 \times 10^{-5}$

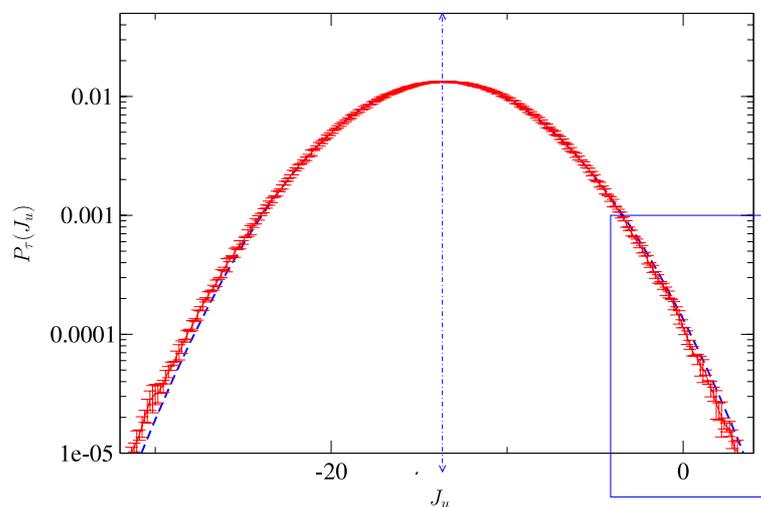


Fig. 4. The distribution of heat currents (full curve) in the SLG when the reservoir temperature difference is set to $\Delta T = 50$. This simulation lasted for a time $\mathcal{T} \simeq 1.052 \times 10^6 \tau$, with $\tau = 600$. In this case, the FT can only be verified at the right end of the distribution, framed by the rectangle, where fluctuations are non-Gaussian. The dashed line corresponds to a Gaussian distribution, calculated with the same statistical parameters of the distribution of currents and the dashed vertical line indicates the average of the distribution.

behavior is a rather generic situation for systems which are far from equilibrium; we want to verify that the SLG model obeys the FT also in this case. Thus we have performed another canonical simulation of the SLG where this behavior could be seen. Reservoir temperatures were set $T_1 = 120$ and $T_2 = 170$ for 30 particles in the channel. The average energy current was $\bar{J}_u = -13.680 \pm 0.015$ for 1.052×10^6 measurements with $\tau = 600$. In this case, we observed weak but presumably significant deviations from Gaussian behavior in the tails of the energy current distribution $P_\tau(J_u)$ shown in Fig. 4. In this region heat fluctuations verify the FT, as expected.

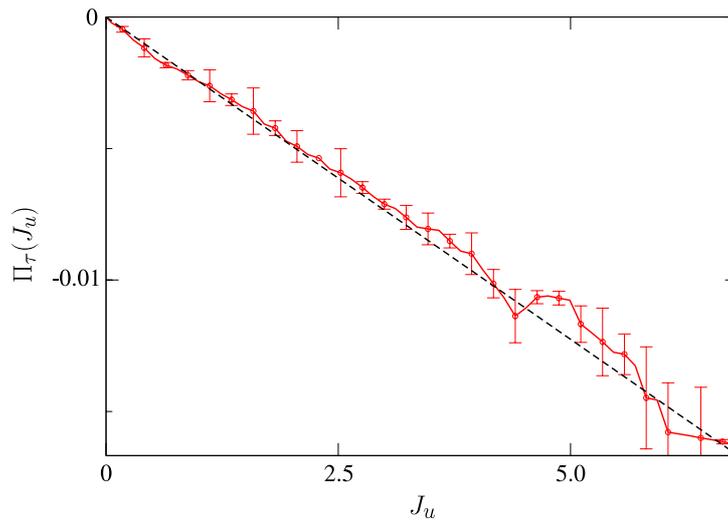


Fig. 5. The FT is evaluated for the distribution of Fig. 4 in the full curve, for a canonical simulation with reservoir temperatures $T_1 = 120$ and $T_2 = 170$. The discontinuous line indicates the theoretical prediction, a straight line with slope $(\beta_2 - \beta_1) = -2.45098 \times 10^{-3}$. As can be seen, the FT is verified with (41) even in the case where fluctuations are non-Gaussian.

In Fig. 5 we show the evaluation of the FT using formula (42) for the distribution $P_\tau(J_u)$ measured in the simulation. As can be seen, $\Pi_\tau(J_u)$ stays close to $(\beta_2 - \beta_1)J_u$, which is the value predicted by the r.h.s. of Eq. (41) in the canonical ensemble.

3.2. Grand Canonical ensemble

Now the system is open. Whenever a particle reaches the boundaries of the slab it enters a reservoir, thus leaving the system. On the other hand, at a constant rate γ , particles are injected into the system; this rate is determined by the nominal temperature T and mean density ρ of each reservoir. We have performed grand canonical ensemble simulations with reservoirs temperatures $T_1 \neq T_2$ and chemical potential differences imposed by fixing different reservoir emission rates $\gamma_1 \neq \gamma_2$. For each time interval of duration τ , there is coupled heat and mass transfer across the slab [18]. Thus, our set of measurements is now a chronological list of the currents J_u (heat) and J_n (particles), taken simultaneously.

In a first simulation, we set reservoirs at temperatures $T_1 = 140$ and $T_2 = 160$ and a chemical potential difference of $\Delta(\mu/T) = -0.1$. The ensemble averages of these currents, over 450 realizations, were $\bar{J}_u = -10.558 \pm 0.053$ (heat) and $\bar{J}_n = -6.402 \times 10^{-3} \pm 0.132 \times 10^{-3}$ (particles) while the mean number of particles in the slab is $N = 42.317 \pm 0.019$. From this simulation we obtained 2.540×10^5 measurements, with $\tau = 600$. As mentioned already in [12], marginal distributions for individual currents are not generally expected to obey a fluctuation theorem. Thus, we show first that, indeed, when heat and matter are both flowing across the system, the marginal distribution of a single current does not conform to the FT by evaluating formula (42). This can be seen for heat currents in Fig. 6. Therefore, when there are coupled flows, the FT must be applied in terms of the joint distribution of currents. This will be discussed in detail in Section 3.2.2 below.

3.2.1. Entropy production

Entropy production is often taken as a measure of irreversibility. As a step to validate numerically Eq. (41), which involves the joint distribution of the currents, it is simpler to verify numerically the following equation, which can be easily derived from (41):

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(\sigma)}{P_\tau(-\sigma)} = \sigma \quad (43)$$

where $\sigma = (\beta_2 - \beta_1)J_u + (\beta_1\mu_1 - \beta_2\mu_2)J_n$ corresponds to the rate of *entropy production* of irreversible thermodynamics and

$$P_\tau(\sigma) = \int dJ_u dJ_n \delta[\sigma - ((\beta_2 - \beta_1)J_u + (\beta_1\mu_1 - \beta_2\mu_2)J_n)] P_\tau(J_u, J_n). \quad (44)$$

We have calculated the probability distribution of σ for the simulation described above, in which measurements of currents were taken. The results are shown in Fig. 7.

In Fig. 8, the density $P_\tau(\sigma)$ from the previous Fig. 7 is tested with formula (43). The triangle in this plot marks where the average of the simulation is located $\bar{\sigma} = 8.969 \times 10^{-3}$. Our results have a rather good agreement with a straight line with slope equal to one, which is the prediction of the FT. This confirms the validity of Eq. (43).

Now, observe that Eq. (43) in principle means losing some information about the *joint* probability $P_\tau(J_u, J_n)$. In order to calculate the probabilities in (43), for a given σ , the joint distribution is *averaged* over a collection of current values (J_u, J_n) ,

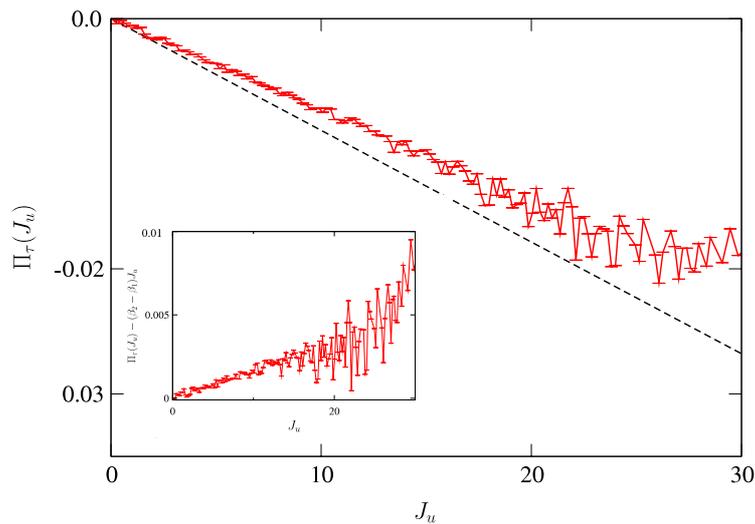


Fig. 6. The FT is evaluated here for the marginal distribution of the heat current J_u when the system is open, subject to temperature difference $\Delta T = 20$ and chemical potential difference of $\Delta(\mu/T) = 0.1$. The data obtained by evaluating $\Pi_\tau(J_u)$ do fit a straight line, however, its slope is -7.0171×10^{-4} . The inset shows the difference between the data and a line (discontinuous curve) of slope $\beta_2 - \beta_1 = -8.9286 \times 10^{-4}$, which would be expected if this marginal itself satisfied the FT in this case.

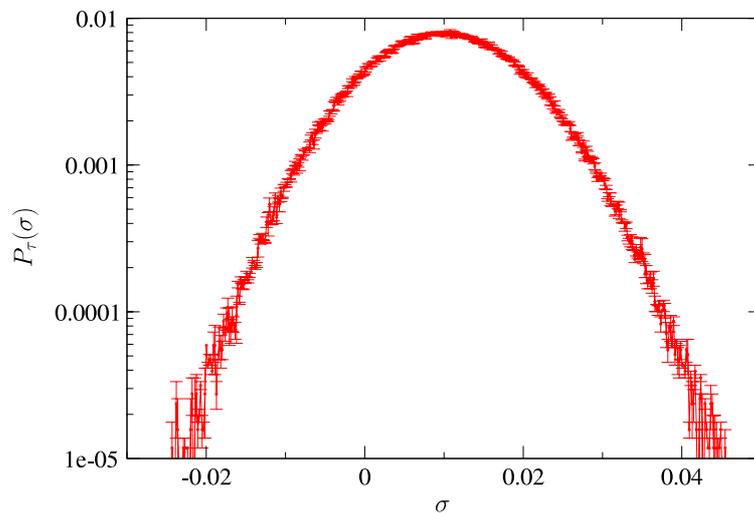


Fig. 7. Probability density of the entropy production with $\tau = 300$, in the open SLG slab. The system is placed between thermodynamical baths, with temperatures $T_1 = 140$ and $T_2 = 160$ and a chemical potential difference $\Delta(\mu/T) = -0.1$. This simulation lasted for a time $\mathcal{T} \simeq 2.540 \times 10^5 \tau$.

which yield the same value of σ . However, as we shall see below, even when the joint distribution for σ and one of the currents is considered, the ratio of probabilities in the fluctuation formula depends on the value of σ but not on the value of the current.

The last claim above can be verified directly from the simulations. Since in the SLG model we actually have access to measurements of currents, we express Eq. (41) in terms of a single current, say J_u , and the entropy production σ as follows:

$$P_\tau(J_u; \sigma) = \int dJ_n \delta[\sigma - ((\beta_2 - \beta_1)J_u + (\beta_1\mu_1 - \beta_2\mu_2)J_n)] P_\tau(J_u, J_n). \quad (45)$$

Then, Eq. (41) expressed in terms of the variables J_u and σ , becomes

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_u; +\sigma)}{P_\tau(-J_u; -\sigma)} = \sigma. \quad (46)$$

Thus, we expect to observe no variation with J_u when evaluating the l.h.s of (46) at fixed σ . A similar equation holds for the complementary density $P_\tau(J_n; \sigma)$.

In Fig. 9, we show the results of the analysis that corroborates Eq. (46). From the data of Fig. 8, we have chosen a number of sample values, which are marked with striped squares, and used (45) to obtain histograms from the current measurements that correspond to this particular value of σ or to its opposite value, $-\sigma$, to evaluate (46). As can be seen, in all cases the values are uniformly distributed around the straight lines, which stand for the evaluation of Eq. (43) for each of the sample points of Fig. 8.

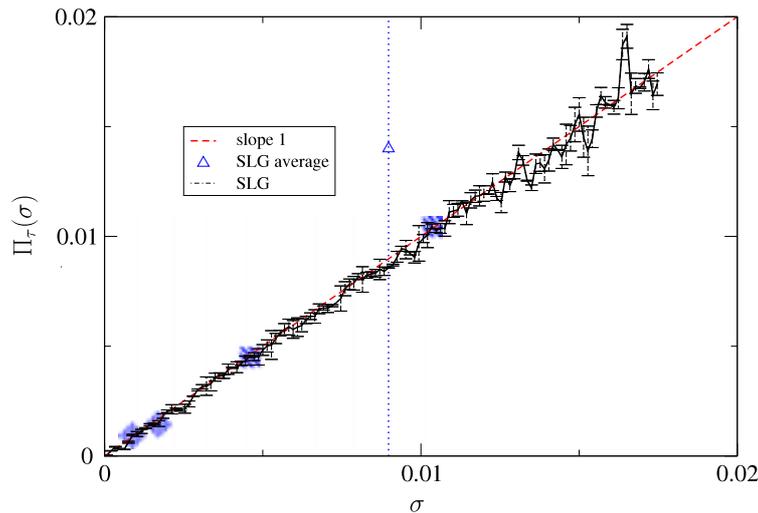


Fig. 8. Fluctuation theorem for the entropy production σ in the open SLG. In the full curve, we plot the functional $\Pi_\tau(\sigma)$ in (43), with $\tau = 300$. The system was observed in a NSS under temperature and chemical potential gradients of Fig. 7. The line with dots indicates the average value of the entropy production. This data fit to a straight line (dashed) with slope $0.9901 \pm 6.204 \times 10^{-4} \simeq 1$. Sample points (striped squares) for further analysis are also marked.

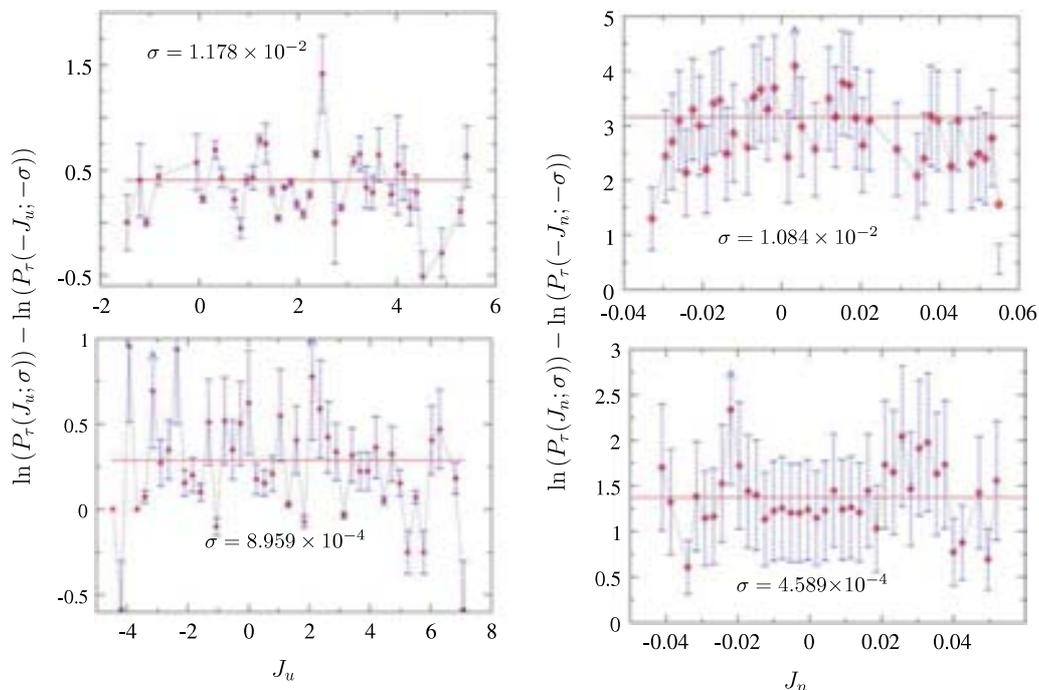


Fig. 9. The fluctuation formula is tested numerically for the sample points marked in Fig. 8. In order to define the class of heat and particle currents that correspond to a specified value of σ , an interval $\Delta\sigma = 1.370 \times 10^{-4}$ around each value has been fixed. To the left, we let the heat current J_u vary throughout the values corresponding to $\sigma = 8.959 \times 10^{-4}$ (bottom) and $\sigma = 1.713 \times 10^{-3}$ (top), to evaluate $\ln P_\tau(J_u; \sigma) - \ln P_\tau(-J_u; -\sigma)$, at fixed σ . The plots are given in units corresponding to the measuring time for the simulation, $\tau = 300$. In the plots on the right, the particle current J_n is now varied for a similar test, using $P_\tau(J_n; \sigma)$ with $\sigma = 1.034 \times 10^{-2}$ (top) and $\sigma = 4.589 \times 10^{-3}$ (bottom) fixed. As we can see, the calculated values are uniformly scattered about the full curves, which indicate the value of $\Pi_\tau(\sigma)$ (in units of τ) at the sample points marked in Fig. 8 (with vertical or diagonal stripes inside the squares). These plots corroborate that for coupled currents the ratio of probabilities in the fluctuation formula (46) does not depend on the value of the current, but only on the value of σ .

3.2.2. Joint distribution

We proceed to validate directly Eq. (41). In this simulation, reservoirs are set to temperatures $T_1 = 135$ and $T_2 = 165$, while the chemical potential difference is $\Delta(\mu/T) = -0.2$. The average of the heat and particle currents are $\bar{J}_u = -16.914 \pm 0.029$ and $\bar{J}_n = -3.431 \times 10^{-2} \pm 8.29 \times 10^{-5}$. We have measured the joint probability distribution of currents $P_\tau(J_u, J_n)$, shown in Fig. 10, with $\tau = 300$.

In Fig. 11 we show the evaluation of the FT in Eq. (41) when several driving forces and coupled currents are present, using the joint distribution of Fig. 10. As can be seen, the results lie on the plane defined by the r.h.s. of Eq. (41), $(\beta_2 - \beta_1)J_u + (\beta_1\mu_1 - \beta_2\mu_2)J_n$, which may be called the entropy production rate of the Hamiltonian system. These results

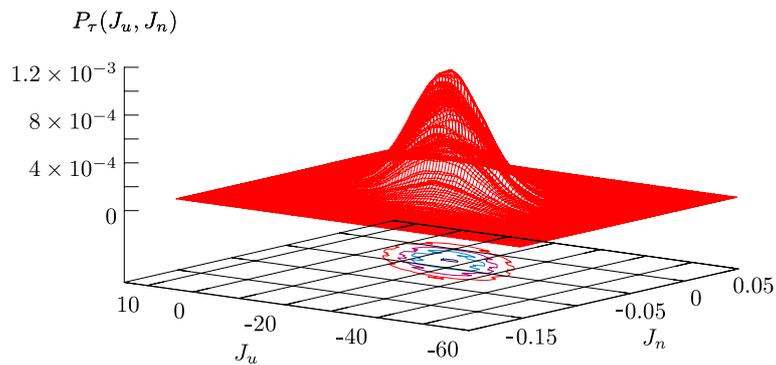


Fig. 10. Two dimensional plot of the joint probability density of mass and energy currents $P_\tau(J_u, J_n)$ for $\tau = 300$. This distribution was measured in the open SLG – Fig. 1 – driven out of equilibrium by chemical potential and temperature differences in the reservoirs. In this simulation, reservoir temperatures were $T_1 = 135$ and $T_2 = 165$ while emission rates were adjusted to produce a chemical potential difference $\Delta(\mu/T) = -0.2$. In this simulation the average number of particles in the channel was $N = 34.356 \pm 0.010$, for total time of $\mathcal{T} \simeq 5.23 \times 10^5 \tau$.

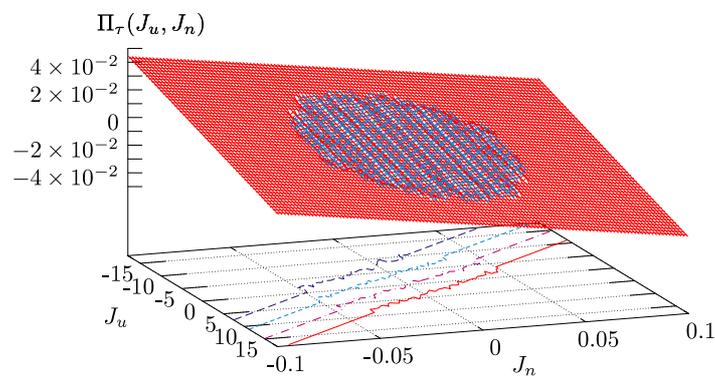


Fig. 11. The flux fluctuation theorem, $\Pi_\tau(J_u, J_n) = (\beta_2 - \beta_1)J_u + (\beta_1\mu_1 - \beta_2\mu_2)J_n$, in the open SLG in a slab. We have evaluated Eq. (42) for the joint distribution of heat and particle currents, $P_\tau(J_u, J_n)$, which is shown in Fig. 10. Our numerical results are contained in the central region of the surface, which represents the plane defined by the r.h.s. of Eq. (41), the theoretical entropy production rate of the system. The simulation data fit to a plane with parameters: $-1.325 \times 10^{-3} \pm 9.87 \times 10^{-5} \simeq (\beta_2 - \beta_1) = -1.34680 \times 10^{-3}$ and $-0.1656 \pm 5.103 \times 10^{-2} \simeq (\beta_1\mu_1 - \beta_2\mu_2) = -0.2$.

show that, since the currents are coupled, one can only show a simple symmetry relation by considering the joint distribution of the several transported quantities, which are associated with each of the driving forces. On the other hand, for a single driving force, an appropriate marginal distribution – that is, the distribution of the current that is associated with such force, integrated over the others – satisfies a fluctuation theorem. This is presented in the following section.

3.2.3. External field

In this last simulation we consider a external driving force, for example gravity, acting on the particles of the SLG by applying an external constant field g to the open system, in contact to thermal baths at equal temperatures, $T = 150$, and particle emission rates $\gamma_{i=1,2}$, set to correspond to a mean density $\rho = 2$ in each reservoir. Assuming particles here carry a unit mass m , the force mg sets up both a particle current and a coupled amount of heat conduction. Thus, the field gives rise to a chemical potential difference $\Delta\mu = mgL$. For a period of time $t = \tau$ in the NSS, the dissipation (entropy production) in the slab is $\sigma = \beta mgLJ_n$ with β the reservoirs' inverse temperature and m, g, L the constant parameters. Observe that in this case the temperature gradient in Eq. (41) is zero. Hence we expect the FT to hold for the marginal probability distribution of particle currents $P_\tau(J_n)$. This means we ought to look into the validity of the following equation

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_\tau(+J_n)}{P_\tau(-J_n)} = \beta mgLJ_n. \quad (47)$$

The external field in this simulation has value $g = 0.5$. This gives the constant $\beta mgL = 0.1$ (with $L = 30$ and $m = 1$) as the expected value of the slope in the FT formula. In Fig. 12 the marginal probability density $P_\tau(J_n)$ is shown, with averaging time $\tau = 600$ over a total NSS simulation time $\mathcal{T} = 1.502 \times 10^5 \tau$. The averaged ensemble currents are $\bar{J}_n = 8.976 \times 10^{-3} \pm 1.047 \times 10^{-4}$ (particles) and $\bar{J}_u = 1.751 \pm 0.039$ (coupled heat), for 350 realizations. Next, in Fig. 13 Eq. (42) is evaluated using $P_\tau(J_n)$. The triangle in Fig. 13 indicates the point where fluctuations become larger than the average value \bar{J}_n . We observe there is a very good agreement of data in this figure with a straight line with slope 0.1 specially when $|J_n| < \bar{J}_n$, which corroborates our expectation: the slope indicates the magnitude of the external driving βmgL . We have thus confirmed the FT for the marginal density $P_\tau(J_n)$.

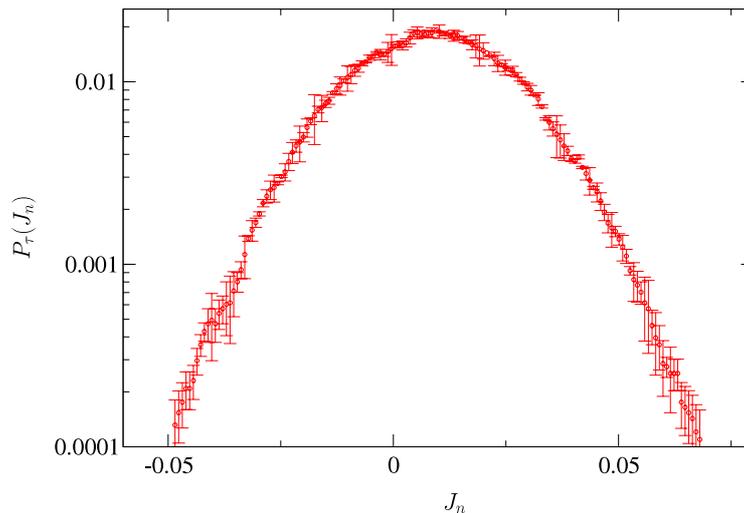


Fig. 12. Semi-log plot of the (marginal) distribution of particle currents $P_\tau(J_n)$ vs J_n with $\tau = 600$ in the open SLG from 1.502×10^5 data. The applied field is $g = -0.5$, with equal temperatures $T = 150$ and mean density $\rho = 2$ in reservoirs. The average number of particles in the slab is $N = 41.207 \pm 0.014$. The distribution is centered at the average value $\bar{J}_n = (8.976 \pm 0.105) \times 10^{-3}$.

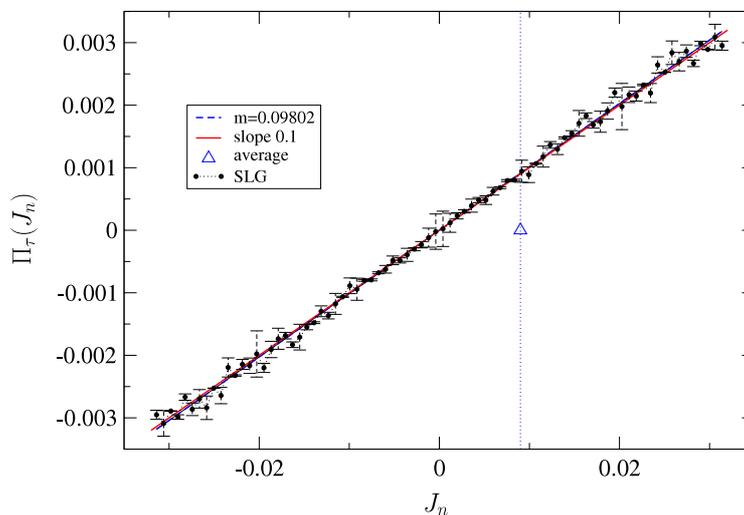


Fig. 13. Verification of Eq. (47) for the marginal distribution of particle current when the system is driven out of equilibrium by an external field $E = -0.5$. Both reservoirs have equal temperatures $T = 150$ and densities $\rho = 2$. FT calculations are indicated by circles and the dotted line. For comparison, we plot a straight line (full curve) whose slope corresponds to the exact value $\beta EL = 0.1$, the driving force or affinity in this case. The dashed line is a linear regression of our data, with slope $9.0828 \times 10^{-2} \pm 2.53 \times 10^{-4}$. Note the resemblance of this figure with Fig. 3 (canonical case), where the slope obtained agrees also with the magnitude of the driving force.

4. Discussion

The crucial role in obtaining irreversibility in our system is played by the baths to which the system is connected. The fact that these can be taken as Gibbsian is central to the derivation of the FT (41) through the fact that particles enter and leave without changing the statistical description of the reservoirs.

In the derivation of Section 2 we have invoked the property of dynamical randomness of the system in order to ensure the currents in the steady state can be described as independent random variables. The exact result (25), on the other hand, relies only on the statistical description of the thermodynamical baths. In principle, the assumption of intrinsic randomness in the dynamics of the SLG seems adequate, given the chaotic nature of Lorentz Gases [42]. Even more, in contrast to the (normal) Lorentz Gas (LG), which does not equilibrate the energy distribution of the particles, this behavior can be argued, as well, for the momentum variables, i.e., for heat currents, due to the disk–particle interactions.

While the FT appears to be valid for any (time-reversible) Hamiltonian system, as long as phase space variables in the reservoirs are decorrelated, the fact that there is local thermal equilibrium (LTE) in the SLG makes it possible to verify the FT at any location inside the slab as well.

5. Conclusion

In this paper we have presented a detailed description of the fluctuation theorem in a Hamiltonian system which can sustain particle and/or energy currents, and confronted the predictions with extensive numerical simulations in a simple

system in which such currents can occur, namely, the Spinning Lorentz Gas. This system is a many-particle time-reversible Hamiltonian model with local thermal equilibrium in the NSS, which sustains nontrivially coupled currents.

We present a derivation of expression (25), which is valid for all times and corresponds to the TFT in terms of the currents and the initial and final states of the system. This relation is similar to the *detailed* result of [21], but the expression given here highlights the physical information about the system which gives rise to the FT: the quotient of conditional probabilities – which arise in time-reversed pairs – yields a combination of Boltzmann factors of the initial and final states, even though the system is not in equilibrium. These factors arise from the equilibrium nature of the thermodynamical baths.

In the stationary regime, we obtain relation (41), in which the SFT is formulated in terms of the fundamental quantities of transport theory. We show that, using the formulation for currents, the large deviations functional of the FT can be readily identified with the standard expression for the thermodynamic entropy production of an irreversible process, calculated over the time scale of the fluctuations, τ .

The numerical validation of the FT for currents in the SLG has been presented in a variety of statistical ensembles and non-equilibrium conditions. In a first simulation, for heat currents (system in the canonical ensemble), the slope of the FT gives the magnitude of the thermal driving force acting on the system. For the open (grand canonical ensemble) case, when there is coupled mass and heat transport, we have shown that:

- When several driving forces are present, the fluctuation symmetry holds only for the joint distribution of the currents, according to the standard expression of the entropy production rate of irreversible thermodynamics; however, in this case, marginal distributions satisfy no simple symmetry relation.
- We verified that the FT formula for the joint distribution of entropy production σ and either of the currents, does not depend on the value of the current. We also showed that the FT is also valid for the marginal distribution of the entropy production σ .
- For a single driving force, the FT is fulfilled for the marginal distribution of the associated current, e.g., for the marginal distribution function of the particle current driven by an applied external field.

The fluctuation theorem and the work theorem have already contributed to a large extent to the understanding of non-equilibrium states from the statistical point of view. To date, the FT is one of the central aspects of what is becoming a unified framework of systems out of equilibrium based on the study of fluctuations [43]. In this regard, we believe the SLG model stands as an ideal physical context to investigate explicitly the status or the validity of other fluctuation symmetries; to interpret the relevance of related terms, and contribute to develop an general structure of non-equilibrium physics from the microscopic level of description.

We also suggest to adopt the statistics of currents as one of the main tools for analysis since, contrary to entropy, currents are unambiguously defined – in or out of equilibrium – even at the microscopic scales. On the other hand, expressing results in terms of such fundamental quantities makes them easily suitable for experimental tests [44–46].

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge support from CONACyT grant 44020 and DGAPA IN100803 and Instituto de Física for providing the Brodix computing cluster.

References

- [1] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 2690; Phys. Rev. E 56 (1997) 5018.
- [2] G.E. Crooks, J. Stat. Phys. 90 (1998) 1481; Phys. Rev. E 60 (1999) 2721.
- [3] G.E. Crooks, C. Jarzynski, Phys. Rev. E 75 (2007) 21116.
- [4] G. Gallavotti, E.G.D. Cohen, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2694; J. Stat. Phys. 80 (1995) 931.
- [5] D.J. Evans, E.G.D. Cohen, G.P. Morris, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2401.
- [6] D.J. Evans, D.J. Searles, Phys. Rev. E 50 (1994) 1645.
- [7] W.G. Hoover, Phys. Lett. A 204 (1995) 133; Molecular Dynamics, Springer Verlag, Heidelberg, 1986.
- [8] G. Gallavotti, Math. Phys. Electron. J. (MPEJ) 1 (1995) 1; Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 4334.
- [9] D.J. Evans, E. Mittag, Phys. Rev. E 67 (2003) 26113; S.R. Williams, D.J. Searles, D.J. Evans, Phys. Rev. E 70 (2004) 66113; D.J. Evans, D.J. Searles, O. Jepps, Physica D 187 (2004) 326; D.J. Evans, D.J. Searles, L. Rondoni, Phys. Rev. E 71 (2005) 56120.
- [10] L. Rondoni, T. Tél, J. Vollmer, Phys. Rev. E 61 (2000) R4679; S. Aumaître, S. Fauve, S. McNamara, P. Poggi, Eur. Phys. J. B 19 (2001) 449; F. Zamponi, G. Ruocco, L. Angelani, J. Stat. Phys. 115 (2004) 1655; M. Dolowshciák, Kovács, Phys. Rev. E 71 (2005) 25202; M.A. Cuenedet, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 120602.
- [11] J. Kurchan, J. Phys. A 31 (1998) 3719.
- [12] J. Lebowitz, H. Spohn, J. Stat. Phys. 95 (1999) 333.
- [13] C. Maes, J. Stat. Phys. 95 (1999) 367.
- [14] D.J. Searles, D.J. Evans, Phys. Rev. E 60 (1999) 159; C. Maes, F. Redig, J. Stat. Phys. 101 (2000) 3; S. Lepri, L. Rondoni, G. Benettin, J. Stat. Phys. 99 (2000) 857; E.G.D. Cohen, R. van Zon, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 110601; Phys. Rev. E 69 (2004) 56121. E.A.J.F. Peters, Phys. Rev. E 70, 66114; F. Zamponi, F. Bonetto, L. Cugliandolo, J. Kurchan, J. Stat. Mech.: Theor. Exp. P09013 (2005); U. Seifert, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 40602.

- [15] S. Goldstein, J.L. Lebowitz, K. Ravishankar, *J. Stat. Phys.* 43 (1986) 303;
J.L. Lebowitz, H. Spohn, *Commun. Math. Phys.* 54 (1997) 97.
- [16] N.I. Chernov, J. Lebowitz, *J. Stat. Phys.* 86 (1997) 953.
- [17] J. Lebowitz, I. Prigogine, D. Ruelle, *Physica A* 263 (1999) 516–528–540.
- [18] H. Larralde, F. Leyvraz, C. Mejía Monasterio, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5417; *J. Stat. Phys.* 113 (1/2) (2003) 0197.
- [19] C. Maes, in: J. Dalibard, B. Duplantier, V. Rivasseau (Eds.), *Poincaré Seminar*, 2, Birkhäuser, Basel, 2003, p. 29.
- [20] D.J. Evans, D.J. Searles, E. Mittag, *Phys. Rev. E* 63 (2001) 051105.
- [21] C. Jarzynski, *J. Stat. Phys.* 98 (1/2) (2000) 077.
- [22] G.N. Bockhov, Yu.E. Kuzovlev, *Physica A* 106 (1981) 443; *Physica A* 106 (1981) 480.
- [23] P. Gaspard, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 8898; *Physica A* 369 (2006) 201.
- [24] D. Andrieux, P. Gaspard, *J. Stat. Mech.: Theor. Exp.* P01011 (2006); *J. Stat. Phys.* 127 (2007) 107.
- [25] L. Bertini, A. De Sole, D. Gabrielli, G. Jona-Lasinio, C. Landim, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 030601; *J. Stat. Phys.* 123 (2) (2006) 237–276.
- [26] D. Andrieux, P. Gaspard, *C. R. Phys.* 8 (5–6) (2007) 579.
- [27] T. Bodineau, B. Derrida, J. Lebowitz, *J. Stat. Phys.* 131 (2008) 821.
- [28] B. Cleuren, C. Van den Broeck, R. Kawai, *Phys. Rev. E* 74 (2006) 021117.
- [29] G. Gallavotti, *J. Stat. Phys.* 84 (1996) 899.
- [30] D.J. Evans, D.J. Searles, *Phys. Rev. E* 53 (1996) 5808.
- [31] E.G.D. Cohen, L. Rondoni, *Chaos* 8 (2) (1998) 357;
E.G.D. Cohen, G. Gallavotti, *J. Stat. Phys.* 96 (1999) 1343.
- [32] G. Gallavotti, *Chaos* 14 (3) (2004) 680.
- [33] Y.G. Sinai, *Lectures in Ergodic Theory*, Princeton Univ, 1977;
R. Bowen, D. Ruelle, *Invent. Math.* 29 (1975) 181;
G. Gallavotti, *Foundations of Fluid Dynamics*, Springer Verlag, Berlin, 2000.
- [34] D. Ruelle, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 357 (1980) 1;
D. Ruelle, *J. Stat. Phys.* 95 (1999) 393.
- [35] Ya.B. Pesin, Ya.G. Sinai, *Sov. Sci. Rev. C* 2 (1981) 77;
V. Arnold, *Mathematical Methods of Classical Mechanics*, B, Springer-Verlag, NY, 1978.
- [36] Y.G. Sinai, *Probability Theory: an Introductory Course*, Springer-Verlag Textbook, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [37] H. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, J. Willey & Sons, NY, 1985.
- [38] R. van Zon, E.G.D. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 110601.
- [39] T. Gilbert, *Phys. Rev. E* 73 (2006) R35102.
- [40] F. Bonetto, G. Gallavotti, A. Giuliani, F. Zamponi, *J. Stat. Phys.* 123 (2006) 39–54.
- [41] A. Rakos, R.J. Harris, *J. Stat. Mech.* (2008) P05005.
- [42] J.L. Lebowitz, *Physica A* 194 (1993) 1;
P. Cvitanovic, J.P. Eckman, P. Gaspard, *Chaos Solitons Fractals* 4 (1994);
G.P. Morris, L. Rondoni, *J. Stat. Phys.* 75 (1994) 553;
B. Moran, W. Hoover, *J. Stat. Phys.* 48 (1987) 709;
L.A. Bunimovich, Y.G. Sinai, *Commun. Math. Phys.* 78 (1981) 479.
- [43] C. Maes, K. Netočny, *Eur. Phys. Lett.* 82 (2008) 30003.
- [44] S. Ciliberto, C. Laroche, *J. Phys. IV* 8 (1998) Pr 6-215;
S. Ciliberto, N. Garnier, S. Hernández, C. Lacpatia, G. Ruiz-Chavarría, *Physica A* 340 (2004) 240;
N. Garnier, S. Ciliberto, *Phys. Rev. E* 71 (2004) 60101.
- [45] G.M. Wang, E.M. Sevick, E. Mittag, D.J. Searles, D.J. Evans, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 50601.
- [46] X.D. Shang, P. Tong, K.Q. Xia, *Phys. Rev. E* 72 (2005) 015301.