

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
Bacharelado em Física

Igualdade de Jarzynski e Teoremas de Flutuação

Lais Gabriela Marcelino

Orientador: Prof. Dr. Diogo de Oliveira Soares Pinto
Grupo de Informação Quântica (GIQ), IFSC - USP

São Carlos

04 de Dezembro de 2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Sumário

1	Introdução	2
1.1	Termodinâmica e estados de equilíbrio	3
1.2	Segunda Lei da Termodinâmica	3
1.3	Mecânica Estatística	5
2	Definição microscópica de Trabalho e Energia Livre	7
3	Os teoremas de Crooks e Jarzynski	9
3.1	Demonstração	9
3.2	Relação com a Segunda Lei da Termodinâmica	11
4	Discussão	12
5	Ilustração da Igualdade de Jarzynski	14
6	Confirmação experimental	18
7	Conclusão	19
8	Referências	19

Resumo

A Termodinâmica trata de sistemas macroscópicos e foi formulada com base em fenômenos empíricos. A teoria clássica é baseada em três leis físicas: a Lei Zero estabelece as condições para estados de equilíbrio térmico entre sistemas, a Primeira Lei estabelece a conservação de energia e a Segunda Lei estabelece os processos permitidos ao levar estados de equilíbrio a estados de equilíbrio. O fato de nunca observarmos violações da Segunda Lei na escala macroscópica se deve ao grande número de partículas que compõem tais sistemas, da ordem de 10^{23} , porém, ao aplicarmos as leis da Termodinâmica em sistemas microscópicos, flutuações passam a exercer um papel importante e faz-se necessário incluí-las na teoria. Assim, grande esforço tem sido feito para o desenvolvimento de uma base teórica para sistemas microscópicos fora do equilíbrio, levando ao surgimento de *Teoremas de Flutuação*, destaque para a igualdade de Jarzynsky, introduzida em 1997, que é o resultado principal desta monografia. Tais teoremas tem como característica principal a substituição das conhecidas desigualdades termodinâmicas por igualdades. Deduziremos a igualdade de Jarzynski neste trabalho considerando um sistema hamiltoniano composto de partículas clássicas em contato com um reservatório térmico, sobre o qual é realizado trabalho através de um parâmetro externo durante um intervalo de tempo finito. Dessa maneira obtemos uma relação de igualdade entre a variação da energia livre do sistema e o trabalho realizado sobre o mesmo. Este resultado tem aplicação direta no estudo de sistemas microscópicos pois permite que uma grandeza definida em condições de equilíbrio (função de estado) seja obtida através de processos fora do equilíbrio (irreversíveis). Também será discutido a conexão deste resultado com a Segunda Lei da Termodinâmica, a direção da seta do tempo e a reversibilidade microscópica.

1 Introdução

Sistemas macroscópicos, nos quais podemos aplicar o *limite termodinâmico*, comportam-se da maneira prevista pela teoria Termodinâmica; porém, com o avanço da nanotecnologia faz-se necessário repensar tais leis quando aplicadas a sistemas com um número pequeno de partículas - nestes, flutuações estatísticas não podem ser ignoradas. Nas últimas décadas, vimos o surgimento de várias relações de flutuação na literatura devido à necessidade do desenvolvimento de uma teoria da Mecânica Estatística que incorpore processos que ocorram fora do equilíbrio, principalmente através de um modelo da dinâmica microscópica de processos irreversíveis. Assim, as relações de flutuação visam quantificar a probabilidade de observar-se tais desvios [1].

Essas relações revolucionaram nosso conhecimento e uso da Termodinâmica pois dispensam a necessidade do *limite termodinâmico* permitindo que os conceitos da teoria possam ser aplicados em sistemas microscópicos, além disso, também são válidos em sistemas levados para fora do equilíbrio. Uma característica que essas relações apresentam em comum é que, ao incorporar flutuações na dinâmica do sistema, ou seja, fazendo-se um tratamento estocástico de observáveis fora do equilíbrio, as desigualdades conhecidas da Termodinâmica passam a ser reescritas como igualdades. Neste texto, iremos deduzir e discutir uma relação de flutuação em particular, que foi introduzida em 1997 por Christopher Jarzynski [2]

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} \quad (1)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, sendo k_B a constante de Boltzmann e F é a energia livre de Helmholtz, que será definida mais adiante. A Eq. (1) ficou conhecida como *igualdade de Jarzynski*. Outro resultado que será discutido aqui é o teorema de flutuação de Crooks (TFC), que apesar de ter sido desenvolvido alguns anos depois da Eq.(1), permite que a igualdade acima seja deduzida a partir de um protocolo ainda mais geral, sob a suposição de que a dinâmica do sistema satisfaça a condição de reversibilidade microscópica. É a partir deste que deduziremos a igualdade de Jarzynski no presente texto. O TFC afirma que as distribuições de probabilidade $\rho_D(W)$ e $\rho_R(W)$ satisfazem

$$\frac{\rho_D(+W)}{\rho_R(-W)} = e^{\beta(W - \Delta F)}, \quad (2)$$

onde ρ_D é a distribuição dos valores de trabalho obtidos para realizações de um mesmo protocolo de trabalho externo aplicado sobre o sistema e ρ_R é a distribuição relativa ao protocolo “reverso”.

Antes de definirmos o modelo do sistema utilizado para a dedução das relações acima, assim como o protocolo de trabalho aplicado, iremos rever os principais conceitos da Termodinâmica e da Mecânica Estatística que serão necessários para a discussão dos resultados apresentados.

1.1 Termodinâmica e estados de equilíbrio

A Termodinâmica é uma teoria que descreve o estado de equilíbrio térmico de sistemas físicos através de quantidades mensuráveis como temperatura, volume, pressão, etc. Apesar de sua generalidade, essa teoria não faz referência à forças específicas aplicadas sobre o sistema e nem sobre a resposta mecânica do mesmo, mas sim caracteriza seu estado de equilíbrio na forma de desigualdades entre as variáveis de estado que o descrevem [3]. Sabemos que as leis que implementam tais desigualdades foram formuladas a partir de uma abordagem fenomenológica, com a observação de fenômenos na escala macroscópica, sendo assim sua formulação dispensa o conhecimento dos componentes microscópicos dos sistemas estudados e precede o desenvolvimento da teoria atómica.

Estados de equilíbrio são, então, um conceito fundamental em Termodinâmica. De acordo com Callen [3]: “The single, all encompassing problem of thermodynamics is the determination of the equilibrium state that eventually results after the removal of internal constraints in a closed, composite system”. Se trata, então, do estado interno de um sistema termodinâmico, ou uma relação entre sistemas distintos conectados por vínculos, como uma parede adiabática por exemplo. Tais estados são estáticos e descritos pela especificação de poucas quantidades físicas, conhecidas como *coordenadas termodinâmicas*.

Quando um sistema é levado de um estado de equilíbrio à outro através de um processo *quase-estático*, a mudança do sistema ocorre tão lentamente que os estados intermediários se mantêm em equilíbrio durante toda a transformação; nesse caso conseguimos definir as variáveis intensivas termodinâmicas para cada instante durante o processo e assim conseguimos estabelecer relações de igualdade entre as mesmas.

Consideremos agora um sistema em contato com um reservatório térmico e seja a vizinhança definida como a parte do reservatório que interage diretamente com o sistema; o restante do reservatório será denominado “*universo*”. Podemos definir um processo reversível como sendo aquele no qual, após o sistema atingir um novo estado de equilíbrio final, seja possível a realização de um outro processo cujo único efeito seja restaurar as condições iniciais de equilíbrio do *sistema + vizinhança*, ou seja, não ocorre mudança alguma no resto do *universo*. Um processo quase-estático que ocorre sem dissipação de energia é reversível, todos os demais processos são *irreversíveis* [4].

1.2 Segunda Lei da Termodinâmica

Vimos na seção anterior que as coordenadas termodinâmicas são definidas para estados de equilíbrio, porém todos os processos naturais ocorrem de maneira irreversível. Nesse caso, apesar de não

ser possível definir as variáveis para cada etapa da transformação, podemos estabelecer relações entre as quantidades termodinâmicas através de desigualdades. Aqui usaremos a desigualdade de Clausius para formularmos a Segunda Lei da Termodinâmica da maneira que melhor se aplica ao processo físico estudado no presente trabalho

$$\Delta Q \leq T \Delta S, \quad (3)$$

onde ΔQ é o calor absorvido pelo sistema, ΔS é a variação da entropia durante o processo e T é a temperatura do reservatório térmico em contato com o sistema de interesse [5]. A Eq. (3) se aplica mesmo quando o sistema de interesse é tirado arbitrariamente do equilíbrio ou quando é desacoplado do reservatório durante a transformação.

Se aplicarmos a Eq. (3) a um sistema isolado termicamente, obtemos

$$0 \leq S_f - S_i. \quad (4)$$

Este resultado nos diz que a entropia de um sistema isolado nunca diminui, permanecendo constante apenas no caso especial de processos reversíveis. Portanto, como consequência da Segunda Lei os processos naturais sempre ocorrem no sentido de aumentar a entropia total do sistema, até que seja atingido um novo estado de equilíbrio para o qual a entropia é máxima [3].

Definiremos aqui a energia livre de Helmholtz que é válida para sistemas conectados à um reservatório térmico de temperatura T como sendo

$$F = U - TS, \quad (5)$$

para cada um dos estados de equilíbrio de interesse. Para o caso específico de um processo isotérmico ($\Delta T = 0$) temos

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S. \quad (6)$$

A Primeira Lei da Termodinâmica para processos onde não ocorre transferência de matéria é expressa como

$$\Delta U = Q + W. \quad (7)$$

Juntando as Eqs. 3, 6 e 7, obtemos

$$\Delta F \leq W, \quad (8)$$

o resultado acima é a formulação da Segunda Lei que será usada ao longo desta monografia, assim como é feito por Jarzynki no artigo de referência [1].

Consideremos agora um sistema em contato diatérmico com um reservatório de temperatura T que recebe o trabalho externo W por meio de um processo quase-estático. Nesse caso temos que

$$\Delta F = W_{rev}. \quad (9)$$

Trata-se então de um processo onde todo o trabalho é convertido em energia livre. Com isso, podemos definir o trabalho dissipado como sendo a diferença entre o trabalho total e a energia livre do sistema

$$W_d = W - \Delta F \geq 0. \quad (10)$$

Se consideramos agora uma transformação cíclica sob a ação de um agente externo, teremos $\Delta F = 0$ e a Eq. (8) nos dá

$$W \geq 0, \quad (11)$$

ou seja, não é possível extrair trabalho de um sistema em equilíbrio térmico com o reservatório por uma transformação cíclica, pelo contrário, o sistema dissipava trabalho na forma de calor para o reservatório.

1.3 Mecânica Estatística

A Mecânica Estatística *clássica*, desenvolvida principalmente por Maxwell, Boltzmann e Gibbs, tem como objetivo justificar as leis da Termodinâmica a partir de primeiros princípios que envolvem o conhecimento sobre a dinâmica dos constituintes microscópicos da matéria. Apesar de estarmos considerando sistemas com muitos graus de liberdade, nosso conhecimento sobre o estado do sistema está limitado aos valores das poucas coordenadas termodinâmicas que conseguimos de fato medir, assim, o que a Mecânica Estatística faz é relacionar o conhecimento que temos sobre as variáveis de estado em processos termodinâmicos com variações dos estados microscópicos acessíveis ao sistema [6].

Nessa formulação, um estado de equilíbrio termodinâmico do sistema passa a ser chamado de *macroestado* e é associado à um *ensemble* no espaço de *microestados*. Um *microestado* é uma especificação completa de todas as partículas individuais que compõem o sistema. Microestados diferentes podem gerar um mesmo *macroestado* da mesma forma que, ao jogarmos dois dados de seis faces temos seis maneiras –*microestados*– diferentes de conseguirmos uma soma igual à sete – o *macroestado*[7]; nesse exemplo, o *ensemble* é o espaço amostral contendo todas as combinações de faces cuja soma seja igual à sete. Vemos então que para um dado macroestado termodinâmico, existe uma distribuição de probabilidade que define todos os microestados possíveis para tal configuração [6].

É importante salientar que um dado macroestado irá *varrer* todos os microestados acessíveis à ele com igual probabilidade, sendo esta condição de *equiprobabilidade* considerada como o postulado fundamental da Mecânica Estatística [3]. Consideremos agora um sistema contendo um vínculo,

como por exemplo um embôlo que impede que um gás se expanda para um volume maior. Ao ser removido, o sistema tem acesso à microestados até então inacessíveis. Após algum tempo, é estabelecido um novo estado de equilíbrio que possui um número maior de microestados acessíveis quando comparado com o estado de equilíbrio inicial. Se relembrarmos da Termodinâmica que a entropia de um sistema sempre aumenta até que se atinja o valor máximo permitido para um dado estado de equilíbrio, podemos identificar a entropia como sendo uma função do número de microestados acessíveis ao sistema. Assim temos a conhecida expressão

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (12)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e Ω é o número de microestados acessíveis [3].

Ao considerarmos um tratamento probabilístico para a Segunda Lei, no entanto, vemos que embora em sua formulação original certos processos são impossíveis de acontecer, como aqueles onde $\Delta S < 0$, na teoria cinética ela deve ser substituída por uma formulação que leve em conta os valores médios das quantidades observadas, de acordo com a qual os processos considerados impossíveis em sua versão original são considerados apenas como improváveis. Assim, esperamos que em sistemas com um número pequeno de partículas, a Eq. (11) seja válida apenas em média, sendo então substituída pela relação $\langle W \rangle \geq 0$.

Vemos então que o fato de o trabalho macroscópico observado sempre satisfazer a Eq. (11) é uma consequência da aplicação do *limite termodinâmico* às distribuições de probabilidade determinadas pela Mecânica Estatística. De acordo com a lei dos grandes números, onde aqui tratamos de sistemas contendo $N = 10^{23}$ partículas, o desvio relativo das distribuições é da ordem de $\frac{1}{\sqrt{N}}$, ou seja, para todos os efeitos esse limite tende à zero e podemos igualar o valor médio ao valor absoluto de energia interna, volume, etc., mesmo a partir de um conhecimento apenas probabilístico do microestado, pois ao realizarmos o mesmo processo inúmeras vezes esses desvios ou flutuações em relação à média são sempre insignificantes [6].

O reconhecimento das limitações sobre a validade da Segunda Lei da Termodinâmica em sistemas microscópicos já havia sido notada por Maxwell em cerca de 1867 [8]. A principal consideração feita por ele foi a respeito da reversibilidade: assumindo que as leis da dinâmica governam os processos microscópicos e estas por sua vez apresentam simetria temporal, a irreversibilidade observada na termodinâmica não pode ser vista como uma consequência das leis da dinâmica.

Maxwell afirma que, do ponto de vista termodinâmico, os processos que são considerados como irreversíveis são aqueles cuja inversão temporal não é impossível, mas apenas improvável. Segundo ele, “pequenas” violações da segunda lei ocorrem constantemente na escala microscópica, e é apenas violações em larga escala que são improváveis: “the second law of thermodynamics is continually

being violated, and that to a considerable extent, in any sufficiently small group of molecules belonging to a real body. [...] we have reason for believing the truth of the second law to be of the nature of a strong probability, which, though it falls short of certainty by less than any assignable quantity, is not an absolute certainty“ [9]. Mais adiante voltaremos a falar sobre reversibilidade microscópica na discussão dos resultados apresentados neste trabalho.

2 Definição microscópica de Trabalho e Energia Livre

A partir de agora sempre falaremos de um sistema físico constituído de partículas clássicas regidas pela mecânica hamiltoniana, em contato com um reservatório térmico à temperatura T . Seja λ um parâmetro controlado por um agente externo que será chamado de *parâmetro de trabalho*, pois este realiza trabalho sobre o sistema ao ser variado. Para ilustrar, podemos imaginar um elástico em equilíbrio térmico com um reservatório que é esticado pela ação de uma força externa - nesse caso λ é definido como sendo o comprimento do elástico. Denotaremos um estado de equilíbrio do sistema por $[\lambda, T]$.

Inicialmente, o sistema é preparado no estado de equilíbrio $[A, T]$ no instante $t = 0$; entre $t = 0$ e $t = \tau$, λ é variado do valor A a um outro valor B ; em seguida, mantemos λ fixo em B , de modo que, num certo instante $t = \tau^*$, o sistema se encontrará no novo estado de equilíbrio $[B, T]$. Todo o trabalho, portanto, é realizado no intervalo $0 < t < \tau$ e estamos desconsiderando a etapa de relaxação, $\tau < t < \tau^*$. Podemos fazer isso pois, apesar de haver troca de energia entre o sistema e o reservatório no intervalo $\tau < t < \tau^*$, a energia trocada durante esse período não altera o resultado final desde que ΔF seja definida como a diferença de energia livre entre os estados de equilíbrio $[A, T]$ e $[B, T]$. Também assumiremos que a interação entre o sistema e o reservatório é fraca o suficiente para que possa ser completamente desprezada no intervalo $0 < t < \tau$, assim iremos considerar que o sistema é desacoplado do reservatório durante a aplicação do protocolo de trabalho, reestabeleando o contato diatérmico em seguida.

Também não há nenhuma especificação sobre como o protocolo é aplicado, podendo este ser totalmente arbitrário de forma que o sistema alcance seu novo estado de equilíbrio a partir de um processo irreversível. Nesse caso, a Eq. (9) não é válida, ou seja, o trabalho não pode ser determinado apenas em função dos estados inicial e final, mas vai depender também da trajetória percorrida, do parâmetro λ assim como do microestado no qual o sistema se encontra inicialmente.

Dadas essas considerações, o sistema parte de um estado de equilíbrio à outro mas permanece longe do equilíbrio durante a transformação. Sabemos da desigualdade de Clausius, (8), que o tra-

lho realizado sobre o sistema obedece a relação

$$W \geq \Delta F \equiv F_{B,T} - F_{A,T}, \quad (13)$$

onde $F_{\lambda,T}$ é a energia livre de Helmholtz do estado $[\lambda, T]$.

Como nada foi dito sobre a quantidade de partículas que compõem o sistema, podemos aplicar esse processo à sistemas microscópicos, portanto iremos agora definir o trabalho e a energia livre nesse contexto. Utilizando a descrição da Mecânica Estatística, o sistema e o reservatório podem ser vistos como uma coleção de graus de liberdade clássicos onde o parâmetro de trabalho λ é considerado uma coordenada adicional descrevendo a posição de uma variável mecânica. Denotaremos por \mathbf{x} um microestado do sistema de interesse, que também pode ser visto como um ponto no espaço de fase. Por sua vez, \mathbf{y} denota um microestado do reservatório. A hamiltoniana \mathcal{H} do “universo”(*sistema + reservatório + agente de trabalho*) é dada por

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \lambda) = H(\mathbf{x}; \lambda) + H_R(\mathbf{y}) + H_{\text{int.}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad (14)$$

onde H é a hamiltoniana do sistema de interesse, H_R a do reservatório e $H_{\text{int.}}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ a energia de interação. Como aqui faremos a dedução considerando o sistema desacoplado do reservatório durante a aplicação de λ , nos preocuparemos apenas com a hamiltoniana $H = H(\mathbf{x}; \lambda)$.

Ao fazermos λ variar de uma quantidade $d\lambda$, a mudança na energia do sistema é dada por

$$d\lambda \frac{\partial H(\mathbf{x}; \lambda)}{\partial \lambda} = \dot{\lambda} dt \frac{\partial H(\mathbf{x}; \lambda)}{\partial \lambda} =: dW. \quad (15)$$

Podemos assim definir o trabalho microscópico sobre todo o processo como sendo

$$W = \int dW = \int_0^\tau dt \dot{\lambda} \frac{\partial H}{\partial \lambda} (\mathbf{x}(t); \lambda(t)). \quad (16)$$

Definiremos agora uma distribuição de probabilidade $p_{\lambda,T}^{\text{eq}}(\mathbf{x})$ no espaço de microestados $\{\mathbf{x}\}$ para os estados de equilíbrio do sistema. Por tratar-se de um sistema acoplado à um reservatório térmico cabe usar a distribuição de Boltzmann

$$p_{\lambda,T}^{\text{eq}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_{\lambda,T}} \exp [-\beta H(\mathbf{x}, \lambda)], \quad (17)$$

onde

$$Z_{\lambda,T} := \int d\mathbf{x} \exp [-\beta H(\mathbf{x}, \lambda)] \quad (18)$$

é a função de partição canônica. A energia livre é então a definida por essa mesma formulação

$$F_{\lambda,T} = -k_B T \ln Z_{\lambda,T}. \quad (19)$$

Agora consideremos um “ensemble” de realizações do protocolo de trabalho, com as condições iniciais que descrevem o sistema e o reservatório dadas pela distribuição de probabilidade canônica. Podemos calcular a média do trabalho W associado a cada realização do protocolo e assim espera-se

que a Eq. (13) seja substituída por uma mais fraca em termos do valor médio da distribuição

$$\langle W \rangle \geq \Delta F. \quad (20)$$

3 Os teoremas de Crooks e Jarzynski

3.1 Demonstração

Agora faremos a demonstração do Teorema de Flutuação de Crooks (TFC) no contexto definido na §2 [10]. O TFC prevê uma relação de simetria entre as distribuições de probabilidade de trajetórias conjugadas no espaço de fase. Isto é: dado o processo definido na §2, existe um outro, em que o sistema parte do macroestado $[B, T]$ em $t = 0$ e sofre a ação do protocolo $\lambda^*(t)$ inverso ao considerado inicialmente

$$\lambda^*(t) \equiv \lambda(\tau - t), \quad (21)$$

sendo idêntico ao processo original em todos os demais aspectos. Denotaremos esses dois processos como reverso (R) e direto (D). Se \mathbf{x} é um ponto qualquer no espaço de fase do sistema, definimos o seu conjugado \mathbf{x}^* como o ponto obtido preservando todas as coordenadas e invertendo todos os momenta, isto é,

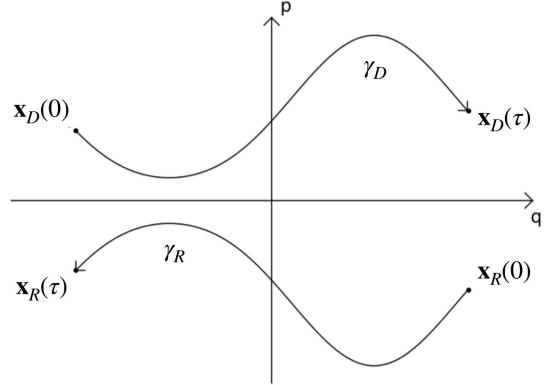
$$\mathbf{x} = (\mathbf{q}, \mathbf{p}) \longrightarrow \mathbf{x}^* \equiv (\mathbf{q}, -\mathbf{p}).$$


Figura 1: Par de trajetórias conjugadas.

Aqui iremos assumir que a hamiltoniana H é temporalmente invariante,

$$H(\mathbf{x}^*; \lambda) = H(\mathbf{x}; \lambda). \quad (22)$$

Se $\gamma_D \equiv \{\mathbf{x}_D(t); 0 < t < \tau\}$ é uma possível trajetória do processo direto, definimos também a sua trajetória conjugada do processo reverso, $\gamma_R \equiv \{\mathbf{x}_R(t); 0 < t < \tau\}$, tal que

$$\mathbf{x}_R(t) = \mathbf{x}_D^*(\tau - t). \quad (23)$$

Assim, a trajetória γ_R é exatamente o que observaríamos se γ_D fosse filmada e depois executada de trás para a frente (com o cronômetro funcionando no sentido real).

Agora iremos considerar o microestado inicial como sendo uma variável aleatória definida pelo macroestado $[A, T]$ através da distribuição de Boltzmann (17). Realizando o processo (D) infinitas

vezes, obtemos um ensemble de trajetórias, vistas como realizações de uma distribuição de probabilidade $\mathcal{P}_D[\gamma_D]$. Como a dinâmica é determinística, a probabilidade de se observar uma dessas trajetórias é a mesma probabilidade de se observar a respectiva condição inicial, dada por

$$\mathcal{P}_D[\gamma_D] = p_{A,T}^{\text{eq}}(\mathbf{x}_D(0)) = \frac{1}{Z_{A,T}} \exp(-\beta H(\mathbf{x}_D(0); A)). \quad (24)$$

Analogamente, para o processo (R) temos

$$\mathcal{P}_R[\gamma_R] = p_{B,T}^{\text{eq}}(\mathbf{x}_R(0)) = \frac{1}{Z_{B,T}} \exp(-\beta H(\mathbf{x}_R(0); B)). \quad (25)$$

O trabalho $W_D[\gamma_D]$ na trajetória γ_D é dado pela Eq. (16); equivalentemente, é igual à diferença entre os valores final e inicial de H . Como a única dependência temporal explícita é em λ , temos

$$\frac{dH}{dt}(\mathbf{x}; \lambda(t)) = \frac{\partial H}{\partial t}(\mathbf{x}; \lambda(t)) = \frac{\partial H}{\partial \lambda}(\mathbf{x}; \lambda(t))\dot{\lambda},$$

de onde o integrando na Eq. (16) é dH . Assim

$$W_D \equiv W_D[\gamma_D] = H(\mathbf{x}_D(\tau); B) - H(\mathbf{x}_D(0); A); \quad (26)$$

analogamente,

$$W_R \equiv W_R[\gamma_R] = H(\mathbf{x}_R(\tau); A) - H(\mathbf{x}_R(0); B). \quad (27)$$

Combinando as Eqs. (22), (23), (26) e (27) temos

$$W_D[\gamma_D] = -W_R[\gamma_R]. \quad (28)$$

Tomando a razão entre as Eqs. (24) e (25) temos

$$\frac{\mathcal{P}_D[\gamma_D]}{\mathcal{P}_R[\gamma_R]} = \frac{Z_{B,T}}{Z_{A,T}} \exp[\beta(H(x_R(0); B) - H(x_D(0); A))]. \quad (29)$$

Agora, das Eqs. (22) e (23) segue $H(x_R(0); B) = H(x_D(\tau); B)$. Usando a Eq. (26), vemos que o argumento da exponencial acima é βW_D . Assim,

$$\frac{\mathcal{P}_D[\gamma_D]}{\mathcal{P}_R[\gamma_R]} = \frac{Z_{B,T}}{Z_{A,T}} e^{\beta W_D}.$$

Finalmente, invertendo a Eq. (19) para escrever $Z_{\lambda,T} = \exp(-\beta F_{\lambda,T})$, obtemos o resultado desejado,

$$\frac{\mathcal{P}_D[\gamma_D]}{\mathcal{P}_R[\gamma_R]} = e^{\beta(W_D - \Delta F)}. \quad (30)$$

A partir dessa relação entre as probabilidades de trajetórias conjugadas γ_D e γ_R , podemos obter uma outra relacionando valores de trabalho. Para isso, integra-se sobre todas as γ_D tais que $W_D[\gamma_D] = +W$, usando a relação de simetria dada na Eq. (28)

$$P_D[W_D] = \sum_{\gamma_D | W_{[\gamma_D]} = W_D} P_D[\gamma_D] = \sum_{\gamma_D | W_{[\gamma_D]} = W_D} P_R[\gamma_R] e^{\beta(W_D - \Delta F)} =$$

$$= e^{\beta(W_D - \Delta F)} \sum_{\gamma_D | W[\gamma_D] = W_D} P_R[\gamma_R] = e^{\beta(W_D - \Delta F)} \sum_{\gamma_R | W[\gamma_R] = -W_D} P_R[\gamma_R]$$

$$P_D[W_D] = e^{\beta(W_D - \Delta F)} P_R[-W_D]. \quad (31)$$

Assim, se $\rho_D(W)$ é a densidade de probabilidade correspondente ao valor de trabalho W no processo (D) e $\rho_R(W)$ a grandeza correspondente em (R), encontramos

$$\frac{\rho_D(+W)}{\rho_R(-W)} = e^{\beta(W - \Delta F)}, \quad (32)$$

este é o Teorema de Flutuação de Crooks, originalmente derivado no contexto de uma dinâmica estocástica markoviana [11].

Rearranjando a Eq. (32)

$$\rho_D(+W) e^{\beta(-W + \Delta F)} = \rho_R(-W) \quad (33)$$

e integrando ambos os lados da equação de $-\infty$ até $+\infty$, lembrando que o lado direito é igual a um devido à normalização da distribuição de probabilidade temos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dW \rho_D(+W) e^{\beta(-W)} = e^{-\beta \Delta F}$$

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

onde $\langle \dots \rangle$ denota a média sobre as trajetórias do processo direto (D). Este é o resultado central desta monografia, Eq. 1, deduzido originalmente por Jarzynski na Ref. [2].

3.2 Relação com a Segunda Lei da Termodinâmica

Podemos usar a Eq. (1) para obter uma relação direta entre ΔF e $\langle W \rangle$ utilizando a desigualdade de Jensen que assegura que $\langle \exp X \rangle \geq \exp \langle X \rangle$, sendo X uma variável aleatória real qualquer [12]. Combinando essa inequação com a Eq. (1) temos

$$e^{-\beta \Delta F} = \langle e^{-\beta W} \rangle \geq e^{-\beta \langle W \rangle} \quad (34)$$

e portanto

$$\langle W \rangle \geq \Delta F. \quad (35)$$

Assim, a Igualdade de Jarzynski implica a desigualdade que esperávamos como “generalização” da Segunda Lei para sistemas microscópicos, na qual substituimos W pelo seu valor médio.

Vamos agora investigar a probabilidade $P(W < \Delta F - \varepsilon)$ de observarmos um valor de trabalho que “viola a Segunda Lei” por uma margem maior que um certo $\varepsilon > 0$,

$$P(W < \Delta F - \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\Delta F - \varepsilon} dW \rho(W). \quad (36)$$

É fácil ver que

$$\int_{-\infty}^{\Delta F - \varepsilon} dW \rho(W) \leq \int_{-\infty}^{\Delta F - \varepsilon} dW \rho(W) e^{\beta(\Delta F - \varepsilon - W)} \leq e^{\Delta F - \varepsilon} \int_{-\infty}^{+\infty} dW \rho(W) e^{-\beta W}.$$

Assim, verificando que a última integral é exatamente $\langle e^{-\beta W} \rangle$ e usando a Eq. 1, temos

$$P(W < \Delta F - \varepsilon) \leq e^{-\beta \varepsilon}, \quad (37)$$

resultado que será discutido mais adiante.

4 Discussão

A igualdade de Jarzynski (Eq. (1)) é notável por conectar a diferença de energia livre entre dois estados de equilíbrio com uma média de valores de trabalho obtidos em processos (possivelmente) *irreversíveis* – isto é, ela permite obter informação sobre o estado de equilíbrio de um sistema a partir de processos que ocorrem fora do equilíbrio [2].

Como vimos, deste teorema segue a desigualdade dada na Eq. (35), que, para sistemas macroscópicos, recupera a expressão da Segunda Lei dada na Eq. (8). À primeira vista pode-se pensar que a igualdade de Jarzynski é uma dedução microscópica da Segunda Lei da Termodinâmica, esclarecendo assim a irreversibilidade microscópica. Entretanto esse não é o caso pois durante nossa dedução assim como é feito no artigo original, a seta do tempo é introduzida “à mão”. Para justificar essa afirmação considere a quantidade de realizações necessárias para se observar a convergência da média de $e^{-\beta W}$ para o valor teoricamente correto, $e^{-\beta \Delta F}$. A média da exponencial é dominada por realizações raras e converge mais rapidamente quando o processo reverso (lembrar das trajetórias conjugadas) possui maior dissipação de trabalho. Assim, para testar a validade da Eq. (1) é necessário escolher um microestado muito particular onde impomos a direção da seta do tempo [10].

Agora nos vemos em posição de retomar a discussão iniciada na subseção §1.3 sobre a validade da Segunda Lei. Temos dois resultados distintos para processos irreversíveis em contato com um único reservatório térmico: sabemos da termodinâmica que $W > \Delta F$, mas para sistemas microscópicos as flutuações dominam a cena e ocasionalmente veremos violações da desigualdade de Clausius. Se fosse verdade que $W > \Delta F$ para cada processo realizado, então $\langle e^{-\beta W} \rangle$ seria necessariamente menor que $e^{-\beta \Delta F}$. Como vimos, porém, esse não é o caso: ao considerarmos W como uma variável estocástica ocasionalmente teremos processos em que $W < \Delta F$ – raros para sistemas macroscópicos – e assim não há contradição nenhuma entre esses resultados.

Temos da Eq. (37) que a probabilidade de observarmos uma trajetória com trabalho menor que $\Delta F - \varepsilon$ decai exponencialmente com $\varepsilon/k_B T$. Para sistemas macroscópicos, em que qualquer di-

diferença ε mensurável é muito maior que $k_B T$, essa probabilidade torna-se essencialmente nula, em pleno acordo com o que a experiência nos diz: nunca observamos violações da Segunda Lei.

A Eq. (30) também está imediatamente conectada à Segunda Lei da Termodinâmica, isto é, à irreversibilidade macroscópica. Imagine que vejamos um filme que mostra o nosso sistema macroscópico com o parâmetro de trabalho λ sendo variado de A até B e queiramos saber se o que vemos é de fato o filme do processo direto (D) ou o do processo reverso (R) reproduzido de trás para a frente.

Sejam, como antes, γ_D uma trajetória possível do processo (D) e γ_R a sua trajetória conjugada de (R). Para descobrir qual a direção da seta do tempo (direta ou invertida), precisamos saber qual trajetória é a mais provável de acontecer. Portanto, queremos descobrir se é mais provável que tenhamos γ_D quando o filme segue a direção direta da seta do tempo, ou γ_R quando o filme é invertido.

Vamos definir para cada processo o respectivo *trabalho dissipado* – a diferença entre o trabalho realizado e o trabalho *necessário* para que o sistema varie de $[A, T]$ para $[B, T]$ de maneira reversível, $W_D^r = -W_R^r = \Delta F$:

$$W_D^d[\gamma_D] = W_D[\gamma_D] - \Delta F \quad (38)$$

$$W_R^d[\gamma_R] = W_R[\gamma_R] + \Delta F = -W_D^d[\gamma_D] \quad (39)$$

A Eq. (30), então, nos diz que $\mathcal{P}_D[\gamma_D]/\mathcal{P}_R[\gamma_R] = \exp(\beta W_D^d)$. Assim, se $W_D^d > 0$ é mais provável que estejamos assistindo ao filme do processo direto e se $W_D^d < 0$ ($W_R^d > 0$) é mais provável que estejamos vendo o filme ao contrário, e logo se trata do processo reverso. Portanto, para descobrir a direção da seta do tempo nós assumimos que o trabalho dissipado é positivo, em total acordo com a Segunda Lei [10].

Por sua vez, a Eq. (32) implica que

$$\rho_D(+W) = \rho_R(-W) \text{ quando } W = \Delta F,$$

como ilustrado na Fig.(2), ou seja, o valor de trabalho para o qual as duas distribuições se cruzam não depende do protocolo aplicado e é igual ao trabalho de uma transformação reversível, equivalente à diferença das energias livres inicial e final. Quando $W = \Delta F$, a probabilidade de observar o valor de trabalho W no processo direto é a mesma que a de observar $-W$ no processo

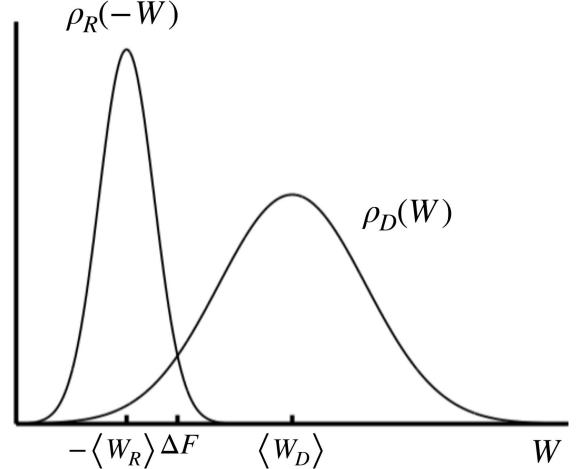


Figura 2: Distribuições de probabilidade de W_D e W_R .

reverso: não há como distinguir o filme de (D) do filme retroexecutado de (R), isto é, não há seta do tempo – o processo é de fato reversível.

Uma consequência direta do Teorema de Flutuação de Crooks é que máquinas microscópicas operam em sentido reverso durante uma quantidade razoável de tempo, assim elas são capazes de gerar trabalho a partir do calor do ambiente em que se encontram ao contrário do que se vê em sistemas macroscópicos onde calor sempre é dissipado. Em máquinas moleculares, o ambiente age continuamente sobre elas mantendo-as fora do equilíbrio de tal maneira que as flutuações geradas sobre o sistema são relevantes porque a probabilidade de se observar desvios da Segunda Lei se torna aparente nessas escalas de energia – poucos $k_B T$ [13].

Antes de encerrarmos a discussão, cabe fazermos uma digressão sobre a irreversibilidade microscópica. Como vimos acima, não podemos usar o resultado central deste texto como uma explicação para a irreversibilidade microscópica e um dos problemas da Mecânica Estatística está em como conciliar a reversibilidade e determinismo da dinâmica de sistemas microscópicos com a irreversibilidade macroscópica observada no universo. Com a publicação do seu artigo sobre a teoria quântica de radiação [14], Einstein mostrou que a interação quântica entre matéria e radiação é assimétrica em relação ao tempo, introduzindo um indeterminismo intrínseco nas leis da física. Se essas interações são de fato irreversíveis, as colisões apagam a “memória” das trajetórias passadas de partículas fazendo que trajetórias futuras (ou reversas) sejam indeterminadas, recuperando assim a irreversibilidade esperada pela Segunda Lei da Termodinâmica em sistemas microscópicos. Pode-se dizer, então, que a irreversibilidade ocorrente da interação matéria-radiação é o que dá origem ao princípio do aumento de entropia no universo [15].

5 Ilustração da Igualdade de Jarzynski

Nesse exemplo consideramos um sistema clássico que obedece a dinâmica hamiltoniana e é compatível com todas as definições feitas nesse trabalho para a obtenção da Eq. (1). Vamos analisar um sistema composto por uma partícula de massa m presa à duas placas paralelas através de duas molas idênticas de constante k .

Assumimos que os respectivos potenciais são harmônicos, assim podemos escrever a hamiltoniana

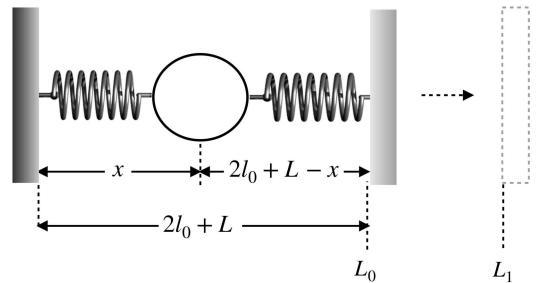


Figura 3: Representação esquemática do sistema estudado nesta seção.

do sistema como

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{mw^2}{2}[(x - l_0)^2 + (x - L - l_0)^2] \quad (40)$$

onde $w^2 = \frac{k}{m}$ é a frequência natural das molas e $2l_0 + L$ é a distância entre as placas. Aqui L faz o papel de parâmetro de trabalho e iremos determinar a variação da energia livre do sistema conforme L é variado. Considerando o sistema em equilíbrio inicial à uma temperatura T e assumindo que a partícula se move em uma dimensão, podemos obter a energia livre de Helmholtz do sistema a partir de sua função de partição canônica dada na Eq. (18)

$$Z = \frac{k_B T}{\sqrt{2\hbar\omega}} e^{\frac{-m\omega^2 L^2}{4k_B T}}, \quad (41)$$

$$F = -k_B T \left[\ln \left(\frac{k_B T}{\sqrt{2\hbar\omega}} \right) - \frac{m\omega^2 L^2}{4k_B T} \right]. \quad (42)$$

Agora, vamos permitir que a placa direita comece a se mover tal que o sistema saia do estado inicial em $L = L_0$ e chegue ao estado final em $L = L_1$, assim podemos determinar a diferença da energia livre entre esses dois estados como sendo

$$\Delta F = \frac{m\omega^2}{4} [L_1^2 - L_0^2]. \quad (43)$$

Para verificar a igualdade de Jarzynski, vamos definir o protocolo de trabalho da seguinte forma: em $t = 0$ a parede direita começa a se mover com velocidade uniforme V de forma que $L(t) = (L_0 + Vt)$ até atingir a nova posição de equilíbrio em $L = L_1$. A partir da hamiltoniana dada na Eq. (40) obtemos a equação de movimento do sistema dada por

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -2\omega^2(x - l_0 + \omega^2(L_0 + Vt)). \quad (44)$$

Resolvendo essa equação diferencial, obtemos a seguinte expressão para a posição da partícula

$$x(t) = A_0 \cos(\sqrt{2}\omega t + \theta_0) + l_0 + \frac{L_0}{2} + \frac{Vt}{2} \quad (45)$$

onde A_0 e θ_0 são constantes definidas a partir da posição e do momento iniciais da partícula. Podemos escrever a energia do sistema então como

$$E(t) = \frac{1}{2}m[\dot{x}(t)]^2 + \frac{mw^2}{2}[(x(t) - l_0)^2 + (x(t) - l_0 - L(t))^2]. \quad (46)$$

Como visto na §3.1, podemos calcular o trabalho como sendo a diferença entre as energias inicial e final do sistema. Fazendo as devidas substituições para $x(t)$ e $\dot{x}(t)$ na expressão acima chegamos no seguinte resultado para o valor do trabalho calculado em cada realização do protocolo

$$w = \phi(t) - p_0 \frac{V}{2} (1 - \cos \sqrt{2}\omega t) - \left((x_0 - l_0 - \frac{L_0}{2}) \frac{m\omega V}{\sqrt{2} \sin \sqrt{2}\omega t} \right), \quad (47)$$

onde x_0 e p_0 são a posição e momento iniciais da partícula e $\phi(t)$ é dada por

$$\phi(t) = \frac{m\omega^2}{4} \left[L_1^2 - L_0^2 + \frac{V^2}{\omega^2} (1 - \cos \sqrt{2}\omega t) \right] \quad (48)$$

Aqui se faz importante notar que, por se tratar de um sistema com apenas uma partícula, precisamos realizar o protocolo de trabalho “infinitas” vezes para obtermos o valor médio de trabalho sobre todas as realizações. Apesar de estarmos tratando de um sistema idealizado, experimentos feitos com moléculas individuais em laboratórios têm sucesso exatamente por repetirem o mesmo protocolo (neste caso trata-se da desnaturação de proteínas) inúmeras vezes para obter-se a média da distribuição de trabalho [16].

Como já mencionado neste texto, sabemos que tratamos a posição e a velocidade iniciais da partícula como sendo variáveis estocásticas obedecendo a distribuição de probabilidade canônica, assim o trabalho necessário para mover a parede direita da posição L_0 até L_1 também é uma variável estocástica. Dessa forma, o trabalho (que depende da trajetória percorrida, e esta por sua vez é totalmente determinada pela posição e velocidade iniciais) tem sua distribuição de probabilidade $P(W)$ calculada a partir da média das posições e velocidades iniciais da seguinte forma

$$P(W) = \langle \delta(W - w) \rangle \quad (49)$$

onde $\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqx} dq$. Temos então

$$P(W) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{iqW} \langle e^{-iqw} \rangle \quad (50)$$

Desconsideramos a média de e^{iqW} pois estamos assumindo que o valor médio da distribuição é o mesmo para cada realização do protocolo. Vamos então calcular a média da distribuição de w

$$\langle e^{-iqw} \rangle = \int \frac{e^{-\beta H(x_0, p_0)}}{Z} e^{-iqw} dp_0 dx_0, \quad (51)$$

onde $\frac{e^{-\beta H}}{Z}$ é a distribuição de Boltzmann, Z é dada pela Eq. (41) e H dado pela Eq. (40), avaliado nas condições iniciais

$$\begin{aligned} \langle e^{-iqw} \rangle &= \frac{\beta\omega}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{1}{4}\beta m\omega^2 L_0^2} e^{-iq\phi} \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \exp \left[-\frac{\beta p_0^2}{2m} + iq \frac{V}{2} p_0 (1 - \cos \sqrt{2}\omega t) \right] \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \exp \left[-\frac{\beta m\omega^2}{2} (x_0 - l_0)^2 - \frac{\beta m\omega^2}{2} (x_0 - l_0 - L_0)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{iqm\omega V}{\sqrt{2}} \left(x_0 - l_0 - \frac{L_0}{2} \right) \sin \sqrt{2}\omega t \right]. \end{aligned}$$

Esta média pode ser calculada exatamente pois todas as integrais são gaussianas, assim obtemos o resultado

$$\langle e^{-iqw} \rangle = \exp \left[-iq\phi - q^2 \frac{mV^2}{4\beta} (1 - \cos \sqrt{2}\omega t) \right] \quad (52)$$

Agora, substituimos esse resultado na Eq. (50) obtendo

$$P(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \left[\frac{(1 - \cos \sqrt{2}\omega t)V^2 m}{2\beta} \right]^{\frac{1}{2}}} \exp \left[\frac{-2\beta(W - \phi)^2}{2(1 - \cos \sqrt{2}\omega t)mV^2} \right]. \quad (53)$$

Se notarmos que a equação acima se trata de uma distribuição de probabilidade gaussiana podemos identificar ϕ como sendo o valor médio de W e o desvio padrão σ como

$$\sigma = \sqrt{\frac{(1 - \cos \sqrt{2\omega t})V^2 m}{2\beta}}. \quad (54)$$

Cabe notar aqui que a variância σ^2 tem um comportamento oscilatório, se anulando para tempos múltiplos de $\frac{\pi}{\sqrt{2\omega}}$. Isso acontece devido à simplicidade do sistema não-interagente, porém em modelos que levam interações em conta a variância é sempre positiva para $t > 0$, e se torna uma função monotônica em modelos mais próximos de processos reais [17].

Com uma expressão definida para $P(W)$, podemos verificar a igualdade de Jarzynski

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(W) e^{-\beta W} dW = e^{\frac{\beta}{2}(\beta\sigma^2 - 2\phi)}. \quad (55)$$

Substituindo ϕ e σ pelas seus devidos valores, chegamos ao resultado desejado

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\frac{\beta}{4}m\omega^2[L_1^2 - L_0^2]} = e^{-\Delta F}. \quad (56)$$

Também podemos verificar que a quantidade ϕ realmente se trata do valor médio de W

$$\langle W \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} W \exp\left[-\frac{(W - \phi)^2}{2\sigma^2}\right] dW = \phi, \quad (57)$$

vemos que o resultado é imediato por se tratar de uma integral gaussiana, como esperado.

Nesse exemplo, fica claro de notar que em um processo isotérmico onde o sistema se encontra em um estado de equilíbrio inicial, o trabalho realizado depende da posição inicial no espaço de fase do sistema e é definido pela distribuição de probabilidade canônica, ou seja, W depende do microestado inicial como mencionado na §2. Aqui o protocolo foi aplicado considerando uma velocidade constante, porém vimos na derivação da Eq. (1) que seu resultado independe do protocolo de trabalho aplicado.

Também está implícito na derivação que durante a aplicação do protocolo o sistema está desconectado do reservatório térmico, assumimos o mesmo caso para a derivação do resultado central, Eq. (1). Quando a parede direita chega em sua posição final, o sistema se encontra em uma temperatura diferente da inicial T , e o sistema precisa ser reacoplado ao reservatório para chegar a um novo estado de equilíbrio com a mesma temperatura inicial T . Aqui vale a mesma argumentação feita na §2.

Podemos utilizar esse mesmo exemplo para verificar o teorema de flutuação de Crooks, para isso vamos pensar no processo inverso ao descrito acima como sendo a parede direita inicialmente na posição $L = L_1$. Aplica-se o mesmo protocolo de trabalho, mas com velocidade uniforme $-V$, pelo mesmo período de tempo aplicado ao processo direto, tal que a posição final da parede seja $L = L_0$. Como a hamiltoniana é simétrica em relação ao tempo, temos a mesma solução para as equações de Hamilton, apenas com a substituição de L_0 por L_1 e V por $-V$. Designando a expressão obtida

anteriormente como $P_D(W)$ para o trabalho direto, teremos a mesma distribuição de probabilidade para o trabalho reverso onde o desvio padrão σ continua o mesmo mas o valor médio é dado por

$$\phi' = \frac{m\omega^2}{4} \left[L_0^2 - L_1^2 + \frac{V^2}{\omega^2} (1 - \cos \sqrt{2}\omega t) \right] \quad (58)$$

tal que

$$P_R(-W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(W + \phi')^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (59)$$

Temos então o resultado esperado

$$\frac{P_D(W)}{P_R(W)} = \frac{\exp \left[-\frac{(W - \phi)^2}{2\sigma^2} \right]}{\exp \left[-\frac{(W + \phi')^2}{2\sigma^2} \right]} = \exp [\beta(W - \Delta F)]. \quad (60)$$

6 Confirmação experimental

A primeira comprovação experimental da Igualdade de Jarzynski foi feita por Jan Liphardt et al [16] utilizando uma molécula de RNA que responde a ambos os protocolos reversível (quando a desnaturação ocorre devagar – 2 a 5 pN/s) e irreversível (desnaturação rápida – 34 e 52 pN/s), submetida a processos de desnaturação mecânica perto do equilíbrio. O mecanismo biológico usado, assim como o funcionamento das pinças ópticas, é descrito com detalhes na referência [18]. Vale ressaltar que no contexto experimental os sistemas estão submetidos a processos isotérmicos e isobáricos, logo faz-se necessário alterar a variável que define a energia livre na Eq. 1 de ΔF para ΔG , a energia livre de Gibbs [16].

Para processos que ocorrem muito longe do equilíbrio, a aplicação experimental da Igualdade de Jarzynski é limitada por grandes flutuações estatísticas que surgem devido à sensibilidade do valor médio exponencial para eventos raros (valores pequenos de W). Além disso, o desvio espacial que ocorre devido à natureza nanoscópica do experimento dificulta a extração de valores confiáveis de ΔG utilizando velocidades baixas. Esses efeitos de desvio espacial diminuem consideravelmente para velocidades maiores, gerando dados experimentais mais confiáveis, mas com o custo de que apenas processos irreversíveis componham a estatística [19].

Por isso, um método mais confiável para se extrair o valor da energia livre de uma molécula é utilizando o Teorema de Flutuação de Crooks. Nesse caso é aplicado um protocolo de trabalho para desnaturar e, em seguida, enovelar o ácido nucleico, criando-se um histograma dos trabalhos W_D e W_R , respectivamente, a partir do qual obtém-se as distribuições de probabilidade definidas na Eq. 32. Para que o TFC seja aplicado nessa situação, é necessário que os processos de desdobramento e dobramento sigam o mesmo protocolo $\lambda(t)$, ou seja, a velocidade de desnaturação deve ser igual à velocidade de enovelamento.

A Eq. 32 quantifica efeitos de histerese no processo de desdobramento (dobramento): valores de trabalho maiores do que ΔG ocorrem mais frequentemente ao longo da trajetória de desnaturação enquanto valores (absolutos) menores do que ΔG ocorrem ao longo da trajetória de enovelamento. Apesar da distribuição de trabalho depender do protocolo $\lambda(t)$ aplicado, a razão entre essas probabilidades depende apenas de ΔG . Assim, a energia livre pode ser inferida após a obtenção dos histogramas W_D e W_R , pois, como vimos na §4 as distribuições se cruzam quando $W = \Delta G$.

7 Conclusão

O resultado central deste texto nos dá a diferença de energia livre entre duas configurações de equilíbrio de um sistema clássico em termos da distribuição de trabalho realizado na transformação, mostrando que ao incorporarmos as flutuações conseguimos extrair informação sobre os estados de equilíbrio de um sistema a partir de processos irreversíveis. Também verificamos o aspecto estatístico da Segunda Lei da Termodinâmica notando que, ao observarmos valores de W menores do que ΔF , não se trata de uma violação mas sim de uma consequência da sua formulação estocástica, fato que já havia sido notado e discutido desde o desenvolvimento da Termodinâmica clássica no século XIX.

A igualdade de Jarzynski assumiu extrema importância em Física, Química e Biologia nos últimos anos por permitir o estudo de sistemas microscópicos fora do equilíbrio, incluindo a construção e caracterização de nanoequipamentos e a descrição de máquinas moleculares, com particular relevância na análise de experimentos com moléculas individuais e no desenvolvimento de métodos numéricos para estimativas de energia livre, uma área ativa de pesquisa em termodinâmica computacional [13, 18].

Avanços teóricos e experimentais representam passos para o desenvolvimento de uma formulação unificada da termodinâmica de sistemas microscópicos, que será capaz de relacionar quantidades termodinâmicas a processos que envolvem estados fora do equilíbrio [1]. Assim, teoremas de flutuação guardam grande potencial para pesquisas futuras, além de criar um solo fértil para a descoberta de novos paradigmas físicos.

8 Referências

- [1] JARZYNSKI, C. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, v. 2, p. 329–51, 2011.
- [2] JARZYNSKI, C. *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p. 2690–93, 1997.

- [3] CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermal statistics*. Wiley, 1985.
- [4] ZEMANSKY, M. W.; DITTMAN, R. *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill, 1997.
- [5] KARDAR, M. *Statistical physics of particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [6] PATHRIA, R. K.; BEALE, P. D. *Statistical mechanics*. Elsevier, 2011.
- [7] BEN-NAIM, A. *Entropy demystified: The second law reduced to plain common sense*. World Scientific, 2007.
- [8] MYRVOLD, W. C. *Probabilities in statistical mechanics*. University of Western Ontario, 2010.
- [9] MAXWELL, J. C. *Nature*, London, v. 17, p. 257–259, 278–280, 1878.
- [10] JARZYNSKI, C. *Phys. Rev. E*, v. 73:046105, 2006.
- [11] CROOKS, G. E. *J. Stat. Phys.*, v. 90, p. 1481–87, 1998.
- [12] GRIMMETT, G.; WELSH, D. *Probability: An introduction*. Oxford University Press, 2014.
- [13] BUSTAMANTE, C.; LIPHARDT, J.; RITORT, F. *Physics Today*, v. 58, p. 43–48, 2005.
- [14] EINSTEIN, A. *Phys. Zeit.*, v. 18, p. 121–128, 1917.
- [15] DOYLE, R. O. *The origin of irreversibility*. Depart. of Astronomy, Harvard University, 2014.
- [16] LIPHARDT, J. et al. *Science*, Washington, v. 296, p. 1832–35, 2002.
- [17] HIJAR, H.; ZARATE, J. *Eur. J. Phys.*, v. 31, p. 1097–1106, 2010.
- [18] RITORT, F. *Phys. Condens. Matter*, v. 18, p. R531–83, 2006.
- [19] COLLIN, D. et al. *Nature*, London, v. 437, p. 231–234, 2005.