

Teoremas de fluctuación del trabajo en el modelo de Ising.

María Alonso González

13 de abril de 2018

Trabajo de fin de grado del título Doble Grado en Física e Ingeniería de Materiales
realizado con:

Javier Brey Ábalo

María José Ruiz Montero

Quiero aprovechar estas líneas para agradecer a todas las personas que me han ayudado y apoyado a lo largo de estos cinco años de carrera en la Facultad de Física de Sevilla.

A mis compañeros, por hacer las horas más cortas y el trabajo más llevadero.

A mi familia y amigos por confiar en mi, en muchas ocasiones, más que yo misma.

A mis tutores en este trabajo. Desde su primera clase, su dedicación y pasión por lo que hacen me han inspirado en momentos clave de la carrera, porque aunque sus asignaturas han sido las más difíciles conceptualmente, han sabido transmitirme las ideas perfectamente y hacer que elegir el camino menos sencillo resulte el más gratificante.

Índice de contenidos.

| | |
|---|-----------|
| 1. Resumen. | 1 |
| 2. Objetivos y metodología. | 2 |
| 3. Desarrollo de los contenidos. | 3 |
| 3.1. El modelo de Ising. | 3 |
| 3.1.1. El modelo de Ising en una dimensión. | 4 |
| 3.1.2. El modelo de Ising con dimensión mayor que uno. Aproximación de campo medio. | 6 |
| 3.1.3. La simulación. | 9 |
| 3.1.3.1. El algoritmo de Monte Carlo. | 10 |
| 3.1.3.2. Implementación al modelo de Ising. | 12 |
| 3.2. Teoremas de fluctuaciones del trabajo y la energía libre de Helmholtz. | 18 |
| 3.2.1. Teoremas de Jarzynski y de Bochkov y Kuzovlev. | 18 |
| 3.2.2. Aplicación al modelo de Ising. | 20 |
| 3.2.3. Resultados de la simulación. | 22 |
| 4. Conclusiones. | 32 |
| 5. Bibliografía. | 34 |

1. Resumen.

En este trabajo se efectúa un análisis numérico de los teoremas de fluctuación del trabajo formulados por Bochkov y Kuzovlev [8] y por Jarzynski [4] en el contexto del modelo de Ising para sustancias ferromagnéticas. Para ello, se comienza por llevar a cabo una somera revisión del modelo de Ising y de sus propiedades termodinámicas más relevantes. A continuación, se desarrolla un algoritmo numérico de simulación de Monte Carlo utilizando una dinámica de tipo balance detallado. El algoritmo desarrollado se comprueba comparando resultados obtenidos mediante él con resultados teóricos exactos, observándose un buen acuerdo. El algoritmo desarrollado se utiliza para calcular los valores medios de las exponenciales del trabajo que aparecen en los teoremas de fluctuación de trabajo antes señalados. Los resultados numéricos se comparan con las predicciones teóricas de los teoremas, corroborando su validez. Hay que señalar que la dinámica considerada en el modelo de Ising es estocástica y no determinista, correspondiendo por tanto a la formulación de los temas en el marco de la teoría de los procesos markovianos.

También se calculan las distribuciones de probabilidad de los valores de cada uno de los trabajos medidos a lo largo de las diferentes trayectorias. Para estas distribuciones no existen predicciones teóricas y, de hecho, los resultados numéricos no permiten inferir ningún comportamiento de tipo universal o ley de escala. En otras palabras, los resultados parecen indicar que la forma de las distribuciones depende fuertemente de la dinámica utilizada y del protocolo de variación del término de energía potencial.

2. Objetivos y metodología.

Los objetivos que se pretendían alcanzar en el presente trabajo eran:

1. Una revisión teórica del modelo de Ising para sustancias ferromagnéticas tanto como en dimensión 1, en el que no existe transición de fase, como para dimensiones mayores que presentan dicha transición.
2. Familiarizarse con el método de simulación estocástica de Monte Carlo y aplicarla al modelo de Ising mencionado. En este sentido, un objetivo importante era elaborar un algoritmo original y testarlo, en vez de utilizar algunos de los paquetes comerciales existentes.
3. Recientemente se han formulado distintos teoremas, denominados teoremas de fluctuación del trabajo, de una gran generalidad dentro del contexto de la mecánica estadística. Estos teoremas han tenido una gran repercusión por su posible aplicación en sistemas pequeños, de gran interés científico en la actualidad. En este trabajo, nos proponíamos estudiar estos teoremas en el contexto del modelo de Ising, utilizando las técnicas de simulación desarrolladas y mencionadas en el punto anterior. El objetivo aquí no era desde luego comprobar la validez de los teoremas, que está establecida de forma rigurosa, sino investigar la accesibilidad de las predicciones por técnicas numéricas. Más concretamente, nuestro interés era ver si los resultados eran observables y no se veían enmascarados por las incertidumbres estadísticas. Por otro lado, también nos proponíamos investigar aspectos como las distribuciones de probabilidad de los trabajos, para los que no existen resultados teóricos que conozcamos.

De lo anterior se desprende que la metodología que hemos utilizado ha consistido en combinar, en una forma eficiente, análisis teóricos y técnicas de simulación en ordenador para, de este modo, avanzar en el conocimiento del sistema físico y el problema considerado, en nuestro caso el modelo de Ising y los teoremas de fluctuación del trabajo respectivamente.

3. Desarrollo de los contenidos.

3.1. El modelo de Ising.

El modelo de Ising es un instrumento teórico esencial para la comprensión del origen microscópico de las propiedades magnéticas de la materia. En dimensión dos o mayor describe la transición paramagnética-ferromagnética que tiene lugar cerca del punto crítico de Curie, presentando un comportamiento peculiar en la denominada región crítica que ha sido ampliamente estudiado [1].

En el modelo de Ising, el sistema considerado es una red periódica en n dimensiones (con $n=1,2$ ó 3), con N nudos fijos, cada uno de los cuales lleva asignado un parámetro, la variable de espín s_i , que solo puede tomar los valores $+1$ o -1 . Para una configuración especificada $\{s_i\}$, esto es, el valor de la variable de espín determinado para cada punto de la red, la energía está definida, en unidades adecuadas, como

$$E \{s_i\} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i \quad (1)$$

donde $\langle ij \rangle$ denota que el sumatorio se extiende a los primeros próximos vecinos, de forma que contiene $zN/2$ términos siendo z el número de próximos vecinos (4 para una red bidimensional cuadrada o rectangular). Además, H es el campo magnético externo y J_{ij} un parámetro que caracteriza la energía de interacción, y que puede depender de la geometría de la matriz. Por simplicidad, en esta memoria se supondrán interacciones homogéneas e isotropas de forma que la constante de interacción es igual, J , para todos los pares de partículas vecinas más próximas. Además se tomará positivo, lo que equivale a considerar sustancias ferromagnéticas. Valores negativos se asocian a sustancias antiferromagnéticas.

La función de partición, Z , que describe el estado de equilibrio termodinámico del

sistema a una temperatura T mediante el colectivo canónico es [2],

$$Z(H, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} e^{-\beta E\{s_i\}}, \quad (2)$$

donde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, siendo k_B la constante de Boltzmann, y donde se suma sobre todas las configuraciones posibles de los N espines. Las funciones termodinámicas se pueden obtener a partir de la energía libre de Helmholtz, F , definida en termodinámica como

$$F = \langle E \rangle - TS, \quad (3)$$

donde S es la entropía y los corchetes indican el valor medio calculado con la distribución de probabilidad canónica. Se cumple que

$$F(H, T) = -k_B T \ln Z(H, T). \quad (4)$$

Algunas relaciones termodinámicas que se utilizarán a lo largo de este trabajo son:

$$\langle E \rangle (H, T) = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{k_B T} \right), \quad (5)$$

$$C(H, T) = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_H \quad y \quad (6)$$

$$m(H, T) = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{F}{k_B T} \right) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle_H \quad (7)$$

donde C es la capacidad calorífica a campo magnético constante y m la magnetización, esto es, el momento magnético medio por unidad de volumen. Cuando esta última magnitud difiere de cero, a campo magnético nulo, el sistema se encuentra en un estado ferromagnético.

3.1.1. El modelo de Ising en una dimensión.

En una dimensión, es relativamente sencillo obtener una expresión para la función de partición y, a partir de ella, para la energía libre. Se suele usar la técnica de las matrices de transferencia [1] para obtener la solución al problema con la condiciones periódicas de

contorno: $s_{N+1} = s_1$. Esta condición es de esperar que no juegue ningún papel en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$. Los espines interactúan sólo con sus dos primeros vecinos y con el campo magnético externo, de forma que la energía de la ecuación (1) se reduce a

$$E = -J \sum_{k=1}^N s_k s_{k+1} - H \sum_{k=1}^N s_k. \quad (8)$$

Partiendo de expresar la función de partición como

$$Z(H, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} e^{\beta \sum_{k=1}^N [J s_k s_{k+1} + \frac{1}{2} H (s_k + s_{k+1})]}, \quad (9)$$

definimos la matriz de transferencia, de forma que sus elementos están dados por

$$\langle s|P|s' \rangle = e^{\beta [J s s' + \frac{1}{2} H (s + s')]}, \quad s, s' = \pm 1 \quad (10)$$

y su representación explícita es

$$\begin{pmatrix} e^{\beta(J+H)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J+H)} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Podemos entonces reescribir la ecuación (9) como

$$\begin{aligned} Z(H, T) &= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} \langle s_1|P|s_2 \rangle \langle s_2|P|s_3 \rangle \cdots \langle s_N|P|s_1 \rangle \\ &= \sum_{s_1} \langle s_1|P^N|s_1 \rangle = \text{Tr} P^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N \end{aligned} \quad (12)$$

donde λ_+^N y λ_-^N son los dos autovalores de P. Tomamos, de forma arbitraria, $\lambda_+^N \geq \lambda_-^N$.

Es fácil calcular estos autovalores [1], obteniéndose

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta H) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J}} \right]. \quad (13)$$

Podemos ver que conforme $N \rightarrow \infty$ solo el mayor de los dos autovalores es relevante, dado que

$$\frac{1}{N} \ln Z(H, T) = \ln \lambda_+ + \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right] \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \ln \lambda_+. \quad (14)$$

De esta forma, la energía libre por espín en el límite de un sistema infinito es

$$\frac{1}{N} F(H, T) = -J - k_B T \ln \left[\cosh(\beta H) + \sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J}} \right]. \quad (15)$$

Así pues, y como mostró el propio Ising en 1924 [7], el modelo en una dimensión tiene una energía libre que es una función analítica de la temperatura y el campo magnético, lo que implica que no hay magnetización espontánea ($H = 0$) ni transición de fase de ningún tipo. Si calculamos la magnetización mediante Ec.(7) vemos que en ausencia de campo magnético externo es siempre nula, pues

$$m(H, T) = \frac{\sinh(\beta H)}{\sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J}}} \quad (16)$$

se anula para $H = 0$. Por este motivo, si bien resulta atractiva la sencillez y elegancia con la que se resuelve el problema en una dimensión obteniendo una solución analítica exacta, el modelo no es útil para estudiar la transición de fase de una sustancia ferromagnética. A continuación analizaremos el caso siguiente en la línea de aumento de complejidad: el modelo de Ising en dos dimensiones.

3.1.2. El modelo de Ising con dimensión mayor que uno. Aproximación de campo medio.

El modelo de Ising es difícil de analizar de forma exacta cuando la dimensión es mayor que uno. De hecho la solución analítica en el caso de 3 dimensiones no ha sido encontrada hasta la fecha. Sin embargo, existen muy buenas aproximaciones que llevan a resultados correctos, al menos a un nivel cualitativo. Una muy utilizada es la de campo medio que nos va a permitir predecir la existencia de transición de fase en el sistema cuando su dimensión es mayor que uno.

Lo primero que vamos a hacer es calcular el valor medio de la energía dada en la ecuación (8) y que reescribimos de la forma

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i, \quad (17)$$

donde el primer término va dividido entre dos porque ahora se suman los pares de partícula-

las dos veces. El valor medio de la energía se aproxima en la forma

$$\langle E \rangle \approx -\frac{1}{2}JNz \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle^2 - HN \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle = -\frac{zN}{2}m^2J - HNm, \quad (18)$$

es decir, se aproxima el valor medio del cuadrado por el cuadrado del valor medio.

Para calcular la energía libre, F , introducimos (8) en la ecuación (3), necesitando también el valor de la entropía. Para calcularla, utilizamos el colectivo microcanónico por sencillez [2]. Sabemos que en ese colectivo la entropía viene dada por

$$S(Z) = k_B \ln \Omega(E) \quad (19)$$

donde Ω es el número de microestados accesibles al sistema cuando su energía es E , es decir, en nuestro caso sería

$$\Omega = \frac{N!}{\left[\frac{N}{2}(1+m)\right]! \left[\frac{N}{2}(1-m)\right]!} \quad (20)$$

donde el primer término del denominador es el número de espines hacia arriba, N_+ , y el segundo el número de espines hacia abajo, N_- . Para llegar a ello utilizamos que $N_+ + N_- = N$ y que $N_+ - N_- = mN$ de forma que podemos expresar $N_{\pm} = (N \pm mN)/2$. Se trata entonces contar las formas de coger $\frac{N}{2}(1+m)$ espines del total N . Introduciendo (20) en la ecuación (19) y aplicando la fórmula de Stirling ya que estamos interesados en el límite $N \gg 1$, un cálculo sencillo lleva a

$$S = -k_B N \left[\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right]. \quad (21)$$

Sustituyendo los valores calculados para la energía media y la entropía en la ecuación (3) se tiene que la energía libre en función de la magnetización viene dada por

$$F = -\frac{zN}{2}m^2J - HNm + k_B T N \left[\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right]. \quad (22)$$

De acuerdo con la termodinámica, los extremos de esta función energía libre nos darán los valores de equilibrio de la magnetización. As pues, igualamos a cero el resultado de la derivada,

$$\frac{\partial F}{\partial m} = -zNmJ - HN + k_B T N \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{2} - \frac{1}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right] = 0. \quad (23)$$

La solución de esta ecuación es la famosa ecuación de Curie-Weiss,

$$m = \tanh(\beta J m z + \beta H), \quad (24)$$

que no se puede resolver analíticamente, pero que se puede analizar de forma gráfica para obtener varias conclusiones relevantes.

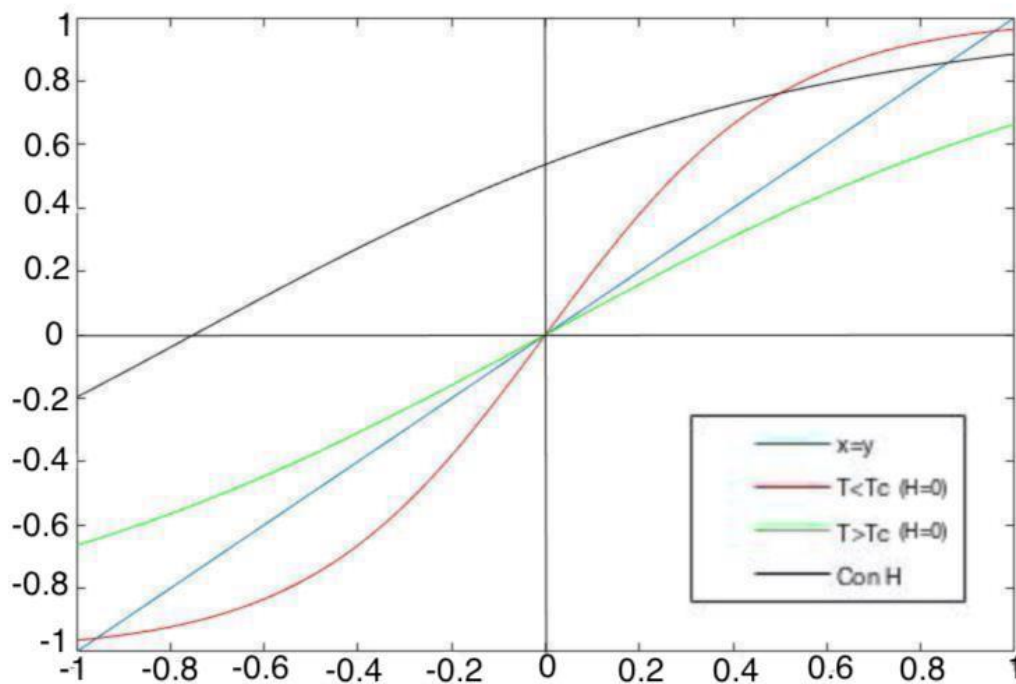


Figura 1: Obtención de las soluciones de la ecuación (24) para temperaturas superior e inferior que la T_c , con y sin campo magnético externo.

En la figura 1 se ha representado la recta $y=x$ junto con la tangente hiperbólica que aparece en el segundo miembro de (24), de forma que cuando ambas curvas se corten estamos ante una solución de la ecuación. Como se puede apreciar en la figura, para $H=0$, dependiendo de la temperatura tendremos dos situaciones diferentes, determinadas por la pendiente de la tangente hiperbólica en el origen. Si igualamos esta pendiente a 1 tendremos el valor de la temperatura crítica o temperatura de Curie, T_c , para la cual se

produce la transición entre los dos estados

$$\frac{zJ}{k_B T_c} = 1 \Rightarrow T_c = \frac{zJ}{k_B}. \quad (25)$$

Podemos apreciar que la curva para temperaturas superiores a la T_c , solo coincide con la recta $x = y$ en el origen luego la única solución posible es $m=0$, es decir, no existe magnetización espontánea, estamos ante una fase paramagnética. Por el contrario, para temperaturas inferiores a la crítica, aparecen otras dos soluciones, además de la solución trivial, simétricas, es decir, de igual valor pero signo contrario, que se corresponden a los valores de equilibrio que puede tomar la magnetización espontánea, función de la T . Es posible comprobar que la solución $m = 0$ corresponde a un máximo de la energía libre para $T < T_c$. Estamos ante una fase ferromagnética. Lo que ocurre a temperaturas cercanas a la crítica, aun siendo de gran interés, no es nuestro objeto de estudio. Por otra parte vemos que cuando existe un campo magnético externo actuando sobre nuestro sistema hay una única solución estable para cualquier temperatura, mínimo de la energía libre, en función de T y H .

Así pues, el modelo de Ising presenta transición de fase para dimensión dos o tres. Aunque en esta memoria no estamos interesados en el comportamiento en la proximidad del punto crítico, si que queremos utilizar un modelo que presente dicha transición, para estar más cerca de los materiales reales. Por sencillez trabajaremos en dos dimensiones a la hora de estudiar el comportamiento de nuestro sistema con la T y H aplicados.

3.1.3. La simulación.

En mecánica estadística, las simulaciones son de dos clases: Monte Carlo (MC) y molecular dynamics (MD), aunque hay otras a mitad de camino entre ellas. Ambos métodos describen la evolución numérica de simples modelos de materiales a través de una serie de microestados con el fin de determinar el valor medio de algunas propiedades termodinámicas que se pueden medir. De esta forma, la simulación proporciona una forma de estudiar

los sistemas físicos que es complementaria a la teoría y la experimentación, presentando además algunas ventajas frente a los otros dos métodos de estudio [3].

Como ya se ha indicado, para estudiar el comportamiento de una sustancia ferromagnética utilizamos el modelo de Ising en dos dimensiones, esto es, una red de $N \times N$ espines. En nuestras simulaciones tomaremos $N = 20$, valor que, como se mostrará posteriormente, resulta ser suficientemente grande para las propiedades que vamos a estudiar, en el sentido de reproducir bien las predicciones teóricas. Partiremos de una condición inicial en la que los espines están aleatoriamente orientados, es decir, tienen la misma probabilidad de valer +1 o -1. Para ello se genera la red y se va dando a cada elemento un valor de la siguiente forma, empezando por el elemento (1,1);

1. Genero un número aleatorio entre 0 y 1.
2. Si el número generado es inferior a 0,5 al elemento de la matriz, o sea el espín asociado, se le da el valor -1, si es superior a 0,5, se le da el valor +1.
3. Paso al siguiente elemento y vuelvo al paso 1.

Una vez generada la red de espines aleatoriamente orientados, el objetivo es hacer que estos evolucionen de forma que alcancen el estado de equilibrio correspondiente a las condiciones dadas de temperatura y campo magnético. Para ello se ha empleado para ello el algoritmo de Monte Carlo [3], que describiremos en el apartado siguiente.

3.1.3.1. El algoritmo de Monte Carlo.

El objetivo de una simulación de MC en mecánica estadística de equilibrio es usar números pseudoaleatorios para crear una muestra de microestados de la distribución de probabilidad de equilibrio [3],

$$P_{eq}(q) = \frac{e^{-\beta E(q)}}{\sum_{q'} e^{-\beta E(q')}}. \quad (26)$$

Esto significa que en lugar de escoger configuraciones de forma aleatoria y luego ponderarlas con el factor $e^{-\beta E(q)}$, se toman directamente las configuraciones con probabilidad $e^{-\beta E(q)}$ y se ponderan uniformemente. Si una simulación puede hacer esto, entonces podemos calcular el valor medio de propiedades termodinámicas como

$$\langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(q_i). \quad (27)$$

Este muestreo de los diferentes estados proporciona una ventaja computacional importante frente al muestreo aleatorio.

El siguiente algoritmo cumple con el objetivo de seleccionar de forma aleatoria microestados q del conjunto de todos los microestados con una distribución de probabilidad cercana a la de equilibrio (26). Consideramos un conjunto de microestados con una distribución de probabilidad inicial $P(q, 0)$ y dejamos que la distribución evolucione según la ecuación estocástica de tiempo discreto

$$P(q, t+1) = P(q, t) + \sum_{q'} P(q', t)W(q' \rightarrow q) - P(q, t) \sum_{q'} W(q \rightarrow q'), \quad (28)$$

donde $W(q \rightarrow q')$ es la velocidad de transición del estado q al estado q' . Si esta velocidad de transición verifica la condición de balance

$$\sum_{q'} P_{eq}(q')W(q' \rightarrow q) = P_{eq}(q) \sum_{q'} W(q \rightarrow q') \quad (29)$$

y el proceso aleatorio descrito por la ecuación (28) permite alcanzar cada microestado desde cualquier otro en un número finito de pasos, entonces la probabilidad del conjunto se aproximará a la distribución de equilibrio [12]:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} P(q, t) = P_{eq}(q). \quad (30)$$

En la práctica, la ecuación (29) se implementa con la condición más restrictiva de balance detallado que es

$$P_{eq}(q)W(q \rightarrow q') = P_{eq}(q')W(q' \rightarrow q). \quad (31)$$

Claramente la condición (31) implica la (29). Para evaluar $P_{eq}(q)$ hay que sumar sobre todos los estados para determinar la función de partición, pero el cociente $\frac{P_{eq}(q')}{P_{eq}(q)}$ depende solo de la diferencia $\Delta E = E(q') - E(q)$. Por lo tanto, las velocidades de transición cuando se cumple balance detallado están relacionadas por

$$W(q \rightarrow q') = e^{-\beta\Delta E}W(q' \rightarrow q). \quad (32)$$

Esto garantiza que la secuencia de estados generada por este proceso estocástico, empezando por cualquier configuración de partida, es equivalente a seleccionar estados mediante un paseo aleatorio sobre el conjunto de los microestados de equilibrio. Esto se implementa mediante un código que emplea las velocidades de transición

$$W(q \rightarrow q') = 1 \quad \text{si } \Delta E \leq 0 \quad y \quad (33)$$

$$W(q \rightarrow q') = e^{-\beta\Delta E} \quad \text{si } \Delta E > 0. \quad (34)$$

3.1.3.2. Implementación al modelo de Ising.

Para sistemas reticulares, y en concreto para el modelo de Ising, el algoritmo se ha implementado del modo siguiente:

1. Se calcula la energía de la configuración de partida.
2. Se escoge un espín al azar y se invierte.
3. Se calcula la energía de la nueva configuración, y la variación de energía producida ΔE .
 - a) Si $\Delta E \leq 0$ se acepta la nueva configuración, es decir, se deja el espín invertido.
 - b) Si $\Delta E > 0$ se genera un número aleatorio, ξ entre 0 y 1.

- 1) Si $\xi < e^{-\beta\Delta E}$ se acepta la nueva configuración.
 - 2) Si $\xi > e^{-\beta\Delta E}$ se rechaza la nueva configuración, se deja el espín en la configuración inicial.
4. Se evalúan las propiedades de interés.
 5. Se vuelve al punto 2.

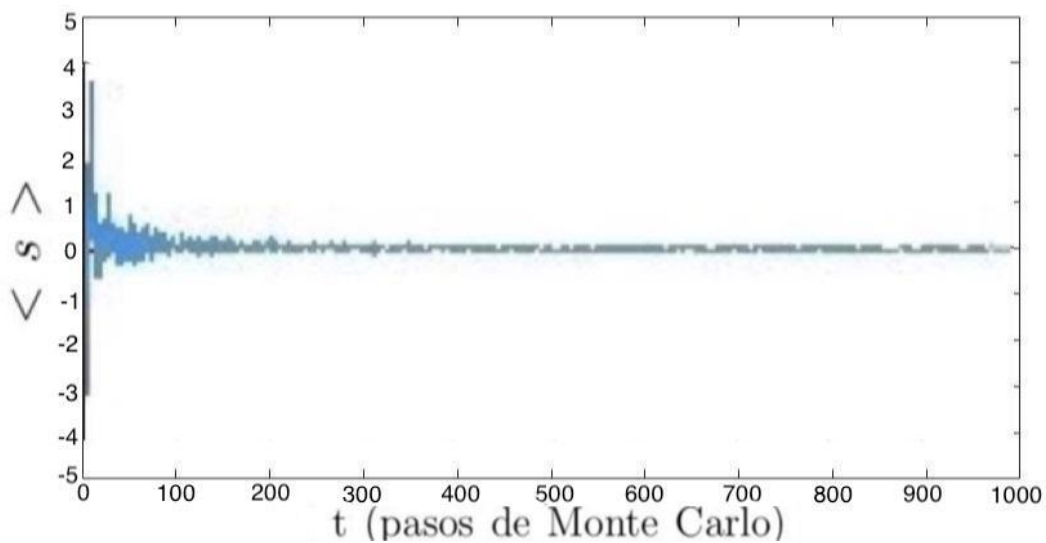


Figura 2: Variación del valor medio del espín $\langle s \rangle$, en función del número de pasos de Monte Carlo, para $H=0$ y una T superior a la crítica. El número de espines es $N=400$.

Se deja actuar este algoritmo tantas veces como sea necesario para asegurar que el sistema ha alcanzado una situación de equilibrio, es decir, se hacen tantos intentos de invertir el espín (pasos de Monte Carlo) como sean necesarios. Además entre cada dos medidas se espera también un número suficiente de pasos o instantes, puesto que si no, el sistema no habrá evolucionado suficiente entre ellas, de forma que el sistema está en estados muy similares y serían necesarias muchas medidas para mostrar un estado de forma significativa y obtener valores fiables de equilibrio. Se suele tomar un número igual al número de espines. Para mi sistema por tanto, cuando represente la evolución de alguna

propiedad en el tiempo, el algoritmo habrá actuado 400 veces entre dos medidas consecutivas de una propiedad.

Es evidente que una cuestión práctica relevante es el número de pasos de Monte Carlo necesarios para, partiendo de cualquier situación, alcanzar un estado de equilibrio. En la figura 2 se muestra el valor medio del espín frente al número de pasos de Monte Carlo. Se puede observar que al principio los valores fluctúan bastante, pero que al avanzar el número de iteraciones del programa, tienden a un valor estacionario que se mantiene (si no se cambian las condiciones de la simulación). Están representados 1000 pasos de Monte Carlo pero se puede apreciar como a partir de los 500 pasos ya es suficiente para tener unas fluctuaciones pequeñas frente al valor medio.

Para averiguar si el valor estacionario que se alcanza dejando iterar un número suficiente de veces el programa se corresponde con el equilibrio termodinámico, es decir, comprobar si el código empleado y su implementación son correctos, se han utilizado los modelos teóricos para calcular el valor de las propiedades de equilibrio para ciertos valores de T y H . Las propiedades que se han medido son los valores medios de: la energía, la capacidad calorífica (que en realidad es una medida de las fluctuaciones de la energía), la magnetización y sus fluctuaciones. Una buena aproximación la proporciona la teoría de campo medio que proporciona una expresión para medir estas propiedades en presencia de campo externo y que hemos desarrollado en la sección anterior.

En la figura 3 se comparan los valores de la simulación con los que predice este modelo para una de las propiedades, el valor medio de la energía. Allí se puede ver que el acuerdo mejora conforme se aumenta la temperatura y se disminuye el campo magnético, siendo en todo momento bastante satisfactorio.

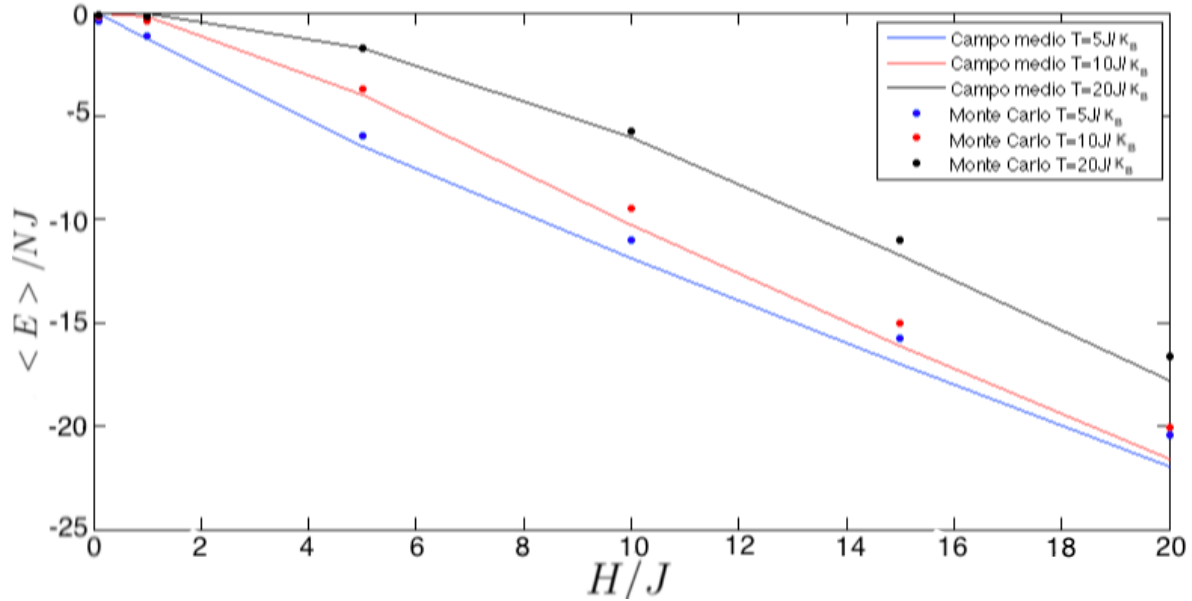


Figura 3: Valor medio de la energía por partícula para diferentes temperaturas en función del campo magnético externo, los puntos corresponden a la simulación y la línea continua a la aproximación de campo medio.

El caso bidimensional que estamos utilizando, tiene solución exacta conocida que fue obtenida por Onsager [1]. Utilizando una formulación matricial fue capaz de encontrar la solución exacta. El procedimiento es bastante más extenso y complejo que los anteriormente descritos en esta memoria y no tiene cabida en la extensión de este trabajo, pero da las expresiones para la energía y capacidad calorífica por espín cuando el campo externo es nulo. En la figura 3 se compara la expresión de Onsager de la capacidad calorífica (por considerar el comportamiento de otra de las propiedades) con los resultados de la simulación de Monte Carlo, también con $H = 0$.

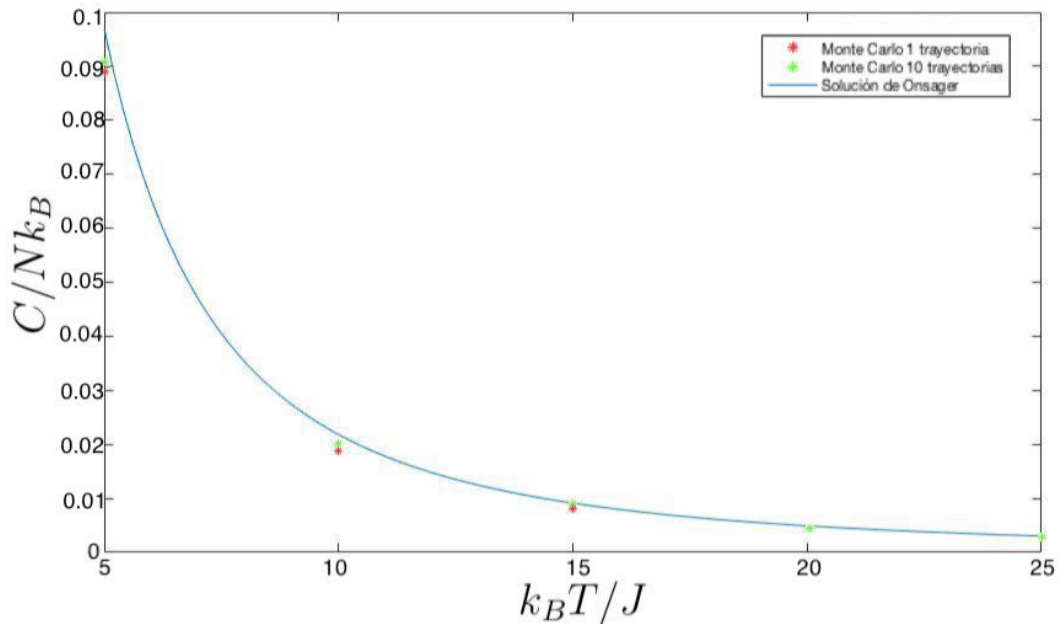


Figura 4: Calor específico por partícula en función de la temperatura para campo magnético nulo. La línea continua es la solución de Onsager y están representadas con cruces las soluciones que nos da la simulación de Monte Carlo.

Al igual que en los casos anteriores, en la figura se observa que los valores de la simulación se acercan más a los teóricos conforme aumenta la temperatura. En todo caso, los resultados pueden considerarse satisfactorios en el intervalo de temperatura analizado. En la gráfica se muestra también el efecto de aumentar el número de trayectorias sobre las que promediamos, otra herramienta que hemos empleado para mejorar los resultados de la simulación. Cada trayectoria en el código se diferencia de la anterior desde el principio, pues incluso la red de espines aleatoria inicial se ha tomado distinta. Así se tienen diferentes sistemas aleatorios que evolucionan hacia el equilibrio mediante el mismo algoritmo y dan, en cada instante de tiempo, unos valores de las propiedades medidas de forma que podemos promediar, además de sobre cada sistema, sobre las distintas trayectorias, aumentando así la estadística de las medidas.

Aunque en la figura 4 se muestre el efecto de promediar sobre 10 trayectorias, en general los resultados que se mostrarán en los apartados siguientes corresponden a 100 o incluso 1000, mejorando aun más la estadística de los resultados. Hay que señalar que ello no supone un aumento relevante del tiempo que tarda el código en compilar.

3.2. Teoremas de fluctuaciones del trabajo y la energía libre de Helmholtz.

3.2.1. Teoremas de Jarzynski y de Bochkov y Kuzovlev.

El objeto de este apartado es el análisis de los teoremas de fluctuación del trabajo en el modelo de Ising, utilizando para ello el método de simulación numérica desarrollado en la primera parte de esta memoria. Los teoremas de fluctuación del trabajo relacionan la diferencia de energía libre entre dos estados de equilibrio de un sistema con el valor medio de la exponencial del trabajo efectuado al pasar de una configuración a otra, mediante la variación de un parámetro que controla la energía del sistema [4].

Consideremos un sistema clásico finito en contacto con un foco térmico. Vamos a calcular el trabajo efectuado cuando se cambia algún parámetro del sistema, de acuerdo con un cierto protocolo. De acuerdo con el Segundo Principio (ecuación (3)), el cambio de energía libre de un sistema cerrado en un proceso cuasiestático se relaciona con el trabajo δW efectuado por el sistema mediante

$$dF = -SdT - \delta W. \quad (35)$$

En consecuencia, cuando el cambio del parámetro que produce el trabajo se produce de forma cuasiestática, y a temperatura constante, el trabajo total, W_T , cambiado de signo coincide con la diferencia de la energía libre de Helmholtz, ΔF , entre los estados inicial y final.

$$\Delta F = -W_T. \quad (36)$$

Sin embargo, si el cambio no se produce de forma cuasiestática sino con una velocidad de cambio finita, el trabajo va a depender de las condiciones microscópicas iniciales del sistema y el foco, y es mayor en valor absoluto que la diferencia de energía libre:

$$|\overline{W}| \geq \Delta F, \quad (37)$$

donde \overline{W} denota la media sobre un conjunto de procesos del trabajo realizado en cada uno de ellos, una vez el sistema alcanza el equilibrio con la temperatura del foco y los parámetros modificados. La diferencia entre $|\overline{W}|$ y ΔF es el trabajo disipado, W_{dis} , relacionado con el incremento de entropía que tienen lugar en todo proceso irreversible.

Supongamos un sistema inicialmente en equilibrio a la temperatura T , siendo $\mathcal{H}_0(\Gamma)$ su hamiltoniano. En $t = 0$, el sistema se somete a una perturbación dependiente del tiempo, $\phi(\Gamma, t)$ de forma que el hamiltoniano es $\mathcal{H}(\Gamma, t) = \mathcal{H}_0(\Gamma) + \phi(\Gamma, t)$, con $\phi(\Gamma, 0) = 0$. Durante el proceso el sistema permanece aislado, es decir, no realiza intercambio de calor con ningún otro sistema. Se admite que el mismo proceso de variación del hamiltoniano puede repetirse de forma idéntica muchas veces, partiendo siempre del mismo estado macroscópico de equilibrio, y que se mide el trabajo $w(t)$ realizado en cada proceso individual desde el inicio hasta un tiempo t . Empleando las propiedades de la ecuación de Liouville, Bochkov y Kuzovlev [8] obtuvieron la relación

$$\langle e^{-w(t)/k_B T} \rangle = 1, \quad (38)$$

para un $t > 0$ arbitrario. Los corchetes representan el valor medio sobre el conjunto de evoluciones del proceso, es decir, sobre las trayectorias en el espacio de las fases, y

$$w(t) = - \int_0^t d\tau \sum_i \vec{v}_i(\tau) \cdot \frac{\partial \phi[\Gamma(\tau), \tau]}{\partial \vec{r}_i(\tau)} \quad (39)$$

donde la suma se extiende a todas las partículas del sistema y $\Gamma(\tau)$ es el punto del espacio fásico en el instante τ obtenido de un valor inicial Γ como consecuencia de la evolución del sistema entre 0 y τ . De igual forma, $\vec{r}_i(\tau)$ y $\vec{v}_i(\tau)$ son la posición y velocidad de la partícula i en el instante τ , respectivamente. Nótese que solo la fuerza asociada a la perturbación, que es nula inicialmente, se considera en la evaluación de este trabajo. Vemos que el trabajo está definido con su signo habitual en mecánica y no como en la ecuación termodinámica (35). Veinte años más tarde, Jarzynski [4] obtuvo para el mismo proceso

$$\langle e^{-w'(t)/k_B T} \rangle = e^{-\Delta F(t)/k_B T}. \quad (40)$$

En esta ecuación vuelve a aparecer el valor medio sobre trayectorias y ΔF es la diferencia de energía libre entre los dos estados de equilibrio correspondientes a $\mathcal{H}(\Gamma, t)$ y $\mathcal{H}_0(\Gamma)$, respectivamente. El sistema está en equilibrio solo en el instante inicial. Por tanto, la relación de Jarzynski nos proporciona un método para calcular la diferencia entre valores de equilibrio de la energía libre, a partir de medidas de las fluctuaciones del trabajo w' a lo largo de trayectorias fuera del equilibrio. La cantidad w' se define como el trabajo efectuado durante cada repetición del proceso. A pesar de la diferencia entre las ecuaciones (38) y (40), ambos resultados son identidades matemáticas sacadas directamente de las ecuaciones de movimiento de Hamilton y de la forma de la distribución de equilibrio canónica. La explicación de la aparente contradicción está en las diferentes definiciones del trabajo a lo largo de cada trayectoria empleada. Mientras que para Bochkov y Kuzovlev el trabajo viene dado por la ecuación (39), para Jarzynski es

$$w'(t) = \int_0^t d\tau \phi_\tau[\Gamma(\tau), \tau], \quad (41)$$

$$\phi_\tau(\Gamma, \tau) = \left(\frac{\partial \phi(\Gamma, \tau)}{\partial \tau} \right)_\tau, \quad (42)$$

donde de nuevo se ha empleado el criterio mecánico para el signo del trabajo. Como hemos dicho, ambas relaciones para las fluctuaciones del trabajo, (38) y (40), se obtuvieron originalmente en el contexto de la dinámica hamiltoniana, aunque posteriormente se extendió su validez para dinámicas estocásticas Markovianas [6].

3.2.2. Aplicación al modelo de Ising.

Para aplicar los teoremas anteriores al caso de una red de espines, tenemos que trasladar las relaciones (39) y (41) al contexto apropiado. El parámetro que cambia con el tiempo determinando la evolución del sistema va a ser el campo magnético externo, de forma que el hamiltoniano del sistema será

$$\mathcal{H}(t) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J s_i s_j - H(t) \sum_{i=1}^N s_i. \quad (43)$$

Para adimensionalizar las magnitudes se toma $J = 1$ y todo lo que tenga unidades de energía se expresará dividido por J . Por sencillez, consideramos que el campo magnético varía de forma lineal en el tiempo de la forma

$$H(t) = a + bt \quad (44)$$

con $a = 5J$ y $b = 0,05J$ y, como siempre, el tiempo se expresa en pasos de Monte Carlo. Podemos identificar los términos en el hamiltoniano (43) con los utilizados anteriormente, de forma que:

$$\mathcal{H}_0(\Gamma) \equiv -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J s_i s_j \quad (45)$$

y

$$\phi(\Gamma, \tau) \equiv -H(t) \sum_{i=1}^N s_i. \quad (46)$$

De esta forma, podemos adoptar las expresiones de los trabajos. Para el trabajo de Jarzynski (ecuación (41)) se tiene que:

$$w'(t) = \phi(\Gamma(t), t) - \phi(\Gamma(0), 0) = -H(t) \sum_{i=1}^N s_i(t) + H(0) \sum_{i=1}^N s_i(0). \quad (47)$$

Por otra parte, el trabajo considerado por Bochkov y Kuzovlev que se sigue, a partir de la ecuación (39), tiene la forma

$$w(t) = \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N \frac{\partial s_i(\tau)}{\partial \tau} H(t) \sum_{j=1}^N \frac{\partial s_j(\tau)}{\partial s_i(\tau)}. \quad (48)$$

Trivialmente, el último término del integrando es solo distinto de cero cuando $s_j(\tau) = s_i(\tau)$, es decir, se trata de una delta de Kronecker, δ_{ij} . Entonces representando $\partial s_i(\tau)/\partial \tau$ por $\dot{s}_i(\tau)$ resulta

$$w(t) = \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N \dot{s}_i(\tau) H(t). \quad (49)$$

Para transformar esta expresión y hacerla más manejable podemos emplear la relación

$$\int_0^t d\tau f(\tau) \dot{v}(\tau) = f(\tau)v(\tau)|_0^t - \int_0^t d\tau \dot{f}(\tau)v(\tau) \quad (50)$$

de manera que la ecuación (48) queda

$$w(t) = \sum_{i=1}^N s_i(\tau) H(\tau) \Big|_0^t - \sum_{i=1}^N \int_0^t d\tau s_i(\tau) \dot{H}. \quad (51)$$

donde $\dot{H} = b$ en este caso. Vemos que el primer término de la ecuación se corresponde con el trabajo de Jarzynski. Si bien no podemos realizar la integral del segundo término, se tiene que para un tiempo suficientemente pequeño, $t \ll 1$, lo podemos aproximar por el área debajo de la curva $\dot{H} s_i(t)$

$$w(t) \approx -w'(t) - \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{b}{2} [s_i(t) + s_i(0)] \right\}. \quad (52)$$

3.2.3. Resultados de la simulación.

Una vez identificadas las definiciones de los trabajos utilizadas por Bochkov y Kuzovlev y Jarzynski para el caso particular del modelo de Ising, podemos introducir dichas fórmulas en el código numérico previamente desarrollado para obtener los valores del trabajo realizado hasta cada instante de tiempo. Dada la forma de la definición del trabajo de Jarzynski, esta puede aplicarse directamente para obtener $w'(t)$ pero este no es el caso del trabajo de Bochkov y Kuzovlev donde hemos de tener cuidado y calcular el segundo término de la ecuación (51) en cada paso de Monte Carlo para que se cumpla la condición $t \ll 1$.

De esta forma y calculando el promedio sobre trayectorias de las exponenciales de los trabajos, se han obtenido los resultados que se muestran en la figura 5. Se observa como se cumple la ecuación (38) en todo momento pues el valor medio de la exponencial del trabajo de Bockkov y Kuzovlev multiplicado por β y cambiado de signo vale siempre la unidad, dentro de la incertidumbre estadística de los resultados. Para ver si los valores medios de la exponencial del trabajo de Jarzynski calculados son correctos, en el sentido de la consistencia con la predicción teórica, calculamos ΔF a partir de la ecuación (40) y la comparamos con la diferencia de energía libre de Helmholtz obtenida mediante mecánica

estadística de equilibrio y dada por la ecuación (22). Las soluciones para la magnetización que debemos introducir en (22) vendrán dadas por la ecuación de Curie-Weiss (24), dado que estamos a temperaturas suficientemente altas para las que la aproximación de campo medio lleva a resultados muy próximos a los exactos.

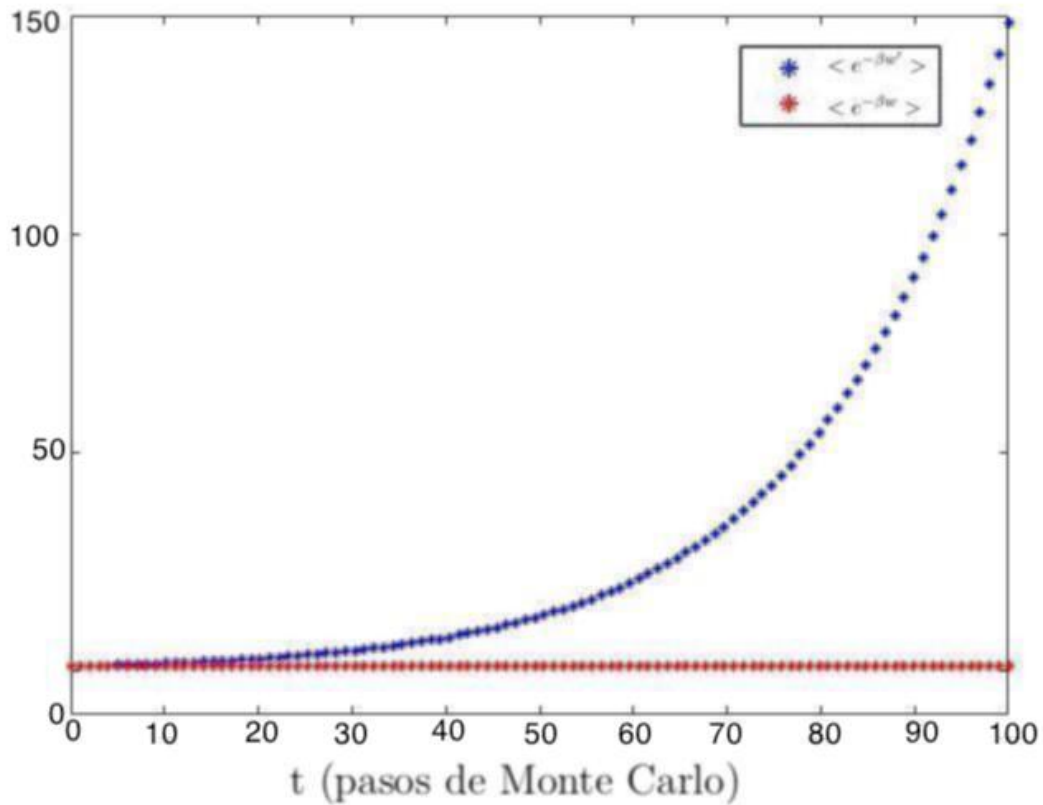


Figura 5: Evolución temporal obtenida mediante el algoritmo de Monte Carlo para los valores medios de las exponenciales del trabajo de Jarzynski, ecuación (46), y del de Bochkov y Kuzovlev, ecuación (51), para la red de Ising bidimensional. Se ha considerado una red de $N=400$ con una temperatura $T = 1J/k_B$ y un campo magnético que crece linealmente en el tiempo.

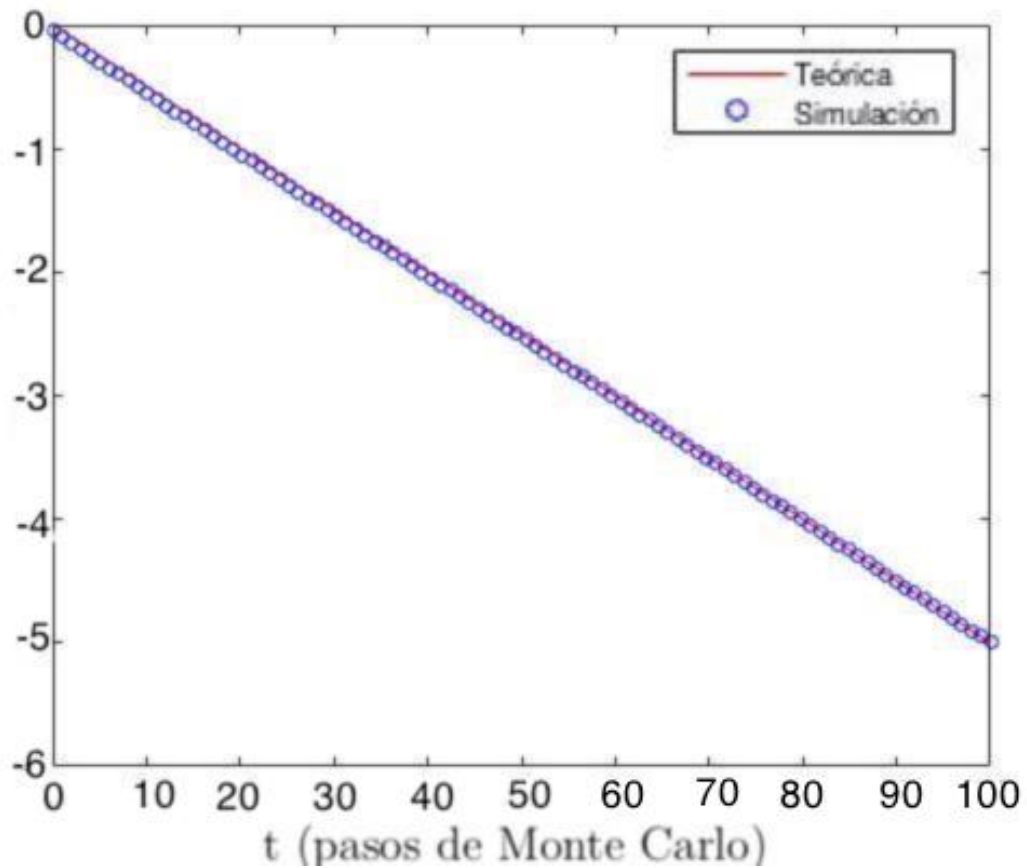


Figura 6: Evolución temporal de la diferencia de energía libre de Helmholtz para el valor dependiente del tiempo del campo externo aplicado, $\phi(t) = a + bt$. La línea continua muestra la solución teórica obtenida mediante teoría de equilibrio, mientras que los círculos corresponden los valores de la simulación obtenidos a partir del teorema de Jarzynski. Las condiciones son las mismas que en la figura 5.

Se ve que los valores de la energía libre que nos da la simulación utilizando el teorema de fluctuaciones del trabajo o de Jarzynski coinciden perfectamente con los que predice la teoría puesto que ambas gráficas se superponen.

Es interesante estudiar también las distribuciones de probabilidad de los trabajos w y w' , es decir, las frecuencias relativas con las que se obtienen sus valores, a lo largo de las

distintas trayectorias. Más concretamente, se define la densidad de probabilidad $p(w, t)$ de tener un valor dado del trabajo (Bochkov y Kuzovlev) a lo largo de un protocolo dado de variación del campo externo como

$$\langle e^{-w(t)/k_B T} \rangle = \int dw p(w, t) e^{-w/k_B T} \quad (53)$$

y análogamente para cualquier otra función de $w(t)$. Naturalmente la distribución de probabilidad del trabajo definido por Jarzynski, w' , se define de forma similar, o sea substituyendo en la ecuación (53) w por w' .

Para ello, en nuestro código, promediando sobre los valores del trabajo que obtenemos en las 1000 trayectorias con las que estamos trabajando, para cada instante de tiempo calculamos el valor medio del trabajo así como la varianza para acumular los valores de w' y w que vamos obteniendo en intervalos a derecha e izquierda del valor medio y tener una idea de la forma que tendría la distribución de probabilidad para cada instante de tiempo.

Estudiamos las distribuciones instantáneas del trabajo de Jarzynski para diferentes instantes de tiempo para dos temperaturas, $T_1 = 1J/k_B$ y $T_2 = 3J/k_B$, obteniendo las gráficas 7 y 10. Se observa que el valor medio de las distribuciones se desplaza hacia la izquierda conforme aumenta el campo externo aplicado con el tiempo, y que las distribuciones se vuelven menos agudas en ambos casos aunque de una forma mucho más estable en el caso de la primera temperatura al estar más alejada de la del punto crítico. A $T = T_2$ se tienen distribuciones con mayor desviación y con esta variando de una forma menos progresiva.

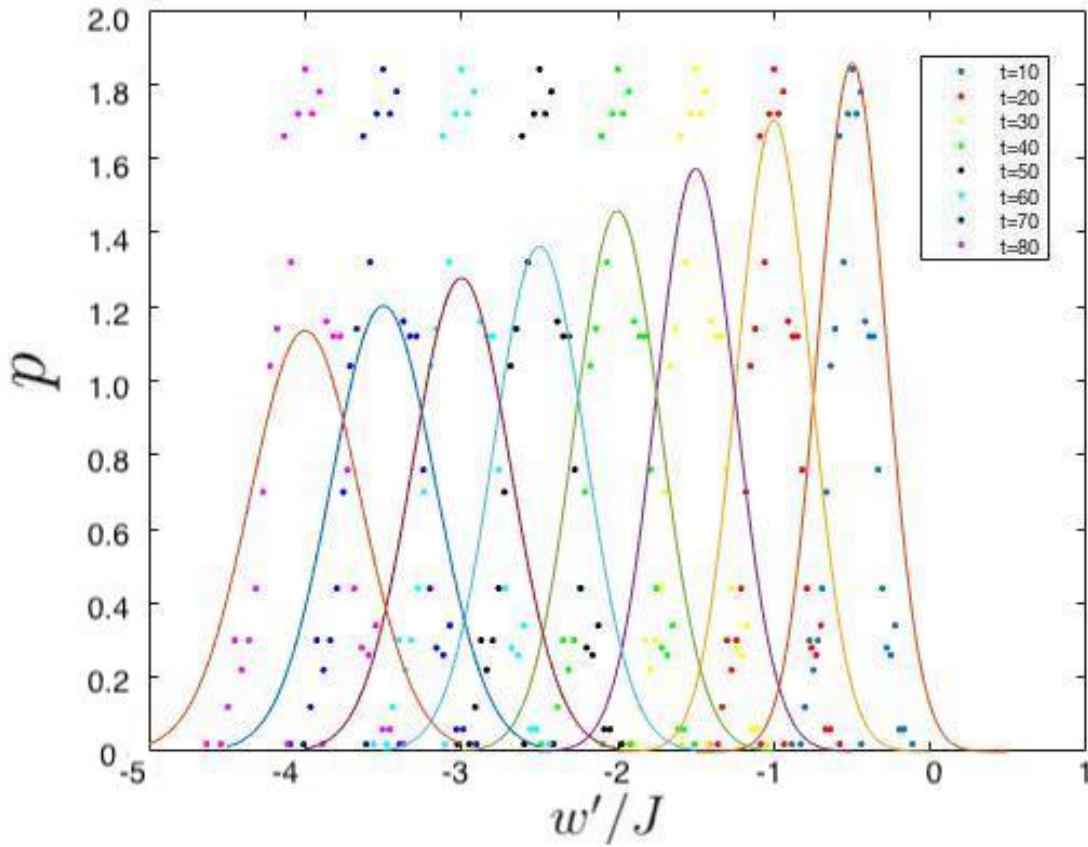


Figura 7: Distribución del trabajo de Jarzynski para el mismo sistema considerado anteriormente con $T = T_1$ y campo magnético aumentando linealmente. Los diferentes colores corresponden a diferentes instantes de tiempo como se indica en la leyenda. Se representan con puntos los valores obtenidos de la simulación con Monte Carlo y con línea continua distribuciones gaussianas con la misma media y desviación que las de la simulación. Como se observa, conforme se incrementa el tiempo la curva se desplaza hacia la izquierda y aumenta la anchura de las distribuciones.

Las gráficas presentan saltos en los valores del trabajo independientemente de los intervalos que cojamos puesto que no todos los valores de la energía están permitidos, dado que cuando se invierte un espín la energía cambia en $4J$. Consecuentemente tampoco son posibles todos los valores del trabajo. En la figura 8 se ha representado la distribución de energía por espín en el instante inicial con el fin de observar dichos saltos.

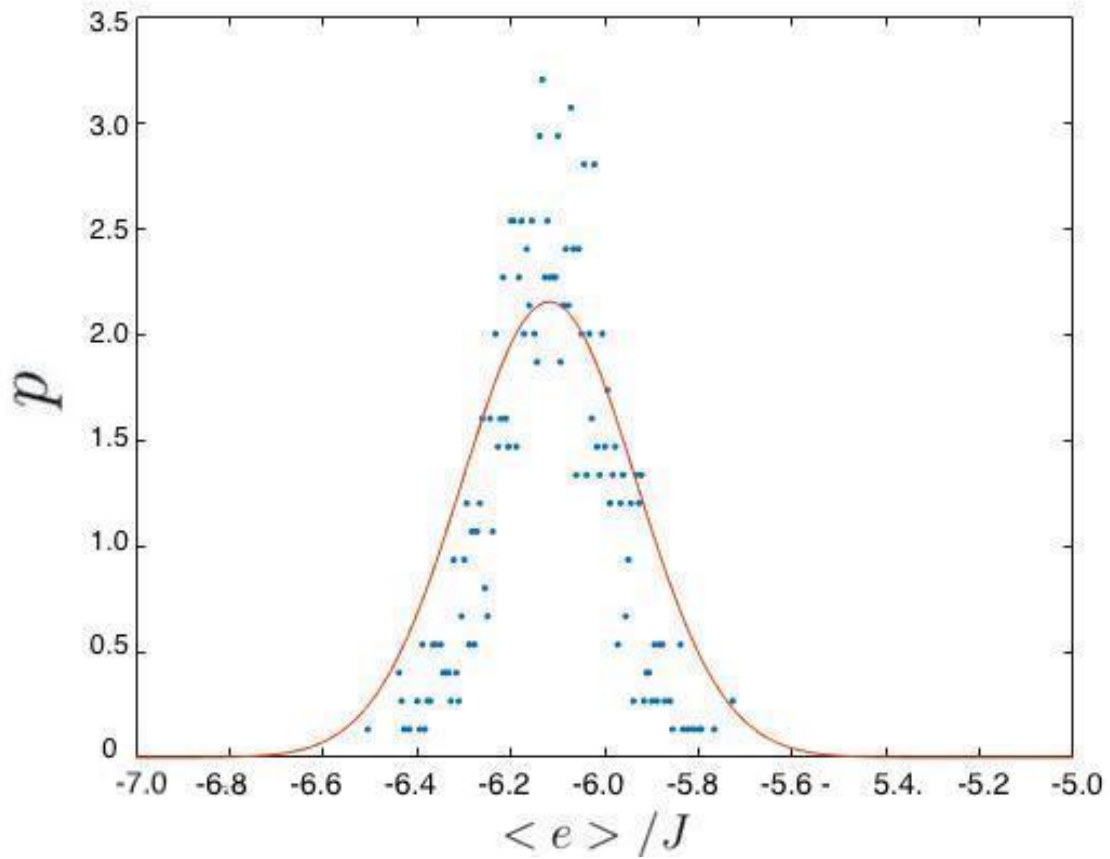


Figura 8: Distribución de la energía por espín en el instante inicial para el mismo sistema considerado anteriormente con $T = T_2$. Se observa como la gráfica da saltos en energía con valor $4J$, consistente por la definición del modelo. Se representa también la gaussiana de valor medio y varianza iguales a los de la distribución (línea continua).

Para observar si existe un comportamiento universal, se representan también en las figuras 9 y 11 las distribuciones escaladas con su valor medio y desviación estándar. Como se puede apreciar, no se observa ninguna ley de escala, volviendo a ser peor el ajuste para la temperatura más alta.

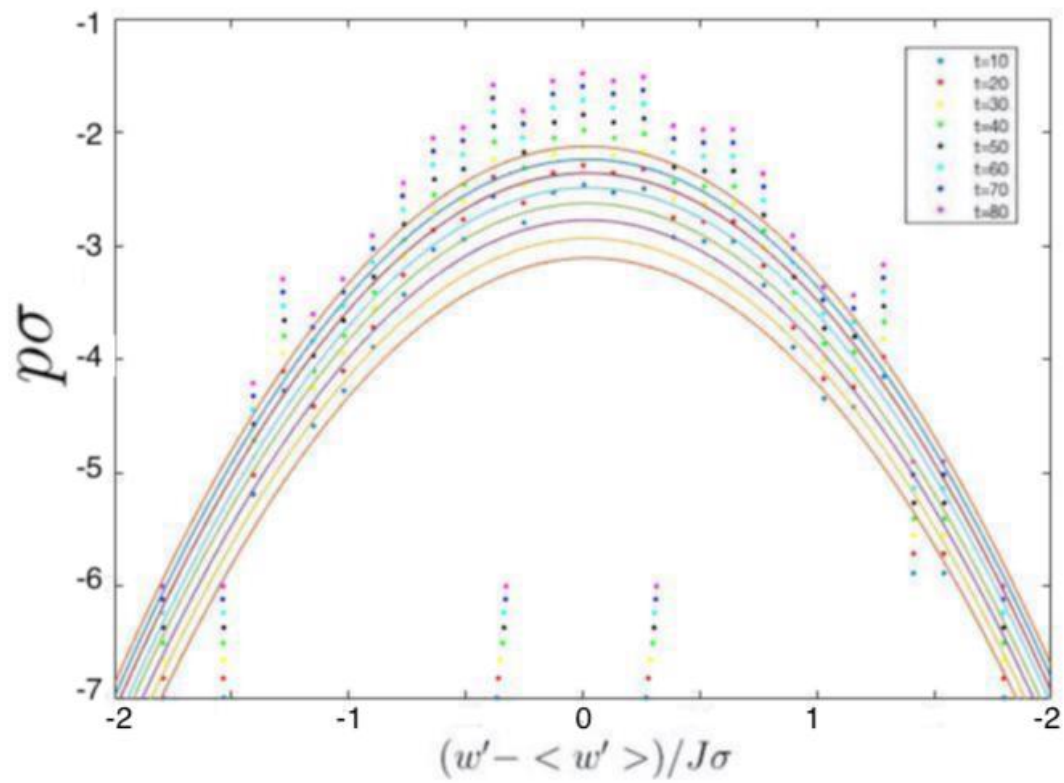


Figura 9: Se representa lo mismo que en la figura 7 pero ahora cada una de las distribuciones está escalada con su desviación estándar y desplazada su valor medio. Además se ha empleado una representación logarítmica.

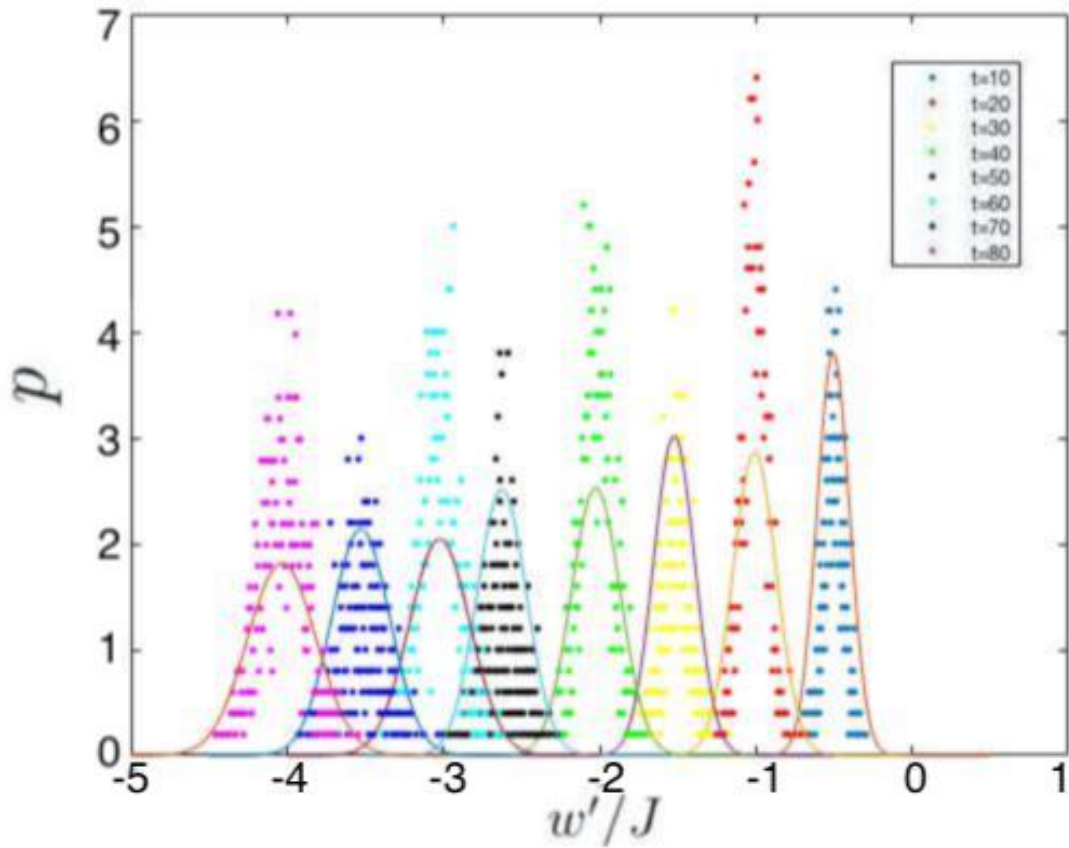


Figura 10: Distribución del trabajo de Jarzynski para el mismo sistema considerado anteriormente pero con $T = T_2$. De nuevo se representan los valores que nos da la simulación con el algoritmo de Monte Carlo junto con las gaussianas correspondientes a cada distribución. Como se observa, conforme aumenta el tiempo, la curva se desplaza de nuevo hacia la izquierda aunque en esta ocasión se observa una mayor dispersión y el aumento de la desviación no es tan marcado como en el caso anterior, lo que podemos achacar al hecho de que estamos ante una temperatura relativamente cercana a la crítica donde ocurren fenómenos que no estamos considerando en el trabajo, como la divergencia de la susceptibilidad magnética.

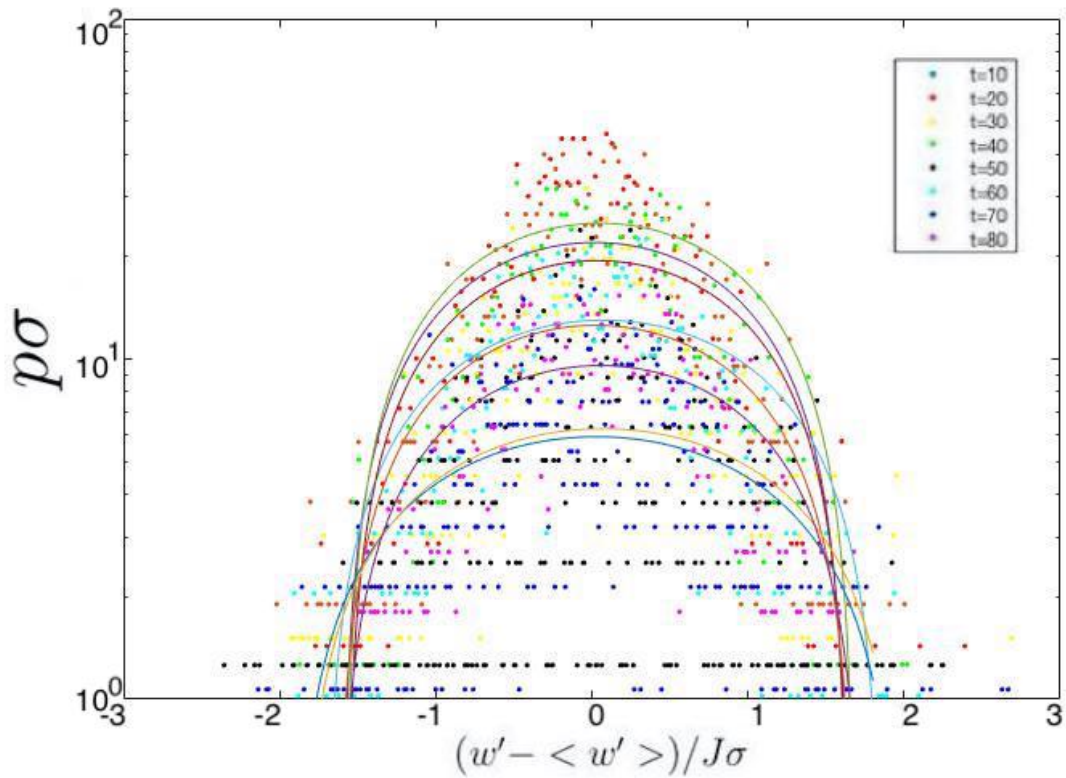


Figura 11: Se representa lo mismo que en la figura 10 pero ahora cada una de las distribuciones está escalada con su desviación estándar y desplazada su valor medio. Se utiliza la representación logarítmica.

Para el trabajo de Bochkov y Kuzovlev hacemos exactamente lo mismo obteniendo una distribución que no varía en el tiempo lo que es consistente con el hecho de que el valor medio de la exponencial del trabajo cambiado de signo y dividido por $k_B T$ valga siempre la unidad. En la figura 12 se representan las distribuciones correspondientes a dos instantes de tiempo, como vemos prácticamente se superponen.

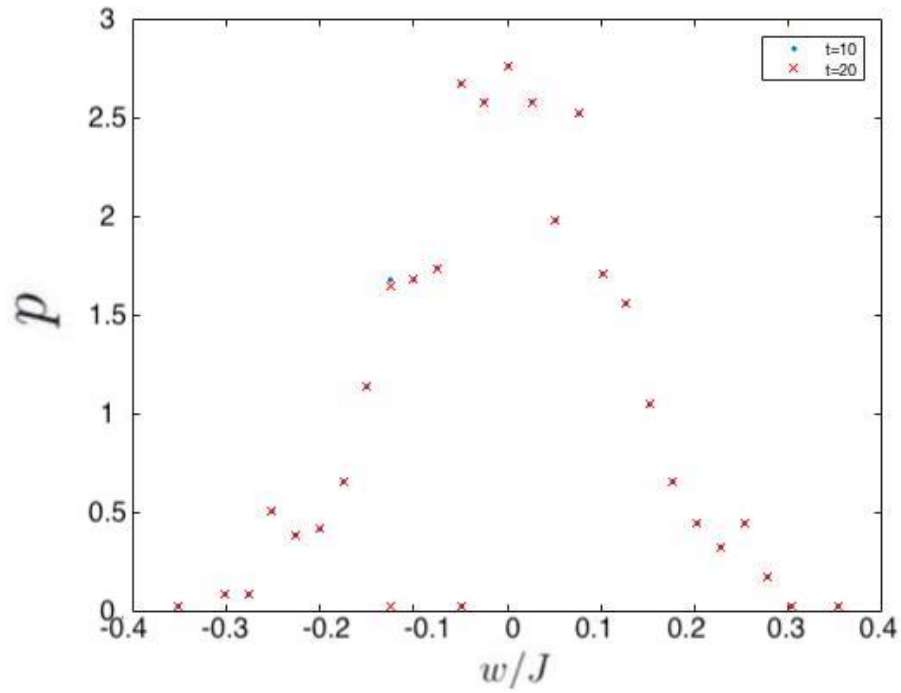


Figura 12: Se representa la distribución de probabilidad instantánea para $t=10$ y $t=20$ para el trabajo de Bochkov y Kuzovlev. Esta no cambia con el tiempo.

Dados los resultados obtenidos para el trabajo de Bochkov y Kuzovlev, carece de interés representar las distribuciones para otra temperatura o buscar una ley de escala.

4. Conclusiones.

A continuación resumimos los principales resultados y conclusiones alcanzados en el desarrollo del presente trabajo, en relación con los objetivos que nos habíamos propuesto y que están enumerados al principio de la memoria.

1. Se ha realizado una revisión del modelo de Ising en una y dos dimensiones, incidiendo particularmente en aquellos aspectos que están relacionados con los teoremas de fluctuación del trabajo.
2. Se ha elaborado un algoritmo de simulación de Monte Carlo para dicho modelo, y los resultados obtenidos con el mismo se han comparado con los resultados teóricos conocidos obteniéndose un buen acuerdo. Esto valida el algoritmo.
3. Utilizando el algoritmo anterior, se han investigado numéricamente los teoremas de fluctuación del trabajo de Jarzynski y de Bochkov y Kuzovlev.
4. Un primer objetivo de este análisis era investigar la accesibilidad de los resultados enunciados por los teoremas, es decir, si era posible realizar medidas basadas en los teoremas que resultasen suficientemente precisas dentro de márgenes de tiempo de simulación accesibles. Nuestros resultados muestran que es posible realizar verificaciones cuantitativas de los teoremas mediante simulaciones pero que, por otro lado, el número de trayectorias necesarias, es prácticamente inviable en experimentos realizados en el laboratorio. En consecuencia, la utilización en particular de la relación de Jarzynski para medir la variación de la energía libre no parece tener ninguna ventaja sobre el procedimiento clásico estándar de medir el trabajo cuasiestático en un proceso isoterma.
5. También hemos medido en las simulaciones las distribuciones de probabilidad de los trabajos de Jarzynski y de Bochkov y Kuzovlev a lo largo de las distintas trayectorias. No hemos sido capaces de encontrar ningún comportamiento de tipo universal o ley de escala y ello a pesar de la sencillez del protocolo lineal utilizado para variar

el potencial externo. Ello nos hace pensar que será difícil que se pueda obtener algún resultado teórico para las distribuciones de probabilidad anteriores que sea aplicable con un cierto rango de generalidad.

6. A lo largo de todo nuestro estudio, nos hemos mantenido en estados del sistema alejados de la región crítica. Creemos que sería interesante investigar en un futuro los teoremas de fluctuación del trabajo cuando el sistema se aproxima a su punto de Curie.

5. Bibliografía.

- [1] Kerson Huang, *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons, Inc., Cambridge, Massachusetts, 1963.
- [2] José Javier Brey Abalo y Juan de la Rubia Pacheco, *Introducción a la mecánica estadística*. Ediciones del Castillo, Madrid, 1978.
- [3] R. K. Pathria y Paul D. Beale, *Statistical Mechanics*. Elsevier, Burlington, USA, 1998.
- [4] C Jarzynski *Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences*. *Phys. Rev. Lett* **78** 2690 (1997).
- [5] C Jarzynski *Equilibrium free-energy differences from non-equilibrium measurements. A master equation approach*. *Phys. Rev. E* **56** 5018, 1997.
- [6] J. J. Brey, M.J. Ruíz Montero y Á. Domínguez, *Work fluctuation theorems and free energy from kinetic theory*. *J. Stat. Mech.* 013207 (2018).
- [7] Ernest Ising, *Contribution to the Theory of Ferromagnetism.*, the Hamburg Dissertation, Alemania, 1924.
- [8] G N Bochkov y Yu E Kuzovlev *General theory of thermal fluctuations in nonlinear systems*. *Sov. Phys. JETP* **45** 125 (1997)
- [9] G N Bochkov y Yu E Kuzovlev *Fluctuation-dissipation relations for nonequilibrium processes in open systems*. *JEPP* **49** 543. (1979)
- [10] G N Bochkov y Yu E Kuzovlev *Nonlinear fluctuation-dissipation relations and stochastic models in nonequilibrium thermodynamics: I. Generalized fluctuation-dissipation theorem*. *Physica A* **106** 443 (1981)
- [11] G N Bochkov y Yu E Kuzovlev *Nonlinear fluctuation-dissipation relations and stochastic models in nonequilibrium thermodynamics: II. Kinetic potential and variational principles for nonlinear irreversible processes*. *Physica A* **106** 480. (1981)

- [12] N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, 1992.