Evans-Searles fluktuációs tétel

Osváth Szabolcs

Semmelweis Egyetem

Kis rendszerek fluktuálnak

N darab ideális gáz atom

az atomok mozgási energiája Maxwell-Boltzmann eloszlást követ.

$$< E_{össz} > = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\mathrm{Var}(E_{össz}) = \frac{3}{2} N (k_B T)^2$$

$$\mathrm{Szórás}(E_{össz}) = \sqrt{\frac{3}{2}} N (k_B T)$$

a fluktuáció $\sqrt{N}$ nagyságrendű

Evans-Searles fluktuációs tétel

Denis J Evans, Ezechiel DG Cohen, Gary P Morriss (1993)
Denis J Evans, Debra J Searles (1994)

$$\frac{\mathrm{P}(\bar{\Omega}_t = \mathrm{A})}{\mathrm{P}(\bar{\Omega}_t = \text{-}\mathrm{A})} = e^{At}$$

ahol $\bar{\Omega}_t$ az entrópiatermelés t időre vett időátlaga

Evans és Searles (2002) Advances in Physics, 51: 1529

Fluktuációs tétel kiinduló feltevései

- az állapotok kezdeti eloszlása szimmetrikus az idő irányának megfordítására
- reverzíbilis mikroszkópikus dinamika
- ergodikusan konzisztens
- nem-egyensúlyi kiinduló állapot
- determinisztikus rendszer
- kaotikus hipotézis (az ergodikus hipotézis általánosítása nem-egyensúlyi állapotokra)

Evans-Searles fluktuációs tétel alkalmazása

- dinamikus egyensúlyban lévő rendszerekben megmondja a második főtétel sérülésének gyakoriságát

- nem disszipatív rendszerekben leírja a rendszer szabad relaxációját az egyensúly felé

Evans-Searles fluktuációs tétel levezetése

- determinisztikus

- stochasztikus

Evans-Searles fluktuációs tétel különböző alakjai

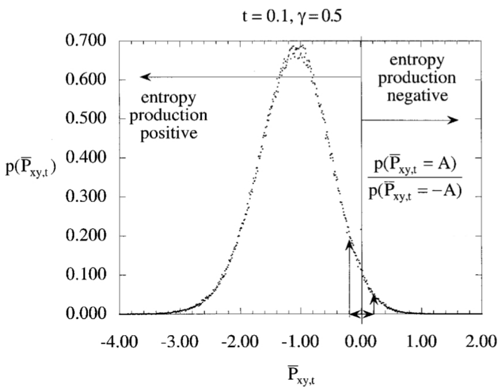
Evans és Searles (2002) Advances in Physics, 51: 1529

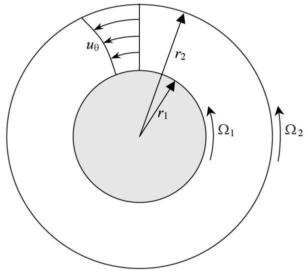
Isokinetic dynamics	$\ln \frac{p(\bar{J}_t = A)}{p(\bar{J}_t = -A)} = -AtF_e\beta V$
Isothermal-isobaric[c]	$\ln \frac{p(\overline{JV}_t = A)}{p(\overline{JV}_t = -A)} = -AtF_e\beta$
Isoenergetic	$\ln \frac{p(\bar{J}_t = A)}{p(\bar{J}_t = -A)} = -AtF_e\beta V$
	or $\ln \frac{p(\bar{\Lambda}_t = A)}{p(\bar{\Lambda}_t = -A)} = -At$
Isoenergetic boundary driven flow	$\ln \frac{p(\bar{\Lambda}_t = A)}{p(\bar{\Lambda}_t = -A)} = -At$
Nosé-Hoover (canonical) dynamics	$\ln \frac{p(\bar{J}_t = A)}{p(\bar{J}_t = -A)} = -AtF_e\beta V$
Wall ergostatted field driven flow[c]	$\ln \frac{p(\overline{J\beta_{\mathrm{wall}}}_t = A)}{p(\overline{J\beta_{\mathrm{wall}}}_t = -A)} = -AtF_e V$ or $\ln \frac{p(\bar{\Lambda}_t = A)}{p(\bar{\Lambda}_t = -A)} = -At$
Wall thermostatted field driven flow[c]	$\ln \frac{p(\bar{J}_t = A)}{p(\bar{J}_t - A)} = -AtF_e\beta V - \ln(\langle \exp[\bar{\Lambda}_t t(1 - \beta_{\mathrm{system}}/\beta_{\mathrm{wall}})]\rangle_{\bar{J}_t = A})$
Relaxation of a system with a non-homogeneous density profile imposed using a potential $\Phi_g(\mathbf{q})$; initial canonical distribution	$\ln \frac{p\left(\int_0^t \mathrm{d}s \Phi_g(s) = A\right)}{p\left(\int_0^t \mathrm{d}s \Phi_g(s) = -A\right)} = -A\beta$
Adiabatic response to a colour field	$\ln \frac{p(\bar{J}_t = A)}{p(\bar{J}_t = -A)} = -AtF_e\beta V$
Isoenergetic dynamics with a stochastic force[d]	$\ln \frac{p(\bar{J}_t = A)}{p(\bar{J}_t = -A)} = -AtF_e\beta V$ or $\ln \frac{p(\bar{\Lambda}_t = A)}{p(\bar{\Lambda}_t = -A)} = -At$
Steady state isoenergetic dynamics:[e] $\overline{\beta J}_t = \frac{1}{t}\int_{t_0}^{t_0+t} \beta(s)J(s)\,\mathrm{d}s$ where $t_0 \gg \tau_M$	$\ln \frac{p(\overline{J\beta}_t = A)}{p(\overline{J\beta}_t = -A)} = -AtF_e V - \ln\left(\left\langle \exp\left[F_e V\left(\int_0^{t_0} J(s)\beta(s)\,\mathrm{d}s + \int_{t_0+t}^{2t_0+t} J(s)\beta(s)\,\mathrm{d}s\right)\right]\right\rangle_{\overline{J\beta}_t = A}\right)$

Evans-Searles fluktuációs tétel jelentősége

- a második főtétel kiterjesztése
- analitikus kifejezést ad a jelenségek valószínűségére
- érvényes az egyensúlytól távoli (nemlineáris) tartományban
- érvényes kicsi rendszerekre (nincs termodinamikai limit)
- nagyon általános, sokféle rendszerre és disszipációra kidolgozott változata létezik
- a nano-rendszerek nem a makroszkopikus megfelelőjüknek a lekicsinyített változatai, alapvetően másképp viselkednek

FT szemléltetése – Couette áramlás





Nem-egyensúlyi rendszerek

Ha $\rho(q, p)$ a rendszer valószínűség sűrűség függvénye a fázistérben

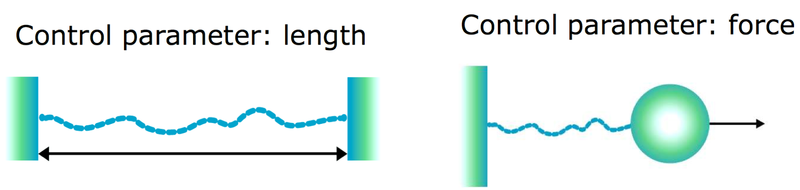
termodinamikai egyensúlyban: $\frac{\partial \rho(q,p,t)}{\partial t} = 0$

nem-egyensúlyi rendszerre: $\frac{\partial \rho(q,p,t)}{\partial t} \neq 0$

- ha energiacsere zajlik, a rendszer nincs egyensúlyban
- az élő rendszerek nincsenek egyensúlyban
- a klasszikus termodinamika nem alkalmazható a nemegyensúlyi rendszerekre

A kis rendszer állapota

a kontroll paraméter megadja a rendszer állapotát



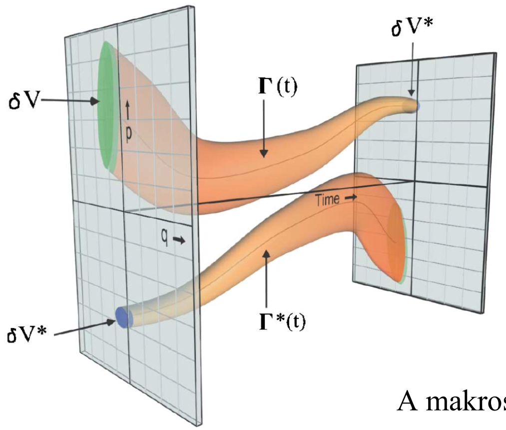
A rendszer fejlődése a fázistérben

Ha a lényegtelen koordináták szerint átlagolunk, akkor

- Liouville tétele nem érvényes (nem a hamiltoni egyenletek írják le a rendszer időbeli fejlődését) azaz a fázistérfogat divergenciája nem nulla

- a rendszert leíró valószínűség sűrűség függvény nem egyenletes eloszlású

A rendszer fejlődése a fázistérben



A makroszkopikus reverzibilitás feltétele:

$$f(\Gamma_0,0)\cdot dV(\Gamma_0)=f(\Gamma_t,0)\cdot dV(\Gamma_t^*)$$

Sevick és mtsi. (2007) arxiv.org/pdf/0709.3888

Makroszkopikus reverzibilitás

A makroszkopikus reverzibilitás feltétele:

$$f(\Gamma_0,0)\cdot dV(\Gamma_0)=f(\Gamma_t,0)\cdot dV(\Gamma_t^*)$$

tudjuk, hogy:

$$dV(\Gamma_t^*)=dV(\Gamma_t)=dV(\Gamma_0)\cdot\exp(\int \Lambda(\Gamma_s))\cdot ds$$

$$\Lambda(\Gamma_s,s)=(\frac{\partial}{\partial q}\cdot\dot{q}+\frac{\partial}{\partial p}\cdot\dot{p})$$

Disszipációs függvény

Vagyis a makroszkopikus reverzibilitás feltétele:

$$\ln[\frac{f(\Gamma_0,0)}{f(\Gamma_t^*,0)}]-\int \Lambda(\Gamma_s,s)\cdot ds=0$$

A makroszkopikus reverzibilitástól való eltérés a disszipációs függvénnyel számszerüsíthető:

$$\Omega_t(\Gamma_0)=\ln[\frac{f(\Gamma_0,0)}{f(\Gamma_t^*,0)}]-\int \Lambda(\Gamma_s,s)\cdot ds$$

Evans-Searles fluktuációs tétel

Denis J Evans, Ezechiel DG Cohen, Gary P Morriss (1993)
Denis J Evans, Debra J Searles (1994)

$$\frac{P(\bar{\Omega}_t=A)}{P(\bar{\Omega}_t=-A)}=e^{At}$$

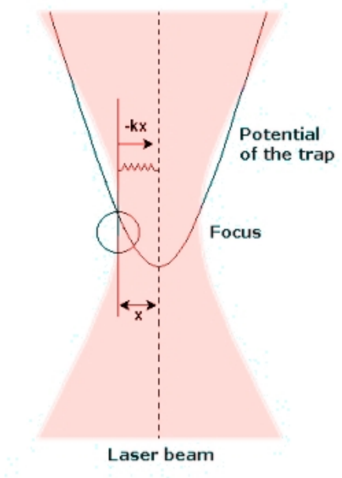
ahol $\bar{\Omega}_t$ az entrópiatermelés t időre vett időátlaga

Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése

$$\frac{P(\bar{\Sigma}_t = A)}{P(\bar{\Sigma}_t = -A)} = e^{At}$$

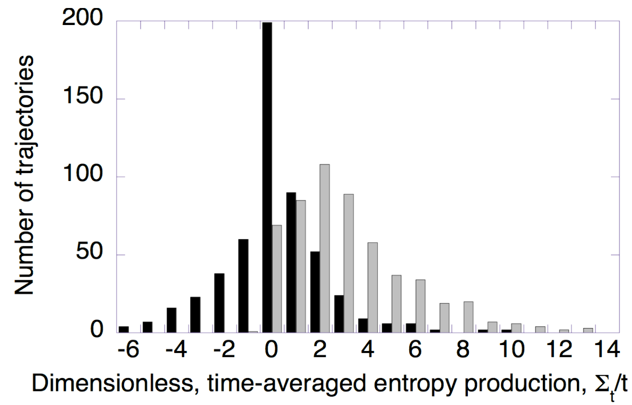
$$\bar{\Sigma}_t = (k_B T)^{-1} \cdot \int v_{opt} \cdot F_{opt}(x) \cdot dx$$

$$\frac{P(\bar{\Sigma}_t < 0)}{P(\bar{\Sigma}_t > 0)} = \langle e^{-\bar{\Sigma}_t} \rangle_{\bar{\Sigma}_t > 0}$$



Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése

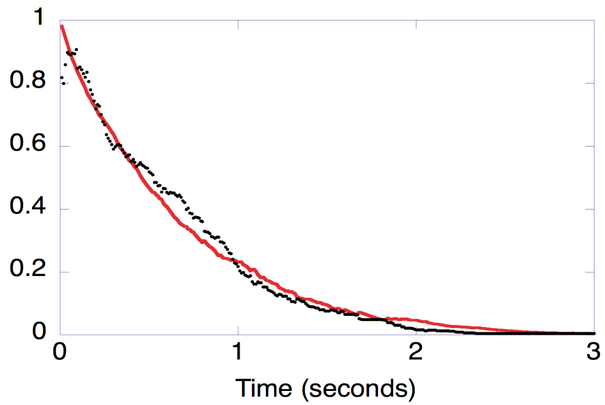


fekete:
10 ms idő alatt

szürke:
2 s idő alatt

Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

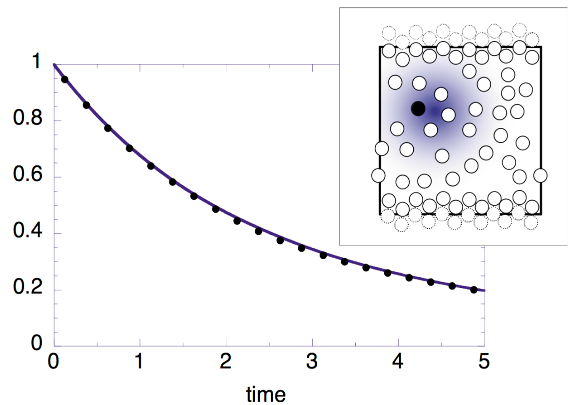
Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése



$$\frac{Pr(\Sigma_t < 0)}{Pr(\Sigma_t > 0)} = \langle \exp(-\Sigma_t) \rangle_{\Sigma_t > 0}$$

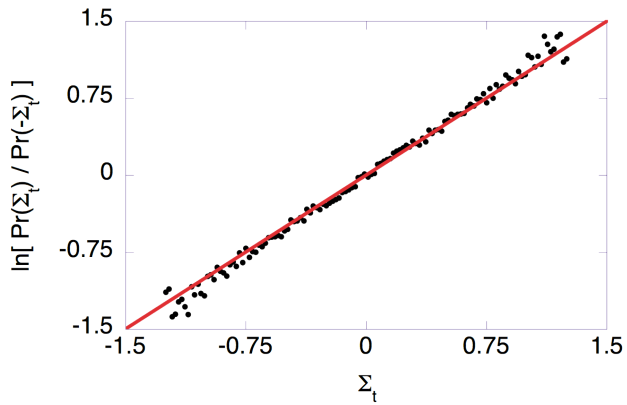
Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése



Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése

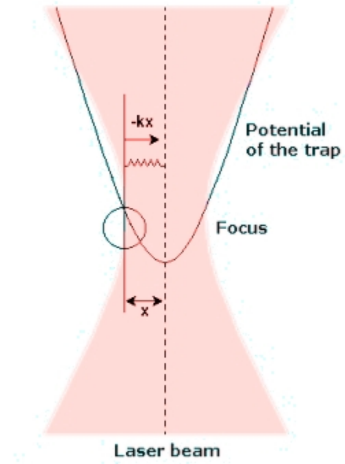


Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

Evans-Searles fluktuációs tétel (DFT): a 2. főtétel sértése

$$\Omega_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t) = \ln\left[\frac{P(\{\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t\})}{P(\{\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_0\})}\right]$$

$$\Omega_t = \frac{1}{2k_BT}(k_0 - k_1)(\mathbf{r}_t^2 - \mathbf{r}_0^2)$$

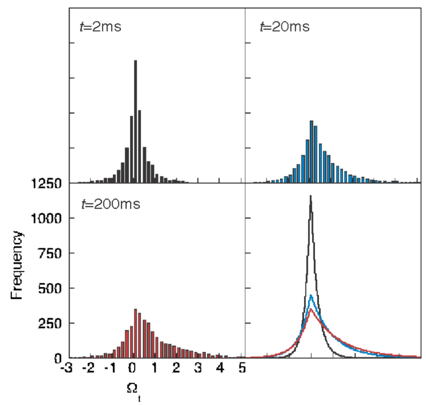


Carberry D.M. és mtsi. (2004) Phys. Rev. Lett. 92: 140601

Evans-Searles fluktuációs tétel (DFT): a 2. főtétel sértése

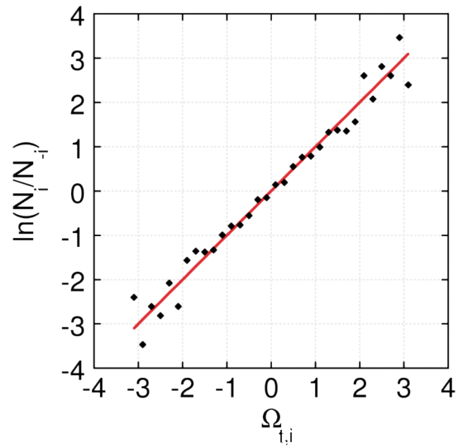
$$\Omega_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t) = \ln\left[\frac{P(\{\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t\})}{P(\{\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_0\})}\right]$$

$$\Omega_t = \frac{1}{2k_BT}(k_0 - k_1)(\mathbf{r}_t^2 - \mathbf{r}_0^2)$$



Carberry D.M. és mtsi. (2004) Phys. Rev. Lett. 92: 140601

Evans-Searles fluktuációs tétel (DFT): a 2. főtétel sértése



Carberry D.M. és mtsi. (2004) Phys. Rev. Lett. 92: 140601

A második főtétel egyenlőtlenség

$$\left\langle \overline{\Omega}_t \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(A p(\overline{\Omega}_t = A) \right) dA$$

$$= \int_{0}^{\infty} \left(A p(\overline{\Omega}_t = A) - A p(\overline{\Omega}_t = -A) \right) dA$$

$$= \int_{0}^{\infty} \left(A p(\overline{\Omega}_t = A)(1 - e^{-At}) \right) dA$$

$$= \left\langle \overline{\Omega}_t (1 - e^{-\overline{\Omega}_t t}) \right\rangle_{\overline{\Omega}_t > 0} \geq 0, \quad \forall\, t > 0$$

Nonequilibrium Partition Identity

$$\left\langle \exp(-\overline{\Omega}_t t) \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dA\, p(\overline{\Omega}_t = A) \exp(-At)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dA\, p(\overline{\Omega}_t = -A)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dA\, p(\overline{\Omega}_t = A) = 1$$