Evans-Searles fluktuációs tétel

Osváth Szabolcs

Semmelweis Egyetem

Az idő folyásának iránya

a folyamatok iránya a termodinamikai második főtétele alapján

Nincs olyan folyamat, amelynek egyetlen eredménye, hogy hő megy át hidegebb testről melegebbre.

Monotermikus körfolyamat nem végezhet munkát.

Zárt rendszer entrópiája nem csökkenhet.

Loschmidt paradoxona

Johann Josef Loschmidt (1876)

Az időben szimmetrikus mechanikai mozgásegyenletekből nem következhetnek irreverzíbilis folyamatok.

A termodinamika második főtétele egyértelműen aszimmetrikus időben.

Paradoxon: Mind a mechanika mind a termodinamika komoly elméleti és kísérleti alapokkal rendelkezik, de a kettő ellentmondani látszik egymásnak.

Boltzmann H-tétele

$$H=\int \rho(q,p,t)\ln\rho(q,p,t)\,d^n q\,d^n p$$

Ludvig Boltzmann (1872)

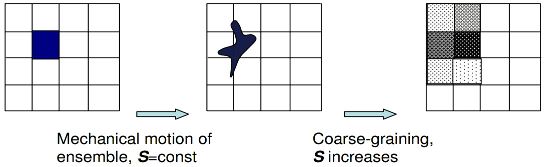
H a t idővel állandóan csökken vagy legfeljebb állandó marad, ha H elérte minimumát.

hallgatólagos feltevés (a molekuláris káosz hipotézise): az egyes gázmolekulák impulzusai korrelálatlanok és a helytől függetlenek az ütközés előtt

$$S=-n\cdot k_B\cdot H$$

Coarse graining

Paul Ehrenfest (1911)

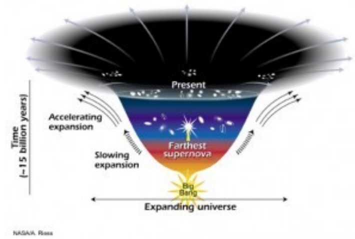


Paul Ehrenfest
(1880 – 1933)

Az Univerzum kezdeti feltételei

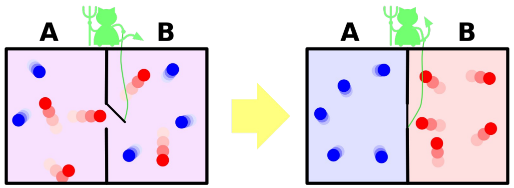
Egyenlő súlyok elve
(statisztikus fizika alapfeltevése):

Izolált rendszerben minden mikroállapot egyenlően valószínű.



Maxwell démon

James Clerk Maxwell
(1871)



Szilárd Leó (1929): a Maxwell démonnak mérnie kell ami energia befektetést igényel. A démon-gáz együttes rendszer entrópiája nő.

Rolf Landauer (1960): Nem a mérés, hanem a begyűjtött információ törlése jár szükségképpen entrópia növekedéssel:
bitenként $\Delta S = k_B \cdot \ln 2$

John Earman és John Norton (1998): Mindkét fenti magyarázat felteszi, hogy a Maxwell démonra igaz a termodinamika 2. főtétele, és ezt felhasználva vezeti le a termodinamika 2. főtételét.

A Landauer elv

Szoros kapcsolat van az információ és az entrópia között.

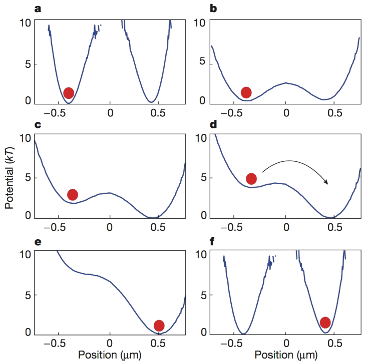
informare (latin) - formálni, alakítani a másik gondolatait

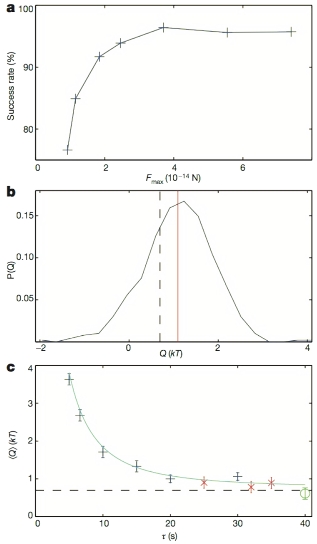
Egy bit információ törlésekor keletkező hő:

$$\langle Q \rangle = -T\,\Delta S = k_B T \ln 2 = Q_{Landauer}$$

$$Q_{Landauer} = 3 \cdot 10^{-21} J$$, ha $T = 300\ K$

A Landauer elv kísérleti igazolása





$$Q=-\int \dot{x}(t)\cdot\partial V(x,t)/\partial x\cdot dt$$

$$\langle Q\rangle=-T\,\Delta S=k_B T\ln 2=Q_{Landauer}$$

Bérut és mtsi. (2012) Nature 483: 187

Kis rendszerek fluktuálnak

N darab ideális gáz atom

az atomok mozgási energiája Maxwell-Boltzmann eloszlást követ.

$$\langle E_{össz}\rangle=\frac{3}{2}N k_B T$$

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

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

a fluktuáció $\sqrt{N}$ nagyságrendű

Nem-egyensúlyi rendszerek

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

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

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

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

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 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 különböző alakjai

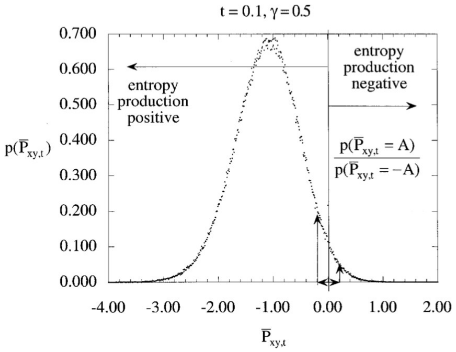
Isokinetic dynamics	$\ln \frac{p(\bar{J}_t = A)}{p(\bar{J}_t = -A)} = -AtF_e\beta V$
Isothermal-isobaric[c]	$\ln \frac{p(\overline{JV}_t = A)}{p(\overline{JV}_t = -A)} = -AtF_e\beta$
Isoenergetic	$\ln \frac{p(\bar{J}_t = A)}{p(\bar{J}_t = -A)} = -AtF_e\beta V$ or $\ln \frac{p(\bar{\Lambda}_t = A)}{p(\bar{\Lambda}_t = -A)} = -At$
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 $t_0 \gg \tau_M$	$\ln \frac{p(\overline{J\beta}_t = A)}{p(\overline{J\beta}_t = -A)} = -AtF_e V - \ln\left(\left\langle \exp\left[F_e V\left(\int_0^{t_0} J(s)\beta(s)\,\mathrm{d}s + \int_{t_0+t}^{2t_0+t} J(s)\beta(s)\,\mathrm{d}s\right)\right]\right\rangle_{\overline{J\beta}_t = A}\right)$

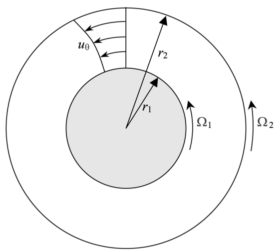
Evans és Searles (2002) Advances in Physics, 51: 1529

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

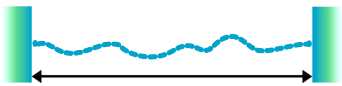
nem-egyensúlyi rendszerre: $$\frac{\partial \rho(q,p,t)}{\partial t} \neq 0$$

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

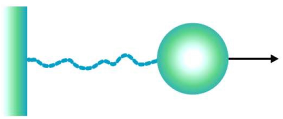
A kis rendszer állapota

a kontroll paraméter megadja a rendszer állapotát

Control parameter: length



Control parameter: force



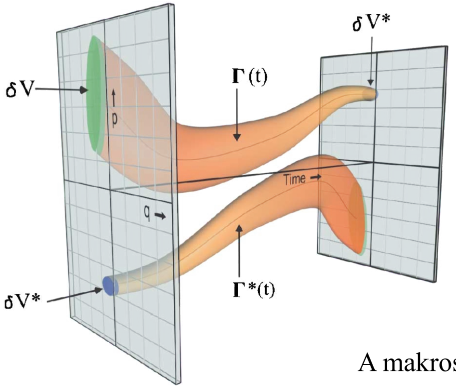
A rendszer fejlődése a fázistérben

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)

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

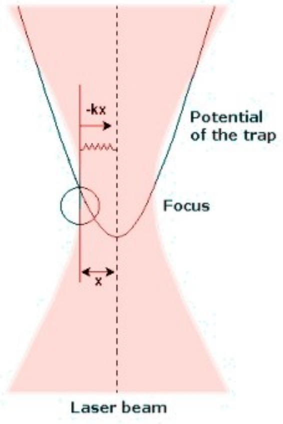
ahol $\bar{\Omega}_t$ az entrópiatermelés t időre vett időátlaga

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

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

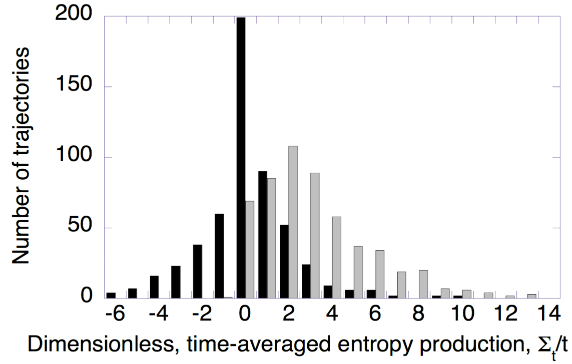
$$\bar{\Sigma}_t = (k_B T)^{-1} \cdot \int v_{opt} \cdot F_{opt}(x) \cdot dx$$

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



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

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

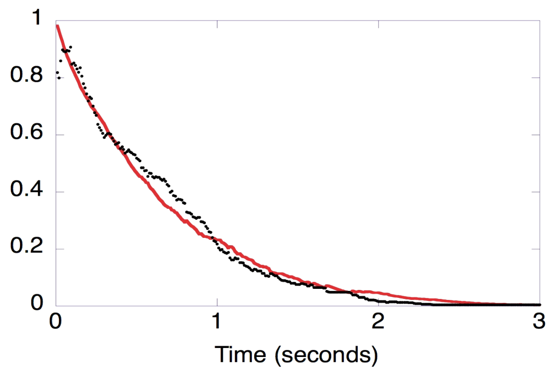


fekete:
2 ms idő alatt

szürke:
10 ms idő alatt

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

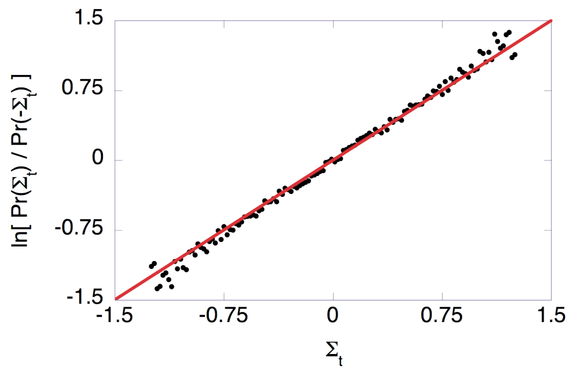
Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése



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

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

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

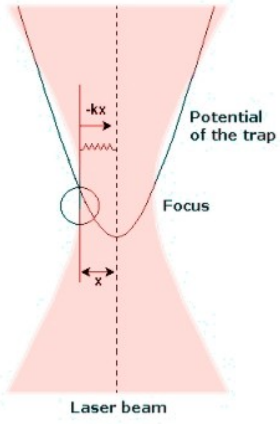


Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

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

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

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

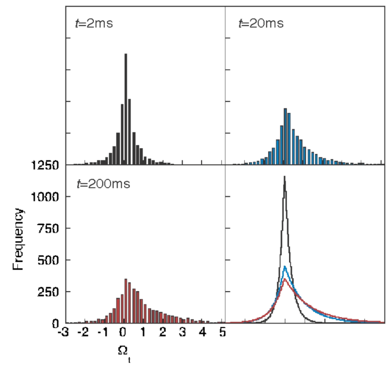


Carberry D.M. és mtsi. (2004) Phys. Rev. Lett. 92: 140601

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

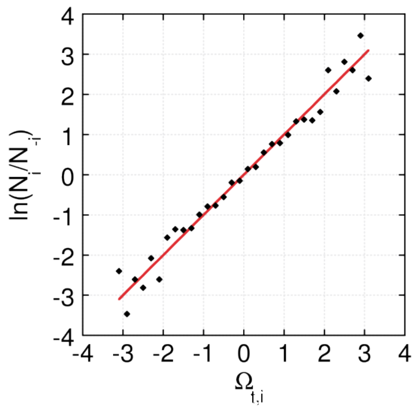
$$\Omega_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t) = \ln\left[\frac{P(\{\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t\})}{P(\{\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_0\})}\right]$$

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



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: az entrópiatermelés várható értéke mindig pozitív

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

$$= \int_0^{\infty} \Big(A\, p(\overline{\Omega}_t = A) - A\, p(\overline{\Omega}_t = -A) \Big) dA$$

$$= \int_0^{\infty} \Big(A\, p(\overline{\Omega}_t = A)(1 - e^{-At}) \Big) dA$$

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