

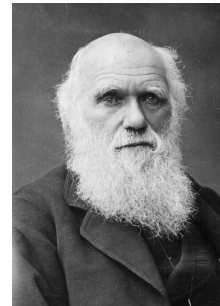
## A termodinamika 2. főtétele kis rendszerekben Evans-Searles fluktuációs tétel

**Osváth Szabolcs**

Semmelweis Egyetem

## Matematika szerepe

„... in after years I have deeply regretted that I did not proceed far enough at least to understand something of the great leading principles of mathematics, for men thus endowed seem to have an extra sense.”



Charles Darwin (1809 – 1882)

## Tudomány

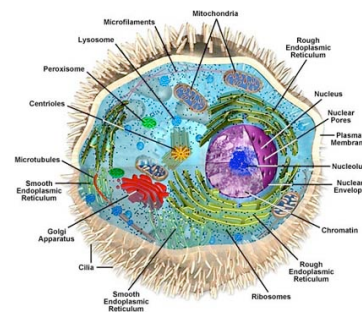
a tudomány az emberiségnek a világ megismerésére és megértésére irányuló vállalkozása



a szőkedencsi hétszáz éves hár

## Matematika szerepe

a sejtbiológia nagy sikereket ért el matematika alkalmazása nélkül



## Matematika

„ ... Ez a könyv a matematika nyelvén íródott...ami nélkül az ember csak hiába bolyong egy sötét labirintusban.”

A matematika alkalmazásának előnyei:

- precíz jóslatok (összevetés egyre kifinomultabb mérésekkel)
- szigorú levezetések
- absztrakt gondolkodás



Galileo Galilei (1564 – 1642)

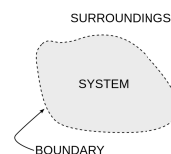
## Termodinamika

**termodinamika (hőtan):** a fizika energiaátalakulásokkal foglalkozó tudományterülete

**termodinamikai rendszer:** az univerzum egy jól meghatározott makroszkopikus része

**környezet:** az univerzumnak a termodinamikai rendszeren kívüli része, amely körülveszi a termodinamikai rendszert

A termodinamikai rendszert és a környezetét egy valós, vagy képzeletbeli fal határolja. A falak csak meghatározott típusú kölcsönhatást engednek meg a környezettel (pl. anyagcsere, munka, hőcsere).



### Termodinamikai átalakulások

**kvázisztatikus átalakulás:** az állapot olyan lassan változik, hogy a rendszert minden pillanatban egyensúlyban lévőnek tekintjük

**reverzibilis átalakulás:** a kezdeti állapotából valamilyen közbülső állapotokon keresztül a végállapotba mozdított termodinamikai rendszer a végállapotból a kezdeti állapotba ugyanazonokon a közbeeső egyensúlyi állapotokon keresztül jut vissza

Minden reverzibilis átalakulás kvázisztatikus.



### Nem-egyensúlyi rendszerek

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

### Termodinamikai állapothatározók

**állapothatározók:** a termodinamikai rendszer állapotát leíró makroszkopikusan mérhető mennyiségek

**extenzív mennyiségek:** tartományon értelmezett mennyiségek, termodinamikai rendszerek egyesítésekor összeadódnak (térfogat  $V$ , tömeg  $m$ , belső energia)

**intenzív mennyiségek:** pontban értelmezettek termodinamikai rendszerek egyesítésekor kiegyenlítődnek (nyomás  $p$ , hőmérséklet  $T$ )

**állapotegyenletek:** az egyensúlyban lévő rendszer állapotfüggvényei között teremtenek kapcsolatot

### Kis rendszerek fluktuálnak

$N$  darab ideális gáz atom

az atomok mozgási energiája Maxwell-Boltzmann eloszlást követ.

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

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

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

a fluktuáció  $\sqrt{N}$  nagyságrendű

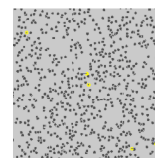
### A termodinamika 2. főtétele

**a spontán folyamatok iránya**

- Nincs olyan folyamat, amelynek egyetlen eredménye, hogy hő megy át hidegebb testről melegebbre.
- Monotermikus körfolyamat nem végezhet munkát.
- Izolált termodinamikai rendszerben az entrópia nem csökken.

### Brown mozgás

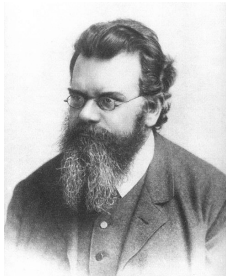
Az anyag nem folytonos, hanem részecskékből áll.



## Statisztikus mechanika

### statisztikus mechanika:

a makroszkopikus rendszerek tulajdonságait értelmezi a valószínűségi számítás és mechanikai eszközeit alkalmazva a mikrovilágra (atomok, molekulák)



Ludwig Eduard Boltzmann  
(1844 – 1906)

## 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.

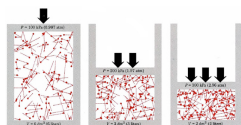
hallgatólagos feltevés (a molekuláris káosz hipotézise): az egyes molekulák impulzusai korrelálatlanok és a helytől függetlenek az ütközés előtt

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

## Nyomás

Nyomás: a tartály falával ütköző molekulák, a falra erőt fejtenek ki

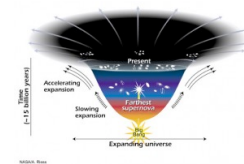
Az ütközésben a részecske sebességének a fallal párhuzamos összetevője változatlan marad, a falra merőleges összetevő iránya ellenkezőjére változik, miközben nagysága ugyanakkora marad.



## Az Univerzum kezdeti feltételei

Egyenlő súlyok elve (statisztikus fizika alapfeltevése):

Izolált rendszerben minden mikroállapot egyenlően valószínű.



## Loschmidt paradoxona

Johann Josef Loschmidt (1876)

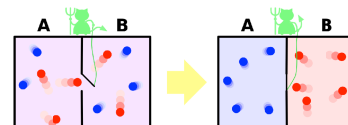
Az időben szimmetrikus mechanikai mozgásegyenletekből nem következhetnek irreverzibilis folyamatok.

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.

## 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:

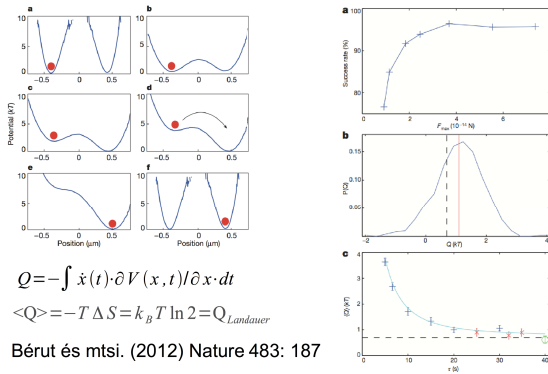
$$\langle Q \rangle = -T \Delta S = k_B T \ln 2 = Q_{\text{Landauer}}$$

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

## Fluktuációs tétel kiinduló feltevései

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

## A Landauer elv kísérleti igazolása



## 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

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

## Evans-Searles fluktuációs tétel különböző alakjai

Kinetic dynamics	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t P_0 V$
Isothermal-isobaric <sup>c</sup>	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t P_0 V$
Isoenergetic	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t P_0 V$ or $\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t$
Isoenergetic boundary driven flow	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t$
Noz-Hoover (canonical) dynamics <sup>c</sup>	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t P_0 V$
Wall ergostated field driven flow <sup>d</sup>	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t P_0 V$ or $\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t$
Wall thermostated field driven flow <sup>e</sup>	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t P_0 V - \ln \left( \exp \left[ A t (1 - \beta_{\text{can}} / \beta_{\text{ext}}) \right] \right)$
Relaxation of a system with a non-homogeneous density profile imposed using a potential $\Phi_0(q)$ ; initial canonical distribution	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t$
Adiabatic response to a colour field	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t P_0 V$
Isoenergetic dynamics with a stochastic force <sup>c</sup>	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t P_0 V$ or $\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t$
Steady state isoenergetic dynamics <sup>c</sup>	$\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = -A t P_0 V - \ln \left( \exp \left[ A t \left( \int_{\Omega} J(\Omega) d\Omega \right) \right] \right)$

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

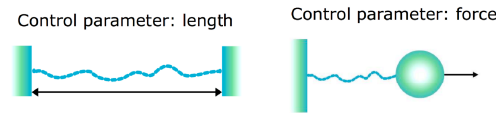


### Evans-Searles fluktuációs tétel jelentősége

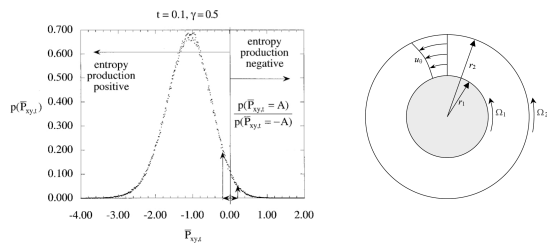
- a második főtétel kiterjesztése
- analitikus kifejezést ad a jelenségek valószínűségére
- érvényes az egyensúlytól távoli (nemlineáris) tartományban
- érvényes kicsi rendszerekre (nincs termodinamikai limit)
- nagyon általános, sokféle rendszerre és disszipációra kidolgozott változata létezik
- a nano-rendszerek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

### A kis rendszer állapota

a kontroll paraméter megadja a rendszer állapotát



### FT szemléltetése – Couette áramlás



### 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

### Nem-egyensúlyi rendszerek

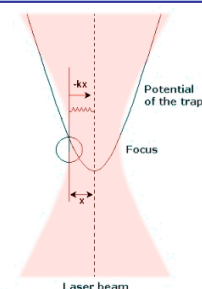
- ha energiacsere zajlik, a rendszer nincs egyensúlyban
- az élő rendszerek nincsenek egyensúlyban
- a klasszikus termodinamika nem alkalmazható a nemegyensúlyi rendszerekre

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

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

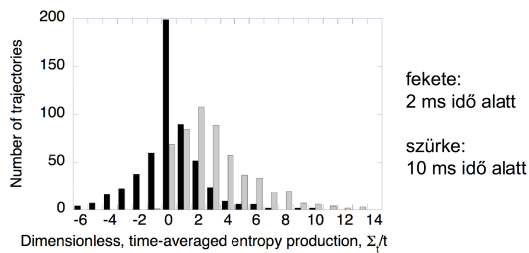
$$\bar{\Sigma}_t = (k_B T)^{-1} \cdot \int v_{opt} \cdot F_{opt}(x) \cdot dx$$

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



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

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

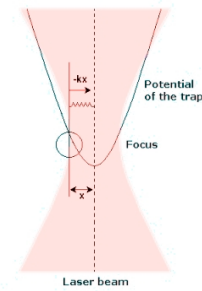


Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

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

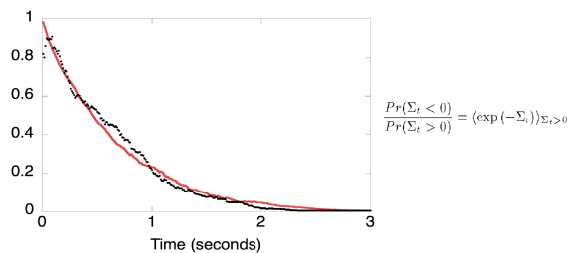
$$\Omega_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t) = \ln \left[ \frac{P(\{\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t\})}{P(\{\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_0\})} \right]$$

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



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

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

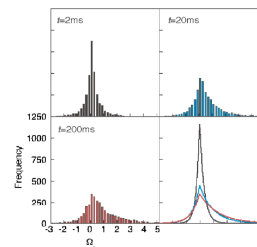


Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

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

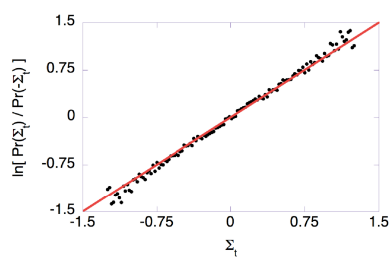
$$\Omega_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t) = \ln \left[ \frac{P(\{\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t\})}{P(\{\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_0\})} \right]$$

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



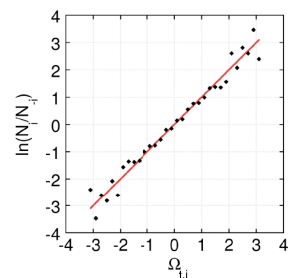
Carberry D.M. és mtsi. (2004) Phys. Rev. Lett. 92: 140601

### Evans-Searles fluktuációs tétel (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



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