Il documento che vi apprestate a leggere è diviso in due parti:

- La prima parte (in inglese) contiene la dimostrazione del teorema di fluttuazione dettagliato e la sua applicazione al caso di sistemi hamiltoniani time-dependent, ovvero la derivazione dell'uguaglianza di Crooks e di Jarzynski.
- La seconda parte (in italiano) contiene la dimostrazione originale (hamiltoniana) del teorema di Jarzynski e alcune considerazioni generali sulle proprietà dell'energia libera. Si discute anche la relazione fra produzione di entropia media e varianza del lavoro, tramite uno sviluppo in cumulanti dell'uguaglianza di Jarzynski.

Fluctuation relations in hamiltonian systems
Jarzinsky Equality

Luca Cerino

1 Fluctuation relations

1.1 Proof of the detailed fluctuation theorem

Consider a system evolving in time: every possible trajectory $\Omega = \{\mathbf{x}(s)\}_{s=t_0}^{\tau}$ occurs with a probability $\mathcal{P}_\lambda[\Omega]$. The evolution of the system may be either stochastic or deterministic (in the latter case the functional $\mathcal{P}$ will trivially coincide with the probability distribution function of the unique initial condition generating a trajectory). The dynamics will in general depend upon an external time-varying protocol $\lambda(t)$: different protocols generate different dynamics. We define the *action functional*:

$$\mathcal{W}[\Omega] = \ln \frac{\mathcal{P}_\lambda[\Omega]}{\mathcal{P}_{\lambda'}[\mathcal{R}\Omega]} \tag{1}$$

where $\mathcal{R}$ can be any involutive transformation, such that $\mathcal{R}(\mathcal{R}[\Omega]) = \Omega$ and λ and λ' are two different protocols. Note that, the action functional measured in a system ruled by a dynamics in which the protocol is λ' simply reads

$$\mathcal{W}'[\Omega] = \ln \frac{\mathcal{P}_{\lambda'}[\Omega]}{\mathcal{P}_\lambda[\mathcal{R}\Omega]} = -\mathcal{W}[\mathcal{R}\Omega]. \tag{2}$$

Though not necessary, it is quite natural, also in view of the context in which such quantities are usually measured, to take $\mathcal{R}$ as the time reversal transformation $\mathcal{R}\{\mathbf{q}(s), \mathbf{p}(s)\}_{s=t_0}^{\tau} = \{\mathbf{q}(\tau - s), -\mathbf{p}(\tau - s)\}_{s=t_0}^{\tau}$ and $\lambda'(t) = \lambda(\tau - t)$. The probability of measuring a given value of the action (the summation symbol is purely symbolic, and should be replaced with an integration when the space of trajectory is continous) is

$$\begin{aligned} P(\mathcal{W} = X) = \\ &= \sum_{\Omega:\mathcal{W}[\Omega]=X} \mathcal{P}_\lambda(\Omega) = \sum_{\Omega:\mathcal{W}[\Omega]=X} \frac{\mathcal{P}_\lambda[\Omega]}{\mathcal{P}_{\lambda'}[\mathcal{R}\Omega]} \mathcal{P}_{\lambda'}[\mathcal{R}\Omega] = \\ &= e^X \sum_{\Omega:\mathcal{W}[\Omega]=X} \mathcal{P}_{\lambda'}[\mathcal{R}\Omega] = e^X \sum_{\Omega:\mathcal{W}'[\Omega]=-X} \mathcal{P}_{\lambda'}[\Omega] = e^X P'[\mathcal{W}' = -X]. \end{aligned} \tag{3}$$

This last equality can be recasted into the form

$$\frac{P(\mathcal{W}=X)}{P'(\mathcal{W}'=-X)}=e^{X}, \tag{4}$$

which constitutes the so-called *fluctuation relation* (FR) or fluctuation theorem (FT) . Note that this equation is very general but not very meaningful: for any λ and λ', i.e. when one compares two completely unrelated processes, the FT establishes a relation between the histogram of $\mathcal{W}$ (measured in the system of interest) with the one of $\mathcal{W}'$ (measured in a different system). Moreover the physical meaning of $\mathcal{W}$ is not clear. Note that, also in great generality, the fluctuation theorem can be expressed in the following form

$$\left\langle e^{-\mathcal{W}}\right\rangle = 1, \tag{5}$$

which is called Integral Fluctuation Theorem (IFT). We will see later that the Jarzynski Equality is a special case of IFT (in the literature it is customary to call Jarzinsky equality every equation analogous to Eq. (5)). From Jensen inequality ($\langle e^{X}\rangle \geq e^{\langle X\rangle}$), we get

$$\langle \mathcal{W}\rangle \geq 0. \tag{6}$$

By identifying $\mathcal{W}$ in Eq. (6) with entropy, we get a microscopic, probabilistic interpretation of the second principle of thermodynamics.

1.2 Connection with Lebowitz and Spohn

In [1] it was proved that for a generic Markov process a fluctuation theorem holds. In particular the following quantity

$$\mathcal{W}_{LS}[\Omega=\{\mathbf{x}_0,\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_t\}|\mathbf{x}_0] = \ln\frac{p(\mathbf{x}_0\to\mathbf{x}_1)\ldots p(\mathbf{x}_{t-1}\to\mathbf{x}_t)}{p(\mathbf{x}_1\to\mathbf{x}_0)\ldots p(\mathbf{x}_t\to\mathbf{x}_{t-1})}, \tag{7}$$

which henceforth we will denote by *Lebowitz-Spohn Action Functional* (LSAF), satisfies a large deviation principle

$$\lim_{t\to\infty} -\frac{1}{t}\ln P\left(\frac{\mathcal{W}_{LS}[t]}{t}=x\right) = C(x), \tag{8}$$

and the Cramér function $C(x)$ has the following symmetry

$$C(x) = C(-x) - x. \tag{9}$$

It is easy to show that Eq. (9) is indeed a fluctuation theorem, in the sense of Eq. (1):

$$\frac{P(\mathcal{W}_{LS}=X)}{P(\mathcal{W}_{LS}=-X)} \underset{t\gg 1}{\sim} \exp\left\{-tC\left(\frac{X}{t}\right)+tC\left(-\frac{X}{t}\right)\right\} = e^{X}. \tag{10}$$

This is an asymptotic result that only holds for large values of t: therefore is less general than the one explained in Sec. 1.1. Nonetheless it is worth noticing that the two functionals $\mathcal{W}_{LS}$ and $\mathcal{W}$ differ of a boundary term

$$\mathcal{W} - \mathcal{W}_{LS} = \ln(\rho(\mathbf{x}_0) - \ln \rho'(\mathbf{x}_t)). \tag{11}$$

Since in the vast majority of problems involving Non-Equilibrium Steady States (NESS) the initial (stationary) distribution function is not known, the W_{LS} is often used. The literature discussing the relevance of the boundary term is huge (see, i.e., [2]).

2 Hamiltonian systems

2.1 Isolated systems

Let us now consider a system described by a time dependent hamiltonian $H(\mathbf{x}, \lambda(t))$, where λ goes from $\lambda(t=0) = \lambda_0$ to $\lambda(t=\tau) = \lambda_1$. Let us also assume that, at time $t = 0$, the initial condition of the system is distributed according to the equilibrium (canonical) distribution function at $\lambda = \lambda_0$,

$$\rho_0(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_0} \exp\{-\beta H(\mathbf{x}, \lambda_0)\}, \tag{12}$$

where β is the inverse temperature of the system and Z_0 its partition function. In order to build the action functional we compare this system with an analogous one obtained by reversing the protocol: $\lambda'(t) = \lambda(1-t)$ (i.e. $\lambda'(t=0) = \lambda_1$ and $\lambda'(t=1) = \lambda_0$). Moreover we assume that such a "reversed system", at $t = 0$ is in equilibrium at the inverse temperature β with $\lambda = \lambda_1$, i.e.

$$\rho_0'(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_1} \exp\{-\beta H(\mathbf{x}, \lambda_1)\}. \tag{13}$$

Let us also assume that the dynamics of the two systems is deterministic and ruled by the hamiltonian H (i.e. that the systems are decoupled from the thermostats for the whole duration of the process). The action functional (Eq. (1)) reads

$$\begin{aligned}\mathcal{W}[\Omega = \{\mathbf{x_0}, \ldots, \mathbf{x_f}\}] &= \log\left(\frac{\rho(\mathbf{x}_0)}{\rho'(\mathbf{x}_f)}\right) = \\ &= \log\left(\frac{Z_1}{Z_0}\right) - \beta(H(\mathbf{x_0}, \lambda_0) - H(\mathbf{x_f}, \lambda_1)) = \beta(\Delta H - \Delta F).\end{aligned} \tag{14}$$

where $\Delta F = F_1 - F_0 = \log(Z_1/Z_0)/\beta$ is the free energy difference. Since the system is not attached to any thermostat, the hamiltonian (energy) variation is simply the work performed on the system: $W = \Delta H$.

By using Eq. (4) and the fact that, for analogous reasons, $\mathcal{W}' = \beta(W' + \Delta F)$, where W' is the work measured in the reversed process and ΔF the same quantity as before, one gets

$$\frac{P(W = X)}{P(W' = -X)} = \frac{P(\beta(W - \Delta F) = \beta(X - \Delta F))}{P(\beta(W' + \Delta F) = -\beta(X - \Delta F)} = e^{\beta(X - \Delta F)}, \tag{15}$$

that is the so-called *Crooks relation*:

$$\frac{P(W)}{P(-W')} = e^{\beta(W-\Delta F)}. \tag{16}$$

The corresponding integral relation is the well-known Jarzynski equality:

$$\left\langle e^{-\beta W} \right\rangle = e^{-\beta \Delta F}. \tag{17}$$

2.2 Thermostatted systems

For thermostatted systems the derivation is more complex, for this reason we will prove it in the simple case of systems with discrete time and space: apart from avoiding some technical difficulties, this proof contains the essence of the one in the continous case. At every time $t = 0, 1, \ldots, \tau$, the state of a system is denoted by i_t, its energy represented by the hamiltonian $H(i, \lambda_t)$, and λ_t is a (discrete) time-dependent protocol. Since the stochastic dynamics is intended to reproduce the equilibrium for fixed λ, it must satisfy the detailed balance relation:

$$p_\lambda(i \to j) \exp\{-\beta H(i, \lambda)\} = p_\lambda(\mathcal{R}j \to \mathcal{R}i) \exp\{-\beta H(\mathcal{R}j, \lambda)\} \tag{18}$$

Given a trajectory $\Omega = (i_0, \ldots, i_\tau)$ and assuming that the initial distributions for the forward and reversed processes are the equilibrium ones, the action functional can be easily computed (we assume $H(i) = H(\mathcal{R}i)$):

$$\begin{aligned} \mathcal{W}[\Omega] &= \log \frac{p_{\lambda_1}(i_0) p_{\lambda_1}(i_0 \to i_1) \ldots p_{\lambda_\tau}(i_{\tau-1} \to i_\tau)}{p_{\lambda_\tau}(\mathcal{R}i_\tau) p_{\lambda_\tau}(\mathcal{R}i_\tau \to \mathcal{R}i_{\tau-1}) \ldots p_{\lambda_1}(\mathcal{R}i_1 \to \mathcal{R}i_0)} \\ &= \log\left(\frac{Z_1}{Z_0}\right) - \beta(H(i_0, \lambda_1) - H(i_\tau, \lambda_\tau)) - \beta \sum_{t=1}^{\tau} [H(i_t, \lambda_t) - H(i_{t-1}, \lambda_t)] \end{aligned} \tag{19}$$

At every time t the total energy difference can be decomposed into two contributions, heat and work, due, respectively, to the the change of the state and change of the external parameter:

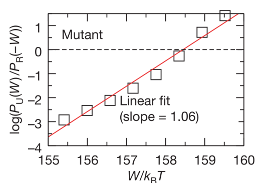
$$H(i_t, \lambda_t) - H(i_{t-1}, \lambda_{t-1}) = \underbrace{H(i_t, \lambda_t) - H(i_{t-1}, \lambda_t)}_{\text{Heat } Q} + \underbrace{H(i_{t-1}, \lambda_t) - H(i_{t-1}, \lambda_{t-1})}_{\text{Work } W}. \tag{20}$$

Going back to Eq. (19)

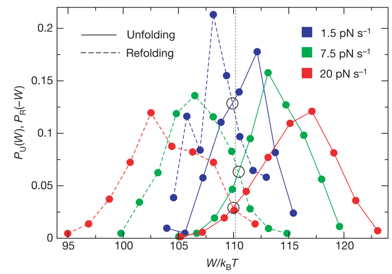
$$\mathcal{W}[\Omega] = \beta\left(-\Delta F + \Delta H - \sum_{t=1}^{\tau} Q_t\right) = \beta(W - \Delta F), \tag{21}$$

which, again, gives the Crooks and Jarzynski equations.

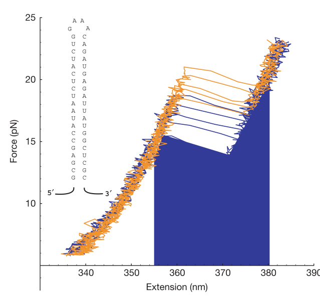
This relation can be experimentally tested in real-life experiments, for example in the folding-unfolding process of macro-biomelocules. A RNA molecule in its equilibrium position is pulled with constant (finite) velocity by means of an external force generated with an optical trap (formally, the external time-dependent parameter $\lambda(t)$ is the position of the last bead of the molecule). After the process is finished, one must wait a certain amount time to let the RNA molecule reach the (costrained) equilibrium in the unfolded configuration, then the process is repeated with inverted velocity. The work done by the external force is measured in the forward (W) and backward process (W') and the process is repeated many times. A comparison of the histograms of W and W' allows to find the free energy difference between the two configurations (see Fig. 1).



(a) Test of the Crooks relation (linearity of the logarithm of the ratio of the probabilities)



(b) Measuring the free energy difference ΔF (intersection of solid and dashed histograms) with three experiments at different pulling velocity



(c) Force measured in the unfolding (orange) and folding (blue) processes as functions of the length of the chain.

Figure 1: From Collin, Ritort, Jarzynski et al. *Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies*, Nature **437**, 231 (2005).

References

[1] Lebowtiz J.L. and Spohn H., *A Gallavotti-Cohen-type smmetry in the large deviation functional for stochastic dynamics*, J. Stat. Phys. **95**, 333 (1999).

[2] A Puglisi, L Rondoni and A Vulpiani, *Relevance of initial and final conditions for the fluctuation relation in Markov processes* J. Stat. Mech. P08010 (2006).

L'Uguaglianza di Jarzynski

Luca Cerino

1 Introduzione

L'uguaglianza di Jarzynski è una relazione di fluttuazione per sistemi hamiltoniani: può essere espressa nella forma

$$\overline{e^{-\beta W}} = e^{-\beta \Delta F}, \tag{1}$$

o equivalentemente

$$\Delta F = -k_B T \ln \left(\overline{e^{-\beta W}} \right). \tag{2}$$

ΔF è la variazione di energia libera di Helmotz del sistema tra due stati termodinamici A e B, W è il lavoro compiuto dalle forze esterne lungo una traiettoria, e la notazione $\overline{\cdot}$ indica una media compiuta su un insieme di traiettorie. Tale uguaglianza stabilisce una relazione tra una quantità di equilibrio (F) e una quantità di non equilibrio (il lavoro W scambiato durante un processo irreversibile).

2 Trasformazione termodinamiche e lavoro nel formalismo hamiltoniano

Consideriamo un sistema classico e finito, descritto nello spazio delle fasi dalla variabile $\mathbf{x} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ e da un'hamiltoniana $\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{x})$. Il sistema è in contatto con un termostato alla temperatura T. Possiamo agire su di esso dall'esterno controllando il valore di alcuni parametri che ne caratterizzano lo stato (ad esempio il valore di una forza esterna oppure il volume occupato dal sistema). Per descrivere una qualsiasi trasformazione di questo tipo ci serviremo di una variabile $\lambda(t)$ che specifica univocamente il valore dei parametri esterni. Una specifica trasformazione $\lambda(t)$, $0 \leq t \leq \tau$, è chiamata *protocollo*.

Il sistema evolve nel tempo seguendo una certa traiettoria $\mathbf{x}(t) = (\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ nello spazio delle fasi. È facile capire che la traiettoria non è univocamente determinata dalla scelta del protocollo. In primo luogo, infatti, dipenderà dalla condizione iniziale $\mathbf{x}(0)$, che è una variabile stocastica descritta dalla statistica di Maxwell-Boltzmann associata all'hamiltoniana $\mathcal{H}_0$. Inoltre si avranno traiettorie diverse a seconda della quantità di energia che il sistema scambia con il termostato. Ha dunque senso, guardando il fenomeno da un punto di vista statistico, definire la distribuzione di probabilità $\rho(X)$ associata ad uno specifico protocollo: X è una qualunque grandezza fisica misurabile lungo la traiettoria (ad esempio il lavoro totale, la forza media lungo la traiettoria, la velocità ad un tempo fissato) ed è chiaramente una variabile casuale che dipende dal modo in cui il sistema interagisce con il termostato e dalla condizione iniziale. D'ora in poi indicheremo con $\overline{X}$ le medie associate a questa funzione di probabilità, differenziandole da quelle relative a ensemble di equilibrio che indicheremo con $\langle\cdot\rangle$. A protocollo fissato, nel caso in cui il sistema è isolato, è immediato ottenere la definizione di lavoro. Infatti, usando l'equazione di Liouville

$$\frac{df}{dt} = \{f, \mathcal{H}\} + \frac{\partial f}{\partial t}, \tag{3}$$

si ottiene immediatamente

$$\frac{dE(\mathbf{x}(t))}{dt} = \{\mathcal{H}(\mathbf{x}, \lambda(t)), \mathcal{H}(\mathbf{x}, \lambda(t))\} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}\dot{\lambda}. \tag{4}$$

Poiché, essendo il sistema isolato, tutta l'energia scambiata coincide con il lavoro, si ha

$$W = \int_0^\tau dt\dot{\lambda}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}(\mathbf{x}(t)). \tag{5}$$

Si ha anche

$$W = \mathcal{H}(\mathbf{x}_f, \lambda_f) - \mathcal{H}(\mathbf{x}_i, \lambda_i) \tag{6}$$

Nel caso in cui il sistema interagisce con un termostato, l'equazione di Liouville e l'Eq. (6) non sono più valide, tuttavia l'Eq. (5) rappresenta la componente di energia che il sistema, interagendo con l'esterno, scambia in maniera meccanica, i.e. il lavoro fatto sul sistema. Il calore istantaneo sarà dato da

$$\dot{Q} = \dot{E} - \dot{W}. \tag{7}$$

3 Dimostrazione dell'uguaglianza di Jarzynski

Per dimostrare l'uguaglianza dobbiamo procedere per passi e verificarne prima di tutto la validità nel caso in cui il sistema non è in contatto con alcun termostato. Con queste ipotesi il sistema è isolato e la sua evoluzione è descritta da una traiettoria deterministica $\mathbf{x}$(t) che dipende solamente da $\mathbf{x}(0)$ e dall'hamiltoniana $\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{x})$ mentre λ varia. Supponiamo di aver posto inizialmente il sistema a contatto con il termostato e di aver atteso che il sistema e il termostato raggiungessero l'equilibrio. Al tempo $t = 0$ togliamo il termostato e iniziamo a far variare λ. Per ogni ripetizione del processo avremo una diversa condizione inizale e la probabilità associata a ciascuna di esse è descritta dalla statistica canonica $f(\mathbf{x}, t = 0) = \frac{1}{Z_0} \exp\{-\beta\mathcal{H}_0(\mathbf{x})\}$. Sfruttando la definizione Eq. (6) ed indicando con $\mathbf{x}$ l'evoluto al tempo τ della condizione iniziale $\mathbf{x}_0$, abbiamo:

$$\begin{aligned} \overline{e^{-\beta W}} &= \int d\mathbf{x}_0 f(\mathbf{x}_0, 0) \exp\{-\beta(\mathcal{H}_1(\mathbf{x}) - \mathcal{H}_0(\mathbf{x}_0))\} = \\ &= \frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{x}_0 \exp\{-\beta\mathcal{H}_1(\mathbf{x})\} = \\ &= \frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{x} \exp\{-\beta\mathcal{H}_1(\mathbf{x})\} = \frac{Z_1}{Z_0}. \end{aligned} \tag{8}$$

$$\tag{9}$$

L'uguaglianza di Jarzynski è dunque valida se il sistema e il termostato sono disaccoppiati.
Per dimostrare la validità generale dell'Eq. (1) dobbiamo spostare la nostra attenzione su un sistema più grande che immaginiamo essere la somma del serbatoio di calore e del sistema che stiamo analizzando. In questo "nuovo" spazio delle fasi denoteremo un generico punto con la lettera $\mathbf{y}$: continueremo ad indicare l'insieme delle coordinate che descrivono il sistema di interesse con $\mathbf{x}$, mentre useremo $\mathbf{x}'$ per le coordinate che descrivono il termostato. Questo nuovo sistema sarà descritto da un'hamiltoniana diversa che indicheremo con $\mathcal{G}_\lambda(\mathbf{y})$ (è immediato capire che anche $\mathcal{G}$, come $\mathcal{H}$, dipende parametricamente da λ). Possiamo immaginare che l'hamiltoniana totale sia data dalla somma di tre contributi diversi:

$$\mathcal{G}_\lambda(\mathbf{y}) = \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{x}) + \mathscr{H}(\mathbf{x}') + h_{int}(\mathbf{x}, \mathbf{z}')$$

dove $\mathcal{H}_\lambda$ è l'hamiltoniana relativa al solo sistema, $\mathscr{H}$ è l'hamiltoniana relativa al solo serbatoio e h_{int} è l'hamiltoniana di interazione fra il sistema e il serbatoio. Chiameremo Y_λ la funzione di partizione associata a G_λ,$Y_\lambda = \int d\mathbf{y} \exp\{-\beta\mathcal{G}_\lambda\}$.

Affinchè sia valida l'uguaglianza di Jarzynski dobbiamo supporre che il valore assunto dall'hamiltoniana h_{int}, che descrive l'interazione tra sistema e serbatoio, sia trascurabile rispetto al valore assunto dagli altri due termini. Tutto ciò è abbastanza ragionevole se pensiamo, ad esempio, ad un interazione a corto raggio tra le particelle del sistema e quelle del serbatoio: in questo caso le particelle interagenti sono solo una piccola frazione del numero totale.

Supponiamo che le condizioni iniziali del sistema totale siano descritte da una distribuzione di probabilità del tipo $f'(\mathbf{x}) = \frac{1}{Y_0} \exp\{-\beta G_0\}$. Anche questa assunzione è del tutto ragionevole: le fluttuazioni di energia nello ensemble canonico sono dell'ordine $O(1/\sqrt{N})$, pertanto, per un sistema sufficientemente popolato, possiamo scambiarlo per un sistema isolato con energia totale costante e uguale all'energia media $U = -\frac{1}{\beta} \ln Z$. Possiamo, dunque, utilizzare la distribuzione di probabilità canonica invece di quella microcanonica per descrivere la statistica di un sistema isolato, a patto di utilizzare la giusta temperatura che deriva dall'espressione dell'energia media riportata in precedenza.

Possiamo ripetere tutte le considerazioni fatte in precedenza, in quanto stiamo sempre guardanado un sistema isolato: esso evolverà in maniera deterministica a partire dalle condizioni iniziali che sono descritte dalla statisitica di Maxwell-Boltzmann. Avremo dunque, in analogia con l'Eq. (8):

$$\overline{e^{-\beta W}} = \frac{Y_1}{Y_0} \tag{10}$$

Esplicitando, abbiamo

$$\frac{Y_1}{Y_0} = \frac{\int d\mathbf{y} e^{-\beta G_1}}{\int d\mathbf{y} e^{-\beta G_0}} =$$

$$= \frac{\int d\mathbf{x} d\mathbf{z}' \exp\{-\beta(\mathcal{H}_1(z) + \mathscr{H}(z') + h_{int}(z,z')\}}{\int d\mathbf{x} d\mathbf{z}' \exp\{-\beta(\mathcal{H}_0(z) + \mathscr{H}(z') + h_{int}(z,z')\}}$$

Quest'ultimo integrale può essere spezzato in due parti solo assumendo che la parte che dipende da entrambi i set di variabili sia trascurabile. In questo caso abbiamo:

$$\frac{Y_1}{Y_0} = \frac{\mathscr{Z}_{serb} \cdot Z_1}{\mathscr{Z}_{serb} \cdot Z_0} = \frac{Z_1}{Z_0} = \exp\{-\beta \Delta F\}$$

dove $\mathscr{Z}_{serb}$ è la funzione di partizione associata all'hamiltoniana che descrive solo le particelle del termostato. Ottenendo l' Eq. (1) in questa maniera abbiamo evidenziato il ruolo cruciale svolto dall'ipotesi assunta in precedenza nella nostra dimostrazione.

4 La variazione di energia libera come media d'equilibrio.

Supponiamo di voler calcolare la variazione di energia libera fra $\lambda = 0$ e $\lambda = 1$ (senza perdita di generalità). Possiamo procedere in diversi modi: ad esempio, partendo dalla relazione

$$F_B - F_A = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda},$$

e ricordando che $F_\lambda = -k_B T \log Z_\lambda$, possiamo derivare F_λ rispetto a λ:

$$\frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} = -\frac{k_B T}{Z_\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} Z_\lambda = -\frac{k_B T}{Z_\lambda} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \frac{\partial}{\partial \lambda} \exp\{-\beta H_\lambda\} =$$

$$= \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \frac{\exp\{-\beta H_\lambda\}}{Z_\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathcal{H}_\lambda = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda$$

dove con $\langle \cdot \rangle_\lambda$ intendiamo la media fatta all'equilibrio per un valore fissato di λ. La variazione di energia libera può allora essere espressa come

$$\Delta F = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda, \tag{11}$$

ovvero come un integrale di medie effettuate su stati di equilibrio al variare di λ.
Un procedimento equivalente si ottiene partendo da

$$F_B - F_A = -k_B T(\ln Z_1 - \ln Z_0) = -k_B T \ln\left(\frac{Z_1}{Z_0}\right)$$

$$= -k_b T \ln\left(\int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \frac{1}{Z_0} e^{-\beta \mathcal{H}_1}\right) = -k_b T \ln\left(\int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \frac{1}{Z_0} e^{-\beta(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0)} e^{-\beta \mathcal{H}_0}\right)$$

che equivale a dire

$$\Delta F = -k_B T \ln \left\langle e^{-\beta(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0)} \right\rangle_0 \tag{12}$$

4.1 Connessione con l'uguaglianza di Jarzynski

Analizziamo ora un processo che avviene in un tempo molto lungo ($\tau \to \infty$): in questo tipo di processi, detti *reversibili* o *adiabatici*, il sistema si trova sempre in equilibrio con la sorgente. Infatti in una trasformazione quasi-statica, l'hamiltoniana varia molto lentamente e il sistema può raggiungere immediatamente l'equilibrio termodinamico con il termostato. In tali condizioni il sistema evolverà in modo tale che la probabilità di trovarsi in un certo punto $\mathbf{x}$ dello spazio delle fasi al tempo t sia data dalla statistica canonica $\rho_\lambda(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_\lambda} \exp\{-\beta \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{x})\}$ con $\lambda = \lambda(t)$. Per questo motivo il lavoro compiuto è lo stesso per tutte le traiettorie:

$$W = \int_0^1 d\lambda \langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \rangle_\lambda$$

In questo limite, allora, l'ugauglianza di Jarzynski è equivalente all'Eq.(11), e pertanto è verificata.

Studiamo il limite oppsto ($\tau \to 0$): in queste condizioni il sistema non può spostarsi dalla condizione iniziale e il lavoro W non è altro che la differenza $\mathcal{H}_1(\mathbf{x}(0)) - \mathcal{H}_0(\mathbf{x}(0))$. Da questo risultato otteniamo che

$$\overline{e^{-\beta W}} = \left\langle e^{-\beta(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0)} \right\rangle_0 \tag{13}$$

in quanto il lavoro dipende solo dalla condizione iniziale $\mathbf{x}(0)$ che è una varabile descritta dalla statistica di Maxwell-Boltzmann. Anche in questo secondo caso limite, dunque, l'uguaglianza di Jarzynski è valida perchè si riduce banalmente all'Eq. (12).

4.2 Uguaglianza di Jarzynski e secondo principio della termodinamica

Data una funzione $g(x)$ convessa (i.e. $g''(x) \geq 0$) vale la disuguaglianza di Jensen:

$$\langle g(x) \rangle \geq g(\langle x \rangle). \tag{14}$$

In particolare, dall'Eq. (1) si ottiene

$$e^{-\beta\Delta F} = \overline{e^{-\beta W}} \geq e^{-\beta\overline{W}}$$

ovvero

$$\overline{W} \geq \Delta F.$$

5 Sviluppo in cumulanti dell'uguaglianza di Jarzynski

È ragionevole pensare che tanto più una trasformazione termodinamica è irreversibilie, tanto più cresce il lavoro dissipato $W_{diss} = \overline{W} - \Delta F$. Anche se l'Eq. (1) è valida per ogni protocollo, scegliendo una trasformazione troppo rapida dovremmo calcolare le medie su un numero alto di traiettorie per avere una stima corretta. Viceversa, con una trasformazione più lenta, i valori di W ottenuti si discosteranno tutti molto poco rispetto al valore medio. Per esprimere questa osservazione in maniera quantitativa, calcoliamo i *cumulanti* della variabile casuale W. I cumulanti κ_n di una variabile casuale X sono i coefficienti dello sviluppo in serie della funzione $g(t) = \ln \overline{e^{tX}}$:

$$g(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \kappa_n \frac{t^n}{n!}$$

Se sviluppiamo in serie di β l'espressione $\overline{e^{-\beta W}}$ otteniamo

$$\overline{e^{-\beta W}} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \overline{W^n} \frac{\beta^n}{n!}.$$

Prendendo il logaritmo e applicando l'uguaglianza di Jarzynski avremo

$$\Delta F = -k_B T \ln \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \overline{W^n} \frac{\beta^n}{n!} \right) = k_B T \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \left(\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \overline{W^n} \frac{\beta^n}{n!} \right)^k$$

Considerando solo i termini fino al secondo ordine in β abbiamo

$$\Delta F = k_B T \Big(\beta \overline{W} - \frac{1}{2} \overline{W^2} \beta^2 + \frac{1}{2} \overline{W}^2 \beta^2 + O(\beta^3) \Big) = \tag{15}$$

$$= \overline{W} - \frac{1}{2} \beta \sigma^2 + O(\beta^2) \tag{16}$$

Da questa equazione possiamo dedurre che, in prima approssimazione e per piccoli β, il lavoro dissipato può essere ottenuto da

$$W_{diss} = \overline{W} - \Delta F \simeq \frac{1}{2} \beta \sigma^2 \tag{17}$$

Concludendo, tanto più la trasformazione sarà irreversibile, tanto più le fluttuazioni di W saranno grandi, e quindi sarà necessario un numero elevato di dati per stimare bene la quantità a cui siamo interessati.