

# Jarzynskin yhtälö

Syventävien opintojen seminaari 5.5.2011

Aki Kutvonen



- Epätasapainotilojen työteoreema
- Useiden systeemien dynamiikka määräytyy vapaan energian gradienteista, joten vapaa energian mallinnus ja ymmärtäminen tärkeää
- Liittyy myös pienien systeemien termodynamiikkaan (ei käsitellä tässä esityksessä)
- Paikkaansapitävyyttä kritisoitu

$$\langle e^{-\beta W} \rangle_{A \rightarrow B} = e^{-B\Delta F}$$

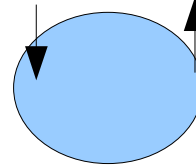
## Rakenne

- Kertausta: Vapaa energia, pääsäännöt ja lämpötila
- Yleistä Jarzynskin yhtälöstä ja termisestä ympäristöstä
- Termodynaaminen työ?
- Mitä käytännössä ja toimiiko edes
  - Termisen kytkennän vaikutus
- Pohdintaa ja loppusanat

## Kertausta

- Ensimmäinen pääsääntö
- Mitä eroa on lämmöllä ja työllä?
- Lämpötila equipartitioiteoreemasta

$$dU = dQ - dW$$



- Toinen pääsääntö  $dS \geq \frac{dQ}{T}$   $F = U - TS$
- Vapaa (Helmholtz) energia:

$$dF = dU - TdS - SdT = dQ - TdS - dW$$

- Siis jos systeemi ei tee työtä, F minimoituu lämpökylvyssä, sekä:

$$dW \geq dF \quad F = -\beta^{-1} \ln(Z) \quad (\text{oikeasti vain tasapainossa vastaa } U-TS)$$

- Kaikki siis paketissa, minimoidaan vain F..
  - Esim. simulaatiossa, mikä on F, se minimoituu, miten?
    - Lämpötilakin pitää jotenkin implementoida

## Yleistä Jarzynskistä

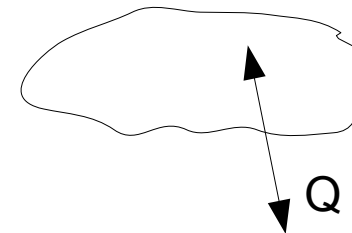
- Kontrolliparametria muutetaan useita kertoja samalla  $H = H(z(t); \lambda(t))$  tavalla, muutoksessa tehdään työtä

$$\lambda(t): \lambda(0) = A, \lambda(t_f) = B$$

- Systemi on termisesti kytkeytynyt ympäristöönsä muutoksen aikana (lämpökylpy)

- Heikosti? (nopea  $A \rightarrow B$ )

- ~eristetty systeemi  $\Rightarrow$  Hamiltonialainen kehitys
- Mukava numeeristen simulointien kannalta



- Vahvasti? (hidas  $A \rightarrow B$ )

- Lähellä tasapainojakaumaa kokoajan
- Reversiibeli prosessi, triviaalia

$$\langle e^{-\beta W} \rangle_{A \rightarrow B} = e^{-\beta \Delta F}$$

- Jotain sieltä väliltä?

- Pitäisi silti toimia, hyödyllisyys tulee juuri tästä

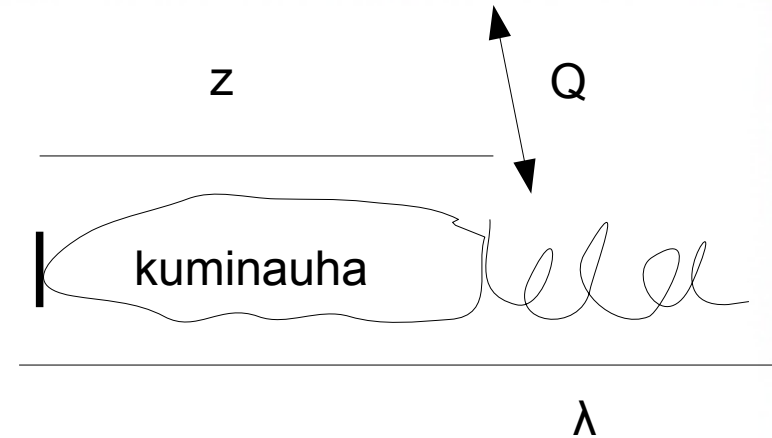
- Systemi ei välttämättä tasapainotilassa hetkellä  $t_f$ , mutta määritellään:

$$\Delta F = -\beta^{-1} [\ln(Z_B) - \ln(Z_A)]$$

$$Z_A = \int e^{-\beta H_A}$$

## Johdattelua

- Esimerkkisysteemi:
  - Seinä-kuminauha-jousi- vetäjä
  - Sisältää termisen ympäristön, kontrolliparametrin, tutkittavan systeemin jne



- Kaikki ei kuitenkaan ehkä täysin triviaalia:

$$H(z, \lambda(t)) = H_0(z) + U(z, \lambda(t)) \quad (+Q)$$

$$W = \int F dz, \text{ vai } W = \int F d\lambda \quad F?$$

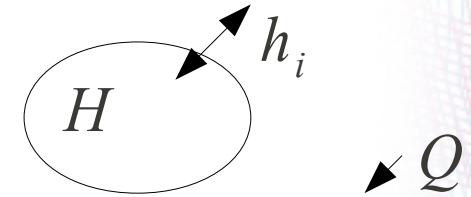
- Tiedetään  $dW \geq dF$
- Jos  $\lambda(t)$  hidas:  $\langle \Delta W \rangle_h = \Delta F$
- Jos  $\lambda(t)$  nopea:  $\langle \Delta W \rangle_n > \Delta F$        $\Delta U \approx \Delta W$        $\langle e^{-\beta W} \rangle_h = \langle e^{-\beta W} \rangle_n?$
- Eli mitä nopeampaa vedetään, sitä enemmän työtä tehdään?
  - Tehdään kuminauhan lämmitystyötä

## Tarkemmin työstä

$$H_T(\Gamma; \lambda) = H(z, \lambda) + H_E(y) + h_i(z, y)$$

$$H_E(y)$$

- H esim kuminauhaesimerkin  $H = H_0 + U$
- Määritellään



$$\Delta U = H(z(t_f); B) - H(z(0); A) = \int_0^{t_f} \frac{\partial H(z(t), \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \dot{\lambda} dt + \int_0^{t_f} \frac{\partial H(z(t), \lambda(t))}{\partial z(t)} \dot{z} dt$$

- Tulkitaan termodynamiikan ensimmäiseksi pääsäännöksi (oikeastaan on vain kun vuorovaikutus on pieni)
- Työ on kontrolliparametrin muutosta, lämpö on systeemin sopeutumista uuden kontrolliparametrin arvoon
- toisaalta:

$$H_T(\Gamma(t_f); \lambda(t_f)) - H_T(\Gamma(0); \lambda(0)) = \int_0^{t_f} \frac{dH_T(\Gamma(t); \lambda(t))}{dt} dt = \dot{Q}$$

$$\int_0^{t_f} \frac{dH_T(\Gamma; \lambda)}{d\Gamma} \dot{\Gamma} dt + \int_0^{t_f} \frac{dH_T(\Gamma; \lambda)}{d\lambda} \dot{\lambda} dt = \int_0^{t_f} \frac{dH(z; \lambda)}{d\lambda} \dot{\lambda} dt = W$$

- Eli kokonaisenergian muutos on työ, mutta toimiiko:  $\frac{dH_T(\Gamma; \lambda)}{d\Gamma} \dot{\Gamma} = 0 \forall \lambda$ ?

## Käytännössä mitä?

- Valitaan siis joku systeemi

$$H(z, \lambda(t)) = H_0(z) + U(z, \lambda(t))$$

- Valitaan protokolla

$$\lambda(t): \lambda(0) = A, \lambda(t_f) = B$$

- Lasketaan

$$W = \int_0^{t_f} \frac{dH(z; \lambda)}{d\lambda} \dot{\lambda} dt = \int_0^{t_f} \frac{dU(z; \lambda)}{d\lambda} \dot{\lambda} dt$$

$$\longrightarrow \langle e^{-\beta W} \rangle_{A \rightarrow B} = e^{-\beta \Delta F}$$

- Oletetaan nyt vaikka että osataan laskea  $dF$
- Mutta odotusarvo mistä?
  - Jos protokolla hyvin hidas, kivasti  $dW = dF$
  - Jos protokolla hyvin nopea, ei lämmönvaihtoa ja hamiltonilainen kehitys
    - Tiedetään  $z(t)$  kehitys, systeemi eristetty (mutta  $Q=0?$ ):

$$H_T = H \Rightarrow W(z(0)) = H(z(t_f), \lambda(t_f)) - H(z(0), \lambda(0))$$

- Sämplätään vain vain  $z(0)$  alun kanonisesta jakaumasta

$$\langle e^{-\beta W} \rangle_{A \rightarrow B} = \int p(z_0) e^{-\beta W(z_0)} dz_0$$

## Termistä kytkentää 1/2

- Kivasti toimii edellämainituissa tapauksissa, mutta todellinen hyöty olisi systeemeille, joilla on terminen kytkentä ja protokolla vie systeemin epätasapainotiloihin
- Yleisemmissä tapauksissa tilannetta käsitellään yleensä Markovin prosessilla, varsinkin jos pitää laskea jotain
- Näissä oletetaan ainakin jossain mielessä detailed balance:
  - Oikeasti siis tasapainoprosessi?

$$\frac{1}{Z_\lambda} e_q^{-\beta H_\lambda(x)} P_\lambda(x \rightarrow x') = \frac{1}{Z_\lambda} e_q^{-\beta H_\lambda(x')} P_\lambda(x' \rightarrow x)$$

- Väittävät: Vaikka mikroskooppinen irreversiibeliys pätee, eli jokaisella lambda transitio  $x \rightarrow x'$  on yhtä tn kuin  $x' \rightarrow x$ , niin silti makroskooppisesti ei reversiibeli, koska:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle_{A \rightarrow B} = e^{-B\Delta F} \Rightarrow \langle W \rangle \geq F$$

Sisältääkö oikeasti jotain fysiikkaa?

## Termistä kytkentää 2/2

- Lämpökytkentää voitaisiin myös mallintaa Langevinin yhtälöllä (Brownin liike):

$$m \ddot{x}_i - \gamma \dot{x}_i + \frac{\partial V}{\partial x_i} = \xi_i \quad \langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle \propto \delta_{i,j} \delta(t-t') \mu T$$

- Näin johdettu, että JY pätee vain lineaarisen vasteen alueella ja yleisemmin:

$$\left\langle e^{\frac{-1}{2} \beta W_{A \rightarrow B}} \right\rangle_{A \rightarrow B} / \left\langle e^{\frac{-1}{2} \beta W_{B \rightarrow A}} \right\rangle_{B \rightarrow A} = e^{-B \Delta F}$$

- Kaikki eivät tähän usko (esim Jarzynski & Crooks)

## Loppusanat

- Ei tästä ihan selvyyttä ole toimiiko loppujenlopuksi vai ei
  - Vaikea kokeellisesti määrittää  $W$  ja  $F$
  - Simulaatioiden kannalta terminen kytkentä ja epätasapaino vaikeita
  - Analyyttisiä vastaesimerkkejä?
- Aiheeseen liittyy esim. Crooksin flukтуаatioteoria
- Monet kuitenkin käyttävät Jarzynskia ja luottavat sen toimintaan
  - Ovatko nämä systeemit vain olleet lähellä tasapainoprosessia?
- Kvanttiversiokin löytyy