Termodinámica Avanzada

Guía 4: Relaciones de trabajo, parte 2

Jarzynski contraataca

¿Qué sabemos hasta ahora?

- 2° Ley $\longrightarrow W \geq \Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (trabajo hecho **sobre** el sistema)

¿Qué sabemos hasta ahora?

- 2° Ley $\longrightarrow W \geq \Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (trabajo hecho **sobre** el sistema)
- La evolución del sistema y el trabajo estarán dados por las condiciones iniciales (x_i, p_i) y algún protocolo $L(t)$

¿Qué sabemos hasta ahora?

- 2° Ley $\longrightarrow W \geq \Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (trabajo hecho **sobre** el sistema)
- La evolución del sistema y el trabajo estarán dados por las condiciones iniciales (x_i, p_i) y algún protocolo $L(t)$
- Dado el protocolo inverso $L^*(t) \Longrightarrow \Delta F^* = -\Delta F$ y por lo tanto $W^* = -W \leq -\Delta F = \Delta F^* \longrightarrow$ violación a la 2° Ley

¿Qué sabemos hasta ahora?

- 2° Ley $\longrightarrow W \geq \Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (trabajo hecho **sobre** el sistema)
- La evolución del sistema y el trabajo estarán dados por las condiciones iniciales (x_i, p_i) y algún protocolo $L(t)$
- Dado el protocolo inverso $L^*(t) \Longrightarrow \Delta F^* = -\Delta F$ y por lo tanto $W^* = -W \leq -\Delta F = \Delta F^* \longrightarrow$ violación a la 2° Ley
- Pero la 2° Ley tiene un carácter estadístico $\Longrightarrow \langle W \rangle \geq \Delta F$ y para sistemas **macroscópicos** las fluctuaciones están suprimidas

¿Qué sabemos hasta ahora?

- 2° Ley $\longrightarrow W \geq \Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (trabajo hecho **sobre** el sistema)
- La evolución del sistema y el trabajo estarán dados por las condiciones iniciales (x_i, p_i) y algún protocolo $L(t)$
- Dado el protocolo inverso $L^*(t) \Longrightarrow \Delta F^* = -\Delta F$ y por lo tanto $W^* = -W \leq -\Delta F = \Delta F^* \longrightarrow$ violación a la 2° Ley
- Pero la 2° Ley tiene un carácter estadístico $\Longrightarrow \langle W \rangle \geq \Delta F$ y para sistemas **macroscópicos** las fluctuaciones están suprimidas

Las **relaciones de trabajo** ponen límites a las fluctuaciones

Relaciones de trabajo

Crooks

$$\frac{\rho(W)}{\rho^*(-W)} = e^{\beta(W-\Delta F)}$$

Jarzynski

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

Para un sistema macro no esperamos violaciones a la 2° Ley pero para un sistema micro, por ahí sí. Jarzynski nos limita estas posibles violaciones.

Crooks suprime (exponencialmente) las violaciones a la 2° Ley para el proceso inverso.

Restricciones a la forma

Las relaciones de trabajo ponen restricciones tanto al **valor** (Jarzynski) de las fluctuaciones como a la **forma**.

Restricciones a la forma

Las relaciones de trabajo ponen restricciones tanto al **valor** (Jarzynski) de las fluctuaciones como a la **forma**.

Dada $\rho^*(W)$ gaussiana, veamos que $\rho(W)$ también debe serlo:

Ejercicio 2

$$\rho(W) = e^{\beta(W-\Delta F)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_*^2}} e^{-\frac{(-W-\overline{W}^*)^2}{2\sigma_*^2}}$$

Ejercicio 2

$$
\begin{aligned}
\rho(W) &= e^{\beta(W-\Delta F)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_*^2}} e^{-\frac{(-W-\overline{W}^*)^2}{2\sigma_*^2}} \\
&= \frac{e^{-\beta\Delta F}}{\sqrt{2\pi\sigma_*^2}} e^{-\frac{1}{2\sigma_*^2}[(-W-\overline{W}^*)^2-2\sigma_*^2\beta W]}
\end{aligned}
$$

Ejercicio 2

$$
\begin{aligned}
\rho(W) &= e^{\beta(W-\Delta F)}\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_*^2}}e^{-\frac{(-W-\overline{W}^*)^2}{2\sigma_*^2}} \\
&= \frac{e^{-\beta\Delta F}}{\sqrt{2\pi\sigma_*^2}}e^{-\frac{1}{2\sigma_*^2}[(-W-\overline{W}^*)^2-2\sigma_*^2\beta W]} \\
&= \frac{e^{-\beta\Delta F}}{\sqrt{2\pi\sigma_*^2}}e^{-\frac{1}{2\sigma_*^2}[(W-(\sigma_*^2\beta-\overline{W}^*))^2-(\sigma_*^2\beta-\overline{W}^*)^2+(\overline{W}^*)^2]}
\end{aligned}
$$

Ejercicio 2

$$
\begin{aligned}
\rho(W) &= e^{\beta(W-\Delta F)}\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_*^2}}e^{-\frac{(-W-\overline{W}^*)^2}{2\sigma_*^2}} \\
&= \frac{e^{-\beta\Delta F}}{\sqrt{2\pi\sigma_*^2}}e^{-\frac{1}{2\sigma_*^2}[(-W-\overline{W}^*)^2-2\sigma_*^2\beta W]} \\
&= \frac{e^{-\beta\Delta F}}{\sqrt{2\pi\sigma_*^2}}e^{-\frac{1}{2\sigma_*^2}[(W-(\sigma_*^2\beta-\overline{W}^*))^2-(\sigma_*^2\beta-\overline{W}^*)^2+(\overline{W}^*)^2]} \\
&= \frac{C}{\sqrt{2\pi\sigma_*^2}}e^{-\frac{1}{2\sigma_*^2}[W-(\sigma_*^2\beta-\overline{W}^*)]^2}
\end{aligned}
$$

$\Longrightarrow$ es una gaussiana con varianza $\sigma_*^2 = \sigma$ y valor medio $\overline{W} = \beta\sigma_*^2 - \overline{W}^*$

Ejercicio 2

$$\overline{W} = \beta\sigma_*^2 - \overline{W}^* \quad \Longrightarrow \boxed{\overline{W} + \overline{W}^* = \beta\sigma_*^2}$$

Ejercicio 2

$$\overline{W} = \beta\sigma_*^2 - \overline{W}^* \quad \Longrightarrow \boxed{\overline{W} + \overline{W}^* = \beta\sigma_*^2}$$

Además por normalización (la integral debe dar 1)

$$C = 1 \iff \frac{(\beta\sigma^2 - \overline{W}^*)^2 - (\overline{W}^*)^2}{2\sigma^2} - \beta\Delta F = 0$$

Ejercicio 2

$$\overline{W} = \beta\sigma_*^2 - \overline{W}^* \quad \Longrightarrow \boxed{\overline{W} + \overline{W}^* = \beta\sigma_*^2}$$

Además por normalización (la integral debe dar 1)

$$C = 1 \iff \frac{(\beta\sigma^2 - \overline{W}^*)^2 - (\overline{W}^*)^2}{2\sigma^2} - \beta\Delta F = 0$$

$$\boxed{\overline{W} - \overline{W}^* = 2\Delta F}$$

Implicancias

$\overline{W} - \overline{W}^* = 2\Delta F$

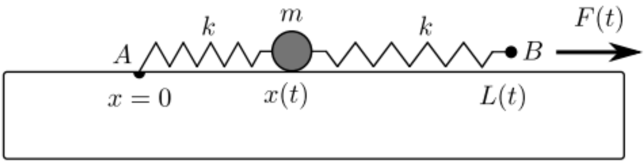
Podemos medir ΔF a partir de $\overline{W}$ y $\overline{W}^*$.

$\overline{W} + \overline{W}^* = \beta\sigma_*^2$

Es un teorema de *fluctuación-disipación*: $\beta\sigma^2 = 2(\overline{W} - \Delta F) \longrightarrow$ cuanto más irreversible es el proceso, más fluctuaciones.

Una aplicación

El sistema



- $k = m\omega^2$
- $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2[x^2 + (x-L)^2]$
- Si $t < 0 \longrightarrow L(t) = L_i$ y en eq. con un reservorio a T.
- Si $0 < t < \tau \longrightarrow$ se aísla del reservorio y $L(t) = L_i + vt$, $v =$cte.

Nos puede interesar calcular ΔF, ver las fluctuaciones, estudiar las probabilidades, etc.

Procedimiento

Energía libre

$\Delta F = F(L_f) - F(L_i)$. Recordando que $F = -kT \ln Z$

$$e^{-\beta \Delta F} = \frac{Z_f}{Z_i}$$

Procedimiento

Energía libre

$\Delta F = F(L_f) - F(L_i)$. Recordando que $F = -kT \ln Z$

$$e^{-\beta \Delta F} = \frac{Z_f}{Z_i}$$

En este problema,

$$Z(L) = Ae^{-\frac{\beta m\omega^2 L^2}{4}} \quad \Longrightarrow \quad \Delta F = \frac{m\omega^2}{4}(L_f^2 - L_i^2) = \frac{m\omega^2}{4} v\tau(2L_i + v\tau)$$

Procedimiento

Densidad de probabilidad

Sabiendo la densidad de probabilidad[1] $\rho(x_i, p_i)$, usamos la guía 1

$$\rho(W) = \int dx_i dp_i \, \rho(x_i, p_i) \, \delta(W - W(x_i, p_i))$$

con $\rho(x_i, p_i) = e^{-\beta H}/Z(L_i)$.

[1] Cada realización del proceso depende del estado microscópico inicial del sistema que depende de las variables aleatorias iniciales x_i y p_i. La dens. de prob. estará dada por el ensamble canónico.

Procedimiento

Densidad de probabilidad

Sabiendo la densidad de probabilidad $\rho(x_i, p_i)$, usamos la guía 1

$$\rho(W) = \int dx_i dp_i \, \rho(x_i, p_i) \, \delta(W - W(x_i, p_i))$$

con $\rho(x_i, p_i) = e^{-\beta H}/Z(L_i)$. Para hallar $W(x_i, p_i)$,

$$W(x_i, p_i) = \int_0^\tau dt \, \dot{L}(t) \, \frac{\partial H}{\partial L}(x(t), p(t); L(t))$$

Procedimiento

Densidad de probabilidad

Sabiendo la densidad de probabilidad $\rho(x_i, p_i)$, usamos la guía 1

$$\rho(W) = \int dx_i dp_i \, \rho(x_i, p_i) \, \delta(W - W(x_i, p_i))$$

con $\rho(x_i, p_i) = e^{-\beta H}/Z(L_i)$. Para hallar $W(x_i, p_i)$,

$$W(x_i, p_i) = \int_0^\tau dt \, \dot{L}(t) \, \frac{\partial H}{\partial L}(x(t), p(t); L(t))$$

Pero vamos a necesitar $x = x(t, x_i, p_i)$

$$\ddot{x} + 2\omega^2 x = \omega^2 L(t) \,, \quad x(0) = x_i, \dot{x}(0) = p_i/m$$

Resultados

Para este problema,

$$x(t) = \frac{L_i + vt}{2} - \frac{L_i - 2x_i}{2}\cos(\omega_0 t) + \frac{2p_i - mv}{2m\omega_0}\sin(\omega_0 t)$$

$$W(x_i, p_i) = \frac{mv\omega_0^2}{2}\left\{\frac{\tau}{4}(2L_i + v\tau) + \frac{L_i - 2x_i}{2\omega_0}\sin(\omega_0 t) - \frac{2p_i - mv}{2m\omega_0^2}(1 - \cos(\omega_0 t))\right\}$$

donde $\omega_0^2 = 2\omega^2$.

Resultados

Para este problema,

$$x(t) = \frac{L_i + vt}{2} - \frac{L_i - 2x_i}{2}\cos(\omega_0 t) + \frac{2p_i - mv}{2m\omega_0}\sin(\omega_0 t)$$

$$\begin{aligned} W(x_i, p_i) = \frac{mv\omega_0^2}{2}\Bigg\{ & \frac{\tau}{4}(2L_i + v\tau) + \frac{L_i - 2x_i}{2\omega_0}\sin(\omega_0 t) \\ & - \frac{2p_i - mv}{2m\omega_0^2}(1 - \cos(\omega_0 t))\Bigg\} \end{aligned}$$

donde $\omega_0^2 = 2\omega^2$. Notemos que $\rho(x_i, p_i)$ es gaussiana, por lo tanto $\rho(W)$ también lo será $\longrightarrow$ podemos calcular directamente σ^2 y $\overline{W}$,

$$\overline{W} = \frac{mv\omega^2}{4}\left[\frac{v}{\omega^2}(1 - \cos(\omega_0\tau)) + \tau(2L_i + v\tau)\right]$$

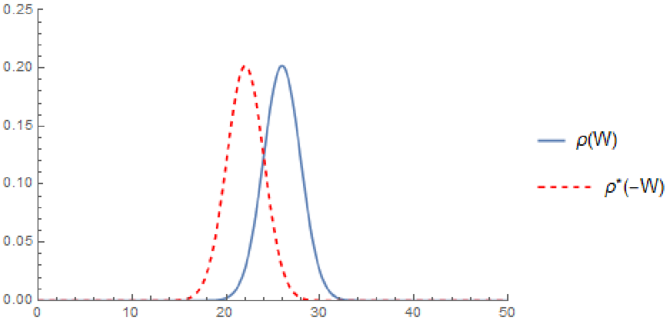
$$\sigma^2 = \left\langle (W - \overline{W})^2 \right\rangle = \frac{mv^2}{2\beta}(1 - \cos(\omega_0\tau))$$

Resultados

Entonces resulta

$$\rho(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(W-\overline{W})^2}{2\sigma^2}} \quad , \quad \rho^*(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(W-\overline{W}^*)^2}{2\sigma^2}}$$

con $\overline{W}^* = \beta\sigma^2 - \overline{W}$ en donde para el proceso inverso hay que tener en cuenta que $L_i^* = L_f = L_i + v\tau$, $v^* = -v$.



Otros sistemas conocidos

Algunos ejemplos

Movimiento browniano

Una partícula en un potencial $V_\lambda(x) = \frac{1}{2}k(x-\lambda)^2$,

$$\dot{x} = -\frac{k}{\gamma}(x-\lambda) + \xi(t)$$

con γ: coef. de viscosidad y $\xi(t)$ un término de ruido tal que $\langle \xi(t)\xi(t') \sim \delta(t-t') \rangle$.

Algunos ejemplos

Movimiento browniano

Una partícula en un potencial $V_\lambda(x) = \frac{1}{2}k(x-\lambda)^2$,

$$\dot{x} = -\frac{k}{\gamma}(x-\lambda) + \xi(t)$$

con γ: coef. de viscosidad y $\xi(t)$ un término de ruido tal que $\langle \xi(t)\xi(t') \sim \delta(t-t') \rangle$. El trabajo

$$W = \int_0^\tau dt\, \dot{\lambda}\, \frac{\partial H}{\partial \lambda} \qquad \Longleftrightarrow \qquad \dot{W} = -k\dot{\lambda}(x - \dot{\lambda}t)$$

Algunos ejemplos

Movimiento browniano

Una partícula en un potencial $V_\lambda(x) = \frac{1}{2}k(x-\lambda)^2$,

$$\dot{x} = -\frac{k}{\gamma}(x-\lambda) + \xi(t)$$

con γ: coef. de viscosidad y $\xi(t)$ un término de ruido tal que $\langle \xi(t)\xi(t') \sim \delta(t-t')\rangle$. El trabajo

$$W = \int_0^\tau dt\, \dot{\lambda}\, \frac{\partial H}{\partial \lambda} \quad \Longleftrightarrow \quad \dot{W} = -k\dot{\lambda}(x - \dot{\lambda} t)$$

Cadena de spin

$$H = \sum_i J\sigma_i\sigma_{i+1} - B(t)\sum_i \sigma_i \quad \Longrightarrow \quad \dot{W} = -\dot{B}(t)\sum_i \sigma_i$$

Cálculos

A veces obtener soluciones analíticas no es sencillo; además, muchas veces no se puede obtener una expresión para $\Delta F \Longrightarrow$ se mide $\rho(W)/\rho^*(-W)$ y se repite muchas veces el mismo protocolo para obtener estadística. Esto nos asegura que trayectorias muy poco probables no realicen contribuciones significativas al valor medio (estadística grande).

Cálculos

A veces obtener soluciones analíticas no es sencillo; además, muchas veces no se puede obtener una expresión para $\Delta F \Longrightarrow$ se mide $\rho(W)/\rho^*(-W)$ y se repite muchas veces el mismo protocolo para obtener estadística. Esto nos asegura que trayectorias muy poco probables no realicen contribuciones significativas al valor medio (estadística grande)

$\longrightarrow$ otra forma de obtener el trabajo es generando trayectorias (muestras) de acuerdo a la dinámica del sistema.

Un paper de interés

Article | Published: 21 September 2020

Machine learning the thermodynamic arrow of time

Alireza Seif, Mohammad Hafezi & Christopher Jarzynski

Nature Physics (2020) | Cite this article

3937 Accesses | **185** Altmetric | Metrics

https://www.nature.com/articles/s41567-020-1018-2
(https://arxiv.org/pdf/1909.12380.pdf)

Sobre el paper

Idea

- Sistemas macroscópicos poseen una *flecha del tiempo*; sistemas microscópicos pueden ser reversibles en el tiempo (violación de la 2° Ley).
- Sin embargo, las fluctuaciones pueden volver difusa la flecha de tiempo.
- Generando trayectorias microscópicas (directas y reversas) $\longrightarrow$ ¿ML puede adivinar la dirección de la flecha de tiempo?. Es decir, distinguir entre una trayectoria directa e inversa.

Sobre el paper

Idea

- Sistemas macroscópicos poseen una *flecha del tiempo*; sistemas microscópicos pueden ser reversibles en el tiempo (violación de la 2° Ley).
- Sin embargo, las fluctuaciones pueden volver difusa la flecha de tiempo.
- Generando trayectorias microscópicas (directas y reversas) $\longrightarrow$ ¿ML puede adivinar la dirección de la flecha de tiempo?. Es decir, distinguir entre una trayectoria directa e inversa.

Resultados

- Dada una trayectoria microscópica (input), el algoritmo puede discernir entre las direcciones del tiempo.
- En los casos donde la flecha no está muy clara, puede obtener la probabilidad de que ese proceso ocurra.
- A su vez, puede obtener la termodinámica y la física detrás del proceso (trabajo, entropía, etc).

Resultados

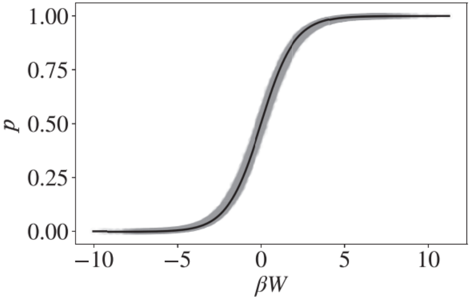


Figure: Browniano

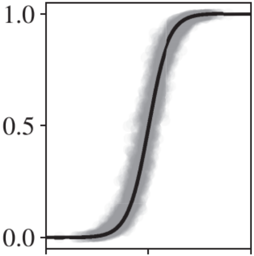


Figure: Cadena spin

- Línea negra: probabilidad teórica // Nube gris: output de la red neuronal (simulaciones)