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 L'energia libera di Helmotz in termodinamica

Si definisce l'energia libera di Helmotz F di un sistema

$$F = U - TS \tag{3}$$

dove U è l'energia interna, T è la temperatura e S è l'entropia. In una trasformazione che porta il sistema da uno stato termodinamico A ad uno stato termodinamico B si ha

$$W = \int_A^B dW = \int_A^B (dU - dQ) \tag{4}$$

dove W è il lavoro compiuto sul sistema dall'esterno.
Se il sistema compie una trasformazione a temperatura costante, allora

$$\int_A^B dW = \int_A^B (dU - dQ) = \Delta U - T \int_A^B \frac{dQ}{T}. \tag{5}$$

Usando il Teorema di Clausius

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A), \tag{6}$$

si ha

$$W \geq \Delta U - T\Delta S = \Delta F, \tag{7}$$

dove il segno di uguaglianza si ha per una trasformazione reversibile.
In una trasformazione termodinamica, dunque, la variazione di energia libera indica la quantità di lavoro minima che dobbiamo fornire al sistema affinchè questa trasformazione avvenga isotermicamente. Allo stesso tempo $-\Delta F$ indica il massimo lavoro che il sistema può compiere isotermicamente. Notiamo che la quantità $W - \Delta F \geq 0$ rappresenta il lavoro dissipato dal sistema, associata all'aumento dell'entropia durante un processo irreversibile.
In un sistema termodinamico all'equilibrio descritto dall'Hamiltoniana $\mathcal{H}$ in contatto con un termostato a temperatura T, si ottiene la seguente relazione fra l'energia libera di Helmotz F e la funzione di partizione del sistema Z

$$F = -k_B T \log Z.$$

3 Trasformazione termodinamiche 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 $\lambda(t) \in [0, 1]$ che specifica univocamente il valore dei parametri esterni. Una specifica trasformazione $\lambda(t)$, $0 \leq t \leq t_f$, è chiamata *protocollo.* Tutte le grandezze del tipo $\mathcal{A}_\lambda$ (ad esempio la funzione di partizione Z_λ o il valore dell'energia interna F_λ) sono da intendersi come quantità calcolate all'equilibrio, alla temperatura T e relative all'hamiltoniana corrispondente ad un preciso valore di λ.
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 $\langle\cdot\rangle$.

Supponiamo di voler calcolare la variazione di energia libera fra $\lambda = 0$ e $\lambda = 1$. 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:

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

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

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

$$\Delta F = \int_0^1 d\lambda \langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \rangle_\lambda, \tag{8}$$

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

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

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

che equivale a dire

$$\Delta F = -k_B T \ln \left\langle e^{-\beta (\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0)} \right\rangle_0 \tag{9}$$

L' Eq. (8) e l'Eq. (9) sono due relazioni valide per ottenere la variazione di energia interna in funzione di medie all'equilibrio. Vedremo in seguito in che modo queste due relazioni sono legate all'uguaglianza di Jarzynski.

Supponiamo, ora, di aver fissato il protocollo e l'intervallo di tempo t_f in cui avviene la trasformazione: per una specifica traiettoria nello spazio delle fasi $\mathbf{x}(t)$ il lavoro fornito al sistema è definito come

$$W = \int_0^{t_f} dt \dot{\lambda} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}(\mathbf{x}(t)). \tag{10}$$

In un sistema isolato[1] il lavoro così definito è proprio la differenza fra i due valori assunti dall'hamiltoniana al tempo finale e iniziale:

$$W = \mathcal{H}_{\lambda=1}(\mathbf{x}(t_f)) - \mathcal{H}_{\lambda=0}(\mathbf{x}(0)). \tag{11}$$

4 Verifica dell'uguaglianza di Jarzynski per casi limite

Osserviamo, innanzi tutto, che l'Eq. (1) è consistente con la disuguaglianza (7), e che pertanto non contraddice la termodinamica. Data una funzione $g(x)$ convessa (i.e. $g''(x) \geq 0$) vale la disuguaglianza di Jensen:

$$\langle g(x) \rangle \geq g(\langle x \rangle). \tag{12}$$

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

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

ovvero

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

Analizziamo ora un processo che avviene in un tempo molto lungo ($t_f \to \infty$): 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'ugaugliaanza di Jarzynski è equivalente all'Eq.(8), e pertanto è verificata.

[1] In questo contesto usiamo il termine *isolato* per indicare che le uniche interazioni del sistema con l'esterno sono descritte dall'hamiltoniana H_λ. Ovviamente il sistema in questione scambia energia con l'esterno, ma questo lavoro e puramente meccanico e non avviene tramite scambi di calore.

Studiamo il limite oppsto ($t_f \to 0$): 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

$$\overline{e^{-\beta W}} = e^{-\beta \langle \mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0 \rangle_0}$$

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. (9).

5 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 $\mathbf{x}(\mathrm{t})$ che dipende solamente da $\mathbf{x}(0)$ e dall'hamiltoniana $\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{x})$ mentre λ varia tra 0 e 1. 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 $f(\mathbf{x}, t = 0) = \frac{1}{Z_0} \exp\{-\beta \mathcal{H}_0(\mathbf{x})\}$. La distribuzione $f(\mathbf{x}, t)$ evolve nel tempo seguendo l'equazione di Liouville $\frac{\partial f}{\partial t} = -\{f, \mathcal{H}_\lambda\}$, dove con $\{\cdot, \cdot\}$ indichiamo le parentesi di Poisson. In particolare, lungo una traiettoria $\mathbf{x}(t)$, $0 \leq t \leq t_f$, $f(\mathbf{x}(t), t)$ è costante:

$$f(\mathbf{x}(t), t) = f(\mathbf{x}(0), 0) = \frac{1}{Z_0} \exp\{-\beta H_{\lambda=0}(\mathbf{x}_0)\}$$

Sfruttando la definizione Eq. (11) ed indicando con $\mathbf{x}$ l'evoluto al tempo t_f della condizione iniziale $\mathbf{x}_0$, abbiamo:

$$\begin{aligned} \overline{e^{-\beta W}} &= \int d\mathbf{x}_0 f(\mathbf{x}_0, 0) \exp\{-\beta(\mathcal{H}_1(\mathbf{x}) - \mathcal{H}_0(\mathbf{x}_0))\} = \\ &= \frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{x}_0 \exp\{-\beta \mathcal{H}_1(\mathbf{x})\} = \\ &= \frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{x} \exp\{-\beta \mathcal{H}_1(\mathbf{x})\} = \frac{Z_1}{Z_0}. \qquad (13) \\ & \qquad (14) \end{aligned}$$

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. (13):

$$\overline{e^{-\beta W}} = \frac{Y_1}{Y_0} \tag{15}$$

L'equazione che abbiamo ottenuto dipende unicamente dall'hamiltoniana iniziale $\mathcal{G}_0$ e da quella finale $\mathcal{G}_1$ del sistema, e continua ad essere valida per ogni tipo di trasformazione, per ogni traiettoria γ, e per ogni intervallo di tempo t_f.
Nel paragrafo 4 abbiamo già ottenuto l'espressione di $\overline{e^{-\beta W}}$ nel caso limite

$t_f \to \infty$ (equazione (8)). Ma avendo appena dimostrato che l'espressione non dipende in alcun modo dal tempo che impieghiamo per compiere la trasformazione, allora la (8) sarà valida per ogni t_f e per ogni protocollo scelto. Otteniamo dunque

$$\overline{e^{-\beta W}} = e^{-\beta \Delta F} \tag{16}$$

per ogni protocollo fissato e per ogni intervallo di tempo t_f. L'ultima equazione è proprio l'uguaglianza di Jarzynski.
A prima vista si potrebbe pensare che nel passare dalla (15) alla (16) non abbiamo utilizzato l'ipotesi richiesta in precedenza, ovvero che il termine di interazione h_{int} sia trascurabile rispetto agli altri termini che compaiono in $\mathcal{G}_\lambda$. In realtà, in questo passaggio, abbiamo fatto ricorso all' equazione (8) che è un risultato della meccanica statistica classica: come abbiamo già ricordato, la distribuzione di probabilità canonica, si ottiene soltanto assumendo che h_{int} sia piccola, quindi in realtà stiamo implicitamente tenendo in considerazione questo fatto. Possiamo vedere questo fatto più chiaramente se esplicitiamo ancora la (15). Infatti se scriviamo l'espressione di Y, 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 la (1) in questa maniera abbiamo evidenziato il ruolo cruciale svolto dall'ipotesi assunta in precedenza nella nostra dimostrazione.

6 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

$$\Delta F = k_B T \Big(\beta \overline{W} - \frac{1}{2} \overline{W^2} \beta^2 + \frac{1}{2} \overline{W}^2 \beta^2 + O(\beta^3) \Big) = \tag{17}$$

$$= \overline{W} - \frac{1}{2} \beta \sigma^2 + O(\beta^2) \tag{18}$$

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

$$W_{diss} = \overline{W} - \Delta F \simeq \frac{1}{2} \beta \sigma^2 \tag{19}$$

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.