

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Area Didattica di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Fisica “Ettore Pancini”



Laurea triennale in Fisica

Uguaglianza di Jarzynski in meccanica classica

Relatori:

Prof. Antonio De Candia

Candidato:

Lorenzo Correale
Matricola N85000734

A.A. 2016/2017

Indice

1	L'uguaglianza di Jarzynski in meccanica classica	5
1.1	L'energia libera in termodinamica	5
1.2	Formalismo Hamiltoniano e trasformazioni termodinamiche	6
1.3	Dimostrazione	7
1.3.1	Casi limite	8
1.3.2	Caso generale	8
1.3.3	Commenti	10
1.4	Sviluppo in cumulanti	12
2	Teorema di fluttuazione dettagliata	14
2.1	Dimostrazione	15
2.2	Relazione con l'Uguaglianza di Jarzynski	19
3	Applicazione a un gas ideale	21
3.1	Formulazione del problema	21
3.2	Calcoli teorici	22
3.2.1	Media di $e^{\beta W}$	22
3.2.2	La distribuzione dei lavori	24
3.2.3	Limite di volume grande e pistone veloce	25
3.3	Confronto con simulazioni numeriche	27
3.4	Commento sul numero di iterazioni	29
A	La disuguaglianza di Jensen	33
B	Cumulanti	34
C	Calcolo della media	36
D	Calcolo della distribuzione dei lavori	39
E	Teorema di Liouville	42

Introduzione

L'uguaglianza di Jarzynski è un'identità che riguarda sistemi fisici sottoposti a una data trasformazione termodinamica. In particolare, dati gli stati iniziali e finali del processo, è possibile calcolare la variazione di energia libera ΔF per il sistema in questione. Questa risulta naturalmente essere una quantità di equilibrio. Al contrario, la quantità W , che è il lavoro svolto in una particolare realizzazione del processo, all'interno della quale conosciamo le condizioni iniziali di tutti i sistemi di interesse, è legata agli stati intermedi per cui passa il sistema, che non sono necessariamente di equilibrio. L'uguaglianza di Jarzynski ci permette allora di legare queste due quantità mediante la relazione

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

Le parentesi $\langle \dots \rangle$ indicano una media su tutte le possibili realizzazioni del processo, determinate da tutte le possibili condizioni iniziali del sistema e descritte da una certa distribuzione di probabilità.

Tale relazione non dipende dal particolare processo che si intende realizzare, perciò è del tutto generale e trova molte applicazioni in ambiti della meccanica statistica e in simulazioni numeriche.

All'interno di questa tesi ci proponiamo di dimostrare la validità dell'uguaglianza per sistemi classici le cui condizioni iniziali siano campionate canonicamente, seguendo il lavoro originale di Jarzynski e lavorando col formalismo Hamiltoniano, individuandone anche limiti di verifica sperimentale mediante lo sviluppo in cumulanti.

Successivamente è discussa anche una generalizzazione dell'uguaglianza, nota come "Teorema di fluttuazione dettagliata", che fornisce un legame tra la probabilità di osservare una data evoluzione di un sistema e l'aumento dell'entropia. Il lavoro si conclude quindi con una verifica numerica della relazione, evidenziandone ancora vantaggi e svantaggi per nel caso particolare di gas monoatomico sottoposto ad espansione brusca.

Capitolo 1

L'uguaglianza di Jarzynski in meccanica classica

1.1 L'energia libera in termodinamica

In termodinamica è definita energia libera di Helmholtz di un sistema la quantità

$$F \equiv U - TS, \quad (1.1.1)$$

dove U è l'energia interna e T e S sono rispettivamente la temperatura e l'entropia. Trattandosi di una funzione di stato, questa è ovviamente una quantità definita su uno stato di equilibrio del sistema.

In generale, supporremo che il sistema in esame sia a contatto con un "bagno termico" sufficientemente grande, in maniera tale che la sua temperatura T rimanga costante indipendentemente dal calore scambiato con l'esterno. Sotto queste ipotesi, detto W il lavoro compiuto sul sistema durante una generica trasformazione tra due stati di equilibrio, vale la ben nota disuguaglianza

$$\Delta F \leq W \quad (1.1.2)$$

dove vale l'uguaglianza se la trasformazione è reversibile. In questo senso, la variazione di energia libera indica il lavoro minimo compiuto sul sistema durante una trasformazione isoterma.

Per dimostrare la validità della (1.1.2), si consideri un sistema ψ tenuto a temperatura T . Durante una qualsiasi trasformazione infinitesima, il lavoro compiuto sul sistema è dato da

$$\delta W = dU - \delta Q \geq dU - TdS \quad (1.1.3)$$

dove vale l'uguaglianza nel caso di trasformazioni reversibili, come noto dal secondo principio della termodinamica.

Quindi, per una generica trasformazione tra due stati di equilibrio vale

$$W \geq \Delta U - T\Delta S \equiv \Delta F \quad (1.1.4)$$

1.2 Formalismo Hamiltoniano e trasformazioni termodinamiche

Si consideri un sistema classico finito ψ , tenuto alla temperatura T , caratterizzato da un insieme di parametri esterni λ (come, ad esempio, il volume a disposizione del sistema).

Lo stato meccanico del sistema risulta definito da un punto nello spazio delle fasi $\mathbf{z} \equiv (\mathbf{q}, \mathbf{p})$. Sia inoltre $H_\lambda(\mathbf{z})$ l'Hamiltoniana di ψ .

Indichiamo con Z_λ la funzione di partizione del sistema e con $\langle \dots \rangle_\lambda$ la media su un ensemble canonico, per λ fissato. L'energia libera è data da $F_\lambda = -\beta^{-1} \ln(Z_\lambda)$ ed è - come la funzione di partizione - calcolata in uno stato di equilibrio.

Focalizziamo ora la nostra attenzione su un particolare cammino γ , compreso tra due stati A e B fissati, lungo il quale vengono variati i parametri del sistema. A questo punto la trasformazione compiuta dal sistema può essere descritta dal singolo parametro λ , detto *protocollo*, che parametrizza γ . Il valore di λ è portato da 0 a 1 nell'intervallo di tempo $[0, t_f]$, durante il quale avviene la trasformazione. Senza perdita di generalità, possiamo assumere che λ evolva a un rate costante, per cui $\dot{\lambda} = \frac{1}{t_f}$.

Al variare di λ , il sistema evolve sulla traiettoria $\mathbf{z}(t) = (\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$. Notiamo tuttavia che questa traiettoria non è univocamente determinata dalla conoscenza del protocollo, che definisce l'Hamiltoniana, ma dipende anche dalle condizioni iniziali di ψ e del bagno termico, che indicheremo col vettore $\mathbf{y}(0) = (\mathbf{z}(0), \mathbf{z}'(0))$. Nelle ipotesi tipiche dell'ensemble canonico, $\mathbf{z}(0)$ è una variabile aleatoria descritta dalla distribuzione di probabilità

$$\mathcal{P}(\mathbf{z}) = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_0(\mathbf{z})} \quad (1.2.1)$$

Per ogni realizzazione del processo dunque l'evoluzione di ψ è descritta dalla "traiettoria stocastica" $\mathbf{z}(t)$ e il lavoro compiuto sul sistema è

$$W = \int_A^B d\lambda \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}(\mathbf{z}(t)) = \int_0^{t_f} dt \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}(\mathbf{z}(t)) \quad (1.2.2)$$

Mediando tale quantità su tutte le possibili realizzazioni del processo, lasciando fissati il cammino γ e il tempo totale t_f , si ottiene il lavoro osservato

macroscopicamente

$$\bar{W} \equiv \langle W \rangle = \frac{1}{Z_0} \iint d\mathbf{z} e^{-\beta H_0(\mathbf{z})} W \quad (1.2.3)$$

L'equazione (1.1.2), dal punto di vista della meccanica statistica, si scrive allora come:

$$\bar{W} \geq \Delta F \quad (1.2.4)$$

L'*uguaglianza di Jarzynski* afferma che

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} \quad (1.2.5)$$

dove la media è eseguita su tutti le possibili realizzazioni del processo. Questa può anche essere riscritta nella forma

$$\Delta F = \ln \langle e^{-\beta W} \rangle \quad (1.2.6)$$

Si nota che la (1.2.5) implica la (1.2.4). Sfruttando infatti la *disuguaglianza di Jensen*¹

$$\langle e^X \rangle \geq e^{\langle X \rangle} \quad (1.2.7)$$

dove X è una variabile aleatoria, si ottiene che

$$e^{-\beta \Delta F} = \langle e^{-\beta W} \rangle \geq e^{\langle -\beta W \rangle} \quad (1.2.8)$$

da cui è immediato ricavare la (1.2.4).

Abbiamo quindi già una prova dell'utilità dell'uguaglianza di Jarzynski, che verrà dimostrata formalmente nella prossima sezione, dalla quale può quindi essere fatta discendere una disuguaglianza nota in termodinamica a partire da argomenti di tipo statistico.

1.3 Dimostrazione

Cerchiamo ora di dare una prova formale della (1.2.5). Consideriamo quindi un sistema ψ di Hamiltoniana $H_\lambda(\mathbf{z})$ in equilibrio con un bagno termico, ψ' , di hamiltoniana $\mathcal{H}(\mathbf{z}')$ e alla temperatura T . Come prima, supponiamo che $\lambda(t) = t/t_f$. Valutiamo prima dei casi limite e poi il caso più generale.

¹Una dimostrazione della disuguaglianza di Jensen è fornita nella Appendice A

1.3.1 Casi limite

Innanzitutto, notiamo che la prova risulta immediata se i tempi di commutazione sono infinitamente veloci o infinitamente lenti, ossia per $t_f \rightarrow \infty$ e $t_f \rightarrow 0$.

Nel primo caso, la trasformazione è quasi-statica e possiamo supporre che il sistema passi solo per punti di equilibrio. Allora l'espressione del lavoro si riduce a

$$W = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \quad (1.3.1.1)$$

A questo punto, essendo W indipendente dalla traiettoria nello spazio delle fasi, la (1.2.5) diventa

$$\Delta F = W \quad (1.3.1.2)$$

Infine, notiamo che per definizione:

$$\frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} = -\beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z_\lambda = \frac{-\beta^{-1}}{Z_\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \iint d\mathbf{z} e^{-\beta H_\lambda} = \left\langle \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \quad (1.3.1.3)$$

e

$$\Delta F = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} \quad (1.3.1.4)$$

per cui la (1.3.1.1) risulta verificata. Esaminiamo ora il secondo caso: essendo il tempo di commutazione infinitamente veloce, durante la trasformazione la traiettoria stocastica resta fissa a $\mathbf{z}(0)$ e vale

$$W = H_1(\mathbf{z}(0)) - H_0(\mathbf{z}(0)) \quad (1.3.1.5)$$

Con un po' di algebra si nota che

$$\begin{aligned} \Delta F &= -\frac{1}{\beta} \ln \frac{Z_1}{Z_0} = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{z} e^{-\beta H_1 + \beta H_0} e^{-\beta H_0} \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \left\langle e^{-\beta W} \right\rangle_0 \end{aligned} \quad (1.3.1.6)$$

che coincide con la (1.2.6).

1.3.2 Caso generale

Cerchiamo ora di dimostrare la validità della relazione indipendentemente dal rate di crescita di λ .

Supponiamo dunque che le condizioni iniziali di ψ siano campionate canonicamente alla temperatura T e che, durante la trasformazione, questo evolva senza scambiare calore con ψ' e col mondo esterno. Sotto queste ipotesi, fissato il punto

iniziale $\mathbf{z}(0)$, il sistema evolve deterministicamente sotto l'azione dell'Hamiltoniana $H_\lambda(\mathbf{z})$, la cui espressione è nota ad ogni istante di tempo.

Inoltre, dal *Teorema di Liouville*², la funzione densità $\rho(\mathbf{z}, t)$ evolve secondo la ben nota equazione

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H_\lambda\} = 0 \quad (1.3.2.1)$$

dove le $\{ , \}$ indicano le *parentesi di Poisson*.

Il determinismo del sistema ci porta alla conclusione che, per ragioni di esistenza e unicità della soluzione delle equazioni di Hamilton, per ogni punto \mathbf{z} nello spazio delle fasi esiste una e una sola traiettoria che vi passa a un istante t dato. Possiamo quindi definire la funzione "*lavoro accumulato*" $w(\mathbf{z}, t)$, che descrive il lavoro compiuto sul sistema, fino a un tempo t , sulla traiettoria con le proprietà appena descritte.

Matematicamente ciò equivale alla definizione

$$w(\mathbf{z}, t) \equiv \int_0^t dt' \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}(\mathbf{z}(t')) \quad (1.3.2.2)$$

da cui si ricava che

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\mathbf{z} \rho(\mathbf{z}, t_f) e^{-\beta w(\mathbf{z}, t_f)} \quad (1.3.2.3)$$

Dal teorema di Liouville è noto però che ρ si mantiene costante sulle traiettorie $\mathbf{z}(t)$ del moto e che quindi

$$\rho(\mathbf{z}, t) = \rho(\mathbf{z}_0, 0) = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_0(\mathbf{z}_0)} \quad (1.3.2.4)$$

dove \mathbf{z}_0 è la condizione iniziale associata alla traiettoria che passa per \mathbf{z} all'istante t .

Allo stesso tempo è però noto che, essendo il sistema termicamente isolato, il lavoro accumulato all'istante t equivale alla variazione di energia del sistema, ossia

$$w(\mathbf{z}, t) = H_{\lambda(t)}(\mathbf{z}) - H_0(\mathbf{z}_0) \quad (1.3.2.5)$$

Da queste due relazioni si ricava che

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\mathbf{z} \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_0(\mathbf{z}_0)} e^{-\beta H_1(\mathbf{z}) + \beta H_0(\mathbf{z}_0)} = \frac{Z_1}{Z_0} = e^{-\beta \Delta F} \quad (1.3.2.6)$$

che verifica la (1.2.5).

²Si veda l'Appendice E

Supponiamo ora invece che ψ sia accoppiato col bagno termico ψ' durante l'evoluzione. Sia $\mathbf{y}=(\mathbf{z},\mathbf{z}')$ un punto nello spazio delle fasi del sistema $\psi + \psi'$ e sia $G_\lambda(\mathbf{y}) \equiv H_\lambda(\mathbf{z}) + \mathcal{H}(\mathbf{z}') + h_{int}(\mathbf{z}, \mathbf{z}')$. Si può notare facilmente che, poiché l'unica dipendenza di G_λ da λ è dovuta ad H_λ , il lavoro W , com'è definito nella (1.2.2), compiuto su tutto il sistema coincide con quello compiuto solo su ψ . Chiamiamo inoltre Y_λ la funzione di partizione dell'intero sistema. Supponendo di poter trascurare le interazioni tra ψ e ψ' , ossia h_{int} , si ha che all'equilibrio la distribuzione di punti rappresentativi di ψ è quella canonica.

Facciamo ora l'ipotesi che le condizioni iniziali di $\psi + \psi'$ siano campionate canonicamente. La densità di stati di $\psi + \psi'$ è data da

$$g(\mathbf{z}, \mathbf{z}') = \frac{1}{Y_0} e^{-\beta G_0(\mathbf{y})} \quad (1.3.2.7)$$

A questo punto, isoliamo il sistema $\psi + \psi'$ come prima e facciamo evolvere λ da 0 a 1. Ripetendo gli stessi passaggi di prima otteniamo

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{Y_1}{Y_0}. \quad (1.3.2.8)$$

Si nota che l'equazione è valida indipendentemente dal tempo totale di commutazione t_f e dal cammino γ scelti, per cui lo sarà anche $\langle e^{-\beta W} \rangle$. Quest'ultima quantità sarà quindi identicamente uguale, per ogni valore di t_f , al valore che assume nel caso limite $t_f \rightarrow \infty$, trattato nella sezione 1.3.1. Si ottiene che

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} \quad (1.2.5)$$

che verifica definitivamente la nostra tesi.

1.3.3 Commenti

Abbiamo visto che nell'ultimo paragrafo sono state cruciali due ipotesi perché fosse valida l'uguaglianza di Jarzynski: la prima è che le interazioni tra i due sottosistemi fossero trascurabili, la seconda è che le condizioni iniziali del sistema $\psi + \psi'$ fossero campionate canonicamente.

Per quanto riguarda la prima, questa è ragionevole quando ad esempio le interazioni col bagno termico sono effetti superficiali, cosa frequente in fisica. Nel paragrafo precedente si è detto che la necessità di trascurare questi termini di accoppiamento nasce dal bisogno di avere una distribuzione canonica per ψ all'equilibrio, ipotesi in effetti utilizzata nella sezione 1.3.1 nel caso $t_f \rightarrow \infty$.

In realtà si può più esplicitamente notare che il secondo termine della (1.3.2.8) può essere riscritto come

$$\frac{Y_1}{Y_0} = \frac{\int d\mathbf{z} d\mathbf{z}' e^{-\beta(H_1(\mathbf{z})+\mathcal{H}(\mathbf{z}')+h_{int}(\mathbf{z},\mathbf{z}'))}}{\int d\mathbf{z} d\mathbf{z}' e^{-\beta(H_0(\mathbf{z})+\mathcal{H}(\mathbf{z}')+h_{int}(\mathbf{z},\mathbf{z}'))}} \quad (1.3.3.1)$$

Questo si riduce quindi alla quantità Z_1/Z_0 , relativa all'energia libera del solo ψ , se e solo se si può trascurare h_{int} . Se ciò accade vale infatti

$$\frac{Y_1}{Y_0} = \frac{\int d\mathbf{z} d\mathbf{z}' e^{-\beta(H_1(\mathbf{z})+\mathcal{H}(\mathbf{z}'))}}{\int d\mathbf{z} d\mathbf{z}' e^{-\beta(H_0(\mathbf{z})+\mathcal{H}(\mathbf{z}'))}} = \frac{\mathcal{Z}_{serb} Z_1}{\mathcal{Z}_{serb} Z_0} = \frac{Z_1}{Z_0} \quad (1.3.3.2)$$

ed è quindi verificata la nostra tesi.

Per quanto riguarda la seconda ipotesi, il discorso è più complesso. E' noto infatti, in meccanica statistica, che le fluttuazioni energetiche nell'ensemble canonico di un sistema con N particelle sono dell'ordine di $o(1/\sqrt{N})$, dove tipicamente $N \gg 1$. Si potrebbe perciò pensare che in sistemi sufficientemente popolati ci sia poca differenza tra un campionamento di condizioni iniziali nel canonico o nel microcanonico, poiché è altamente probabile che l'energia assunta sia vicina al suo valor medio $U = F + TS$. Esistono tuttavia casi in cui perché sia verificata l'uguaglianza è indispensabile tener conto delle code della distribuzione. Un esempio si ha considerando un gas di N particelle classiche identiche di massa m non mutuamente interagenti, racchiuse in un volume V . Supponiamo che le condizioni iniziali siano campionate nel microcanonico, in modo da fissare l'energia totale E del sistema. L'entropia del sistema è data da

$$S = k_B \ln \left(\frac{E^{(3N-2)} V^N (m)^{3N/2}}{N! \Gamma(3N/2) (2\pi\hbar^2)^{3N/2}} \right) \quad (1.3.3.3)$$

Supponiamo che una delle pareti sia un pistone mobile. Se ha luogo una espansione brusca in cui il pistone viene spostato, con velocità $v_p > v_{max} \equiv \sqrt{2E/m}$, allora nessuna particella è in grado di colpire il pistone. A questo punto il pistone viene fermato, le particelle occupano il nuovo volume e urtano sulla parete mobile, senza però compiere lavoro in quanto quest'ultima è tenuta ferma. Il lavoro compiuto in una qualsiasi realizzazione di questo processo risulta quindi essere $W = 0$ e l'energia E rimane invariata, così come la temperatura del sistema. Tuttavia, si assiste a una variazione di energia libera data da

$$\frac{\Delta S}{k_B} = -\beta \Delta F = N \ln(V_1/V_0) \quad (1.3.3.4)$$

E' evidente quindi che nel microcanonico non è verificata l'uguaglianza di Jarzynski. Se invece le condizioni iniziali del gas sono prese dal canonico e durante la trasformazione questo è termicamente isolato, allora per far valere l'uguaglianza bisogna tenere in conto di quelle configurazioni energetiche molto lontane dal valor medio.

Nel Capitolo 3 tratteremo esplicitamente un sistema di questo tipo e vedremo come la necessità di valutare le code della distribuzione di Boltzmann influisca sul numero di prove da effettuare per verificare la tesi in simulazioni numeriche.

1.4 Sviluppo in cumulanti

Per quanto detto finora, l'uguaglianza di Jarzynski rappresenta un risultato assolutamente generale in meccanica classica, valido per qualsiasi sistema che rispetti le ipotesi illustrate nella sezione precedente e indipendente dal processo scelto. Quello che ci si chiede è fino a che punto questa sia verificabile dal punto di vista sperimentale affinché la media $\langle e^{-\beta W} \rangle$ coincida con buona approssimazione con $e^{-\beta \Delta F}$.

Dal punto di vista della termodinamica è chiaro che, durante una trasformazione irreversibile, si origina un lavoro dissipato

$$W_{diss} \equiv \bar{W} - \Delta F \quad (2.4.1)$$

che è tanto più grande quanto più brusca la trasformazione.

Inoltre più è brusca la trasformazione più ci si può aspettare che sia probabile ottenere grandi fluttuazioni di W attorno a \bar{W} , legate quindi al valore di W_{diss} .

Per ottenere un'analisi quantitativa del fenomeno lavoriamo con l'unica variabile casuale W , governata dalla distribuzione di probabilità

$$P(W) \equiv \int d\mathbf{z} \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_0(\mathbf{z})} \delta(W - w(\mathbf{z}, t_f)) \quad (2.4.2)$$

La media su tutti possibili valori di W è data dall'uguaglianza

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int dW P(W) e^{-\beta W} \quad (2.4.3)$$

I cumulanti di una variabile casuale X sono definiti come i coefficienti κ_n dello sviluppo in serie della funzione $G_X(t) \equiv \ln \langle e^{tX} \rangle$:

$$G_X(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\kappa_n}{n!} t^n \quad (1.4.4)$$

Se la distribuzione di probabilità $P(X)$ ha una forma gaussiana, si dimostra che $\kappa_n = 0$ per $n \geq 2$ e che valgono le uguaglianze ³

$$\kappa_1 = \langle X \rangle$$

³Maggiori dettagli sui cumulanti sono riportati in Appendice B

$$\kappa_2 = \sigma^2 \equiv \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \quad (1.4.5)$$

Se come variabile casuale prendiamo proprio W e supponiamo che sia distribuita gaussianamente, per la (1.2.6) risulta

$$\Delta F = -\beta^{-1} G_W(-\beta) = \langle W \rangle - \frac{1}{2} \beta \sigma^2 \quad (1.4.6)$$

Per cui il lavoro dissipato è

$$W_{diss} = \frac{1}{2} \beta \sigma^2 \quad (1.4.7)$$

Si è ricavata quindi la relazione di "fluttuazione-dissipazione" cercata, che lega il lavoro dissipato alla varianza dei lavori. Questa ci dice che affinché sia possibile una verifica sperimentale dell'uguaglianza di Jarzynski, è necessario che σ non sia troppo più grande di β^{-1} (e quindi che la trasformazione non sia troppo brusca). In caso contrario le fluttuazioni diventano molto ampie, e il numero di realizzazioni che è necessario considerare nella media $\langle e^{-\beta W} \rangle$ cresce rapidamente al crescere di σ . Un discorso simile verrà ripreso sempre nel Capitolo 3.

Ad ogni modo notiamo che, per piccoli valori di β (ossia $k_B T$ abbastanza grande rispetto alle fluttuazioni in gioco), la (1.4.7) vale anche per distribuzioni non necessariamente gaussiane.

Sviluppando in serie di potenze di β la quantità $\langle e^{-\beta W} \rangle$ si ottiene

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \langle W^n \rangle \frac{\beta^n}{n!} \quad (1.4.8)$$

Prendiamone a questo punto il logaritmo e facciamone un ulteriore sviluppo fino al secondo ordine:

$$\begin{aligned} \Delta F &= -\beta^{-1} \ln \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \langle W^n \rangle \frac{\beta^n}{n!} \right) = \\ &= \beta^{-1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \left(\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \langle W^n \rangle \right)^k = \beta^{-1} \left(\beta \langle W \rangle - \frac{1}{2} \beta^2 \langle W^2 \rangle + \frac{1}{2} \beta^3 \langle W^3 \rangle + o(\beta^2) \right) = \\ &= \langle W \rangle - \frac{1}{2} \beta \sigma^2 + o(\beta) \end{aligned} \quad (1.4.9)$$

che è un risultato identico alla (1.4.6).

Capitolo 2

Teorema di fluttuazione dettagliata

Nel Capitolo 2 abbiamo dimostrato la validità dell'uguaglianza di Jarzynski applicando in maniera diretta il formalismo Hamiltoniano. Esiste tuttavia un risultato più generale, noto come "*Teorema di fluttuazione dettagliata*", dovuto sempre a Jarzynski, che ne costituisce in un certo senso una generalizzazione. Per dimostrarlo cominciamo a considerare un sistema finito ψ , un certo numero di bagni termici finiti $\theta_1, \dots, \theta_N$ e un protocollo λ , che controlla dall'esterno alcuni parametri di ψ .

Definiamo *processo* Π come l'insieme delle trasformazioni macroscopiche compiute su ψ in un intervallo di tempo $[0, \tau]$. Questo risulta univocamente noto se sono noti:

- 1) le temperature T_1, \dots, T_N dei bagni
- 2) gli istanti in cui viene instaurato o rotto un contatto tra ψ e i bagni
- 3) la funzione $\lambda(t)$

L'evoluzione dell'intero sistema Ψ , composto da ψ e i θ_n , è descritto da una traiettoria deterministica $\Gamma(t)$, supposto che l'insieme degli $N + 1$ sistemi descritti sia isolato dal mondo esterno durante il processo.

Sia Q_n il calore totale ceduto dall' n -esimo bagno a ψ durante un certo processo. Definiamo *entropia generata* nel processo la quantità

$$\Delta S \equiv - \sum_{n=1}^N \frac{Q_n}{T_n} \quad (2.1)$$

Nell'ipotesi in cui i θ_n abbiano un numero di gradi di libertà molto più alto di ψ (e che quindi la loro temperatura rimanga costante durante il processo), questa può essere considerata come la variazione di entropia dei bagni termici, e quindi del sistema isolato Ψ .

Sia inoltre $\mathbf{z}(t)$ la traiettoria che definisce l'evoluzione del solo ψ . Allora, a partire da $\Gamma(t)$ si possono ricavare sia $\mathbf{z}(t)$ che ΔS .

Naturalmente, $\mathbf{z}(t)$ non è una traiettoria deterministica e per ogni condizione iniziale \mathbf{z}_A di ψ si ha un ensemble di possibili realizzazioni di Π , descritte al variare delle condizioni iniziali dei θ_n , ciascuna caratterizzata da una specifica ΔS . Possiamo perciò definire la distribuzione di probabilità condizionata

$$P(\mathbf{z}_B, \Delta S | \mathbf{z}_A)$$

di avere uno stato finale $\mathbf{z}(\tau) = \mathbf{z}_B$ e un'entropia ΔS generata durante il processo, fissata la condizione iniziale $\mathbf{z}(0) = \mathbf{z}_A$.

D'ora in poi faremo distinzione tra "processi diretti" Π^+ e le relative controparti "time-reversed" Π^- . Usiamo la notazione (*) per indicare un'inversione dei momenti: $(\mathbf{q}, \mathbf{p})^* \equiv (\mathbf{q}, -\mathbf{p})$. Allora, se Π^+ è un processo associato alla traiettoria $\Gamma(t)$, Π^- è definito come quello associato a $\Gamma^*(\tau - t)$. Fisicamente Π^- è il processo che osserveremmo se ripercorressimo Π^+ indietro nel tempo, partendo da $t = \tau$.

Allo stesso modo, è possibile distinguere le probabilità $P_+(\mathbf{z}_B, \Delta S | \mathbf{z}_A)$ di avere un certo set di eventi $(\mathbf{z}_A \rightarrow \mathbf{z}_B, \Delta S)$ durante un processo diretto e quella $P_-(\mathbf{z}_A^*, -\Delta S | \mathbf{z}_B^*)$ di osservare il rispettivo set time-reversal di eventi $(\mathbf{z}_B^* \rightarrow \mathbf{z}_A^*, -\Delta S)$ nella controparte time-reversed.

Note queste convenzioni, il teorema di fluttuazione afferma che vale l'equazione

$$\frac{P_+(\mathbf{z}_B, \Delta S | \mathbf{z}_A)}{P_-(\mathbf{z}_A^*, -\Delta S | \mathbf{z}_B^*)} = e^{\Delta S/k_B} \quad (2.2)$$

Si nota che tra i due set di eventi "gemelli" così definiti quello più probabile è quindi quello che porta ad un aumento dell'entropia, secondo il teorema. Inoltre il rapporto tra le due probabilità cresce (o decresce, a seconda del segno di ΔS) esponenzialmente, così che per $|\Delta S|$ significativamente diversi da zero la probabilità di osservare un evento che abbassi l'entropia dell'ambiente diventa trascurabile, rispetto a quella di osservare il "set gemello". Ciò è naturalmente in accordo col secondo principio, per cui macroscopicamente non si osservano diminuzioni di entropia in un sistema isolato.

2.1 Dimostrazione

Per dimostrare la (2.2), chiamiamo come prima $\mathbf{z} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ un punto nello spazio delle fasi di ψ , mentre definiamo \mathbf{y}_n il punto associato al generico θ_n . L'insieme dei punti delle varie sorgenti sarà definito come $\mathbf{Y} \equiv (\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_N)$, mentre $\Gamma \equiv (\mathbf{z}, \mathbf{Y})$ sarà un punto dell'intero Ψ .

Indichiamo con $H_\lambda^\psi(\mathbf{z})$ l'hamiltoniana di ψ , con $H_n^\theta(\mathbf{y}_n)$ quelle dei θ_n e con $h_n^{int}(\mathbf{z}, \mathbf{y}_n)$

quella che descrive l'interazione tra ψ e il bagno termico n -esimo. Supporremo che tali interazioni siano sufficientemente deboli e che ciascuna delle Hamiltoniane definite sia invariante per inversione temporale (ossia per trasformazioni del tipo $\Gamma \rightarrow \Gamma^*$).

L'evoluzione $\Gamma(t)$ è governata dall'Hamiltoniana

$$\mathcal{H}(\Gamma, t) = H_{\lambda(t)}^{\psi}(\mathbf{z}) + \sum_{n=1}^N H_n^{\theta}(\mathbf{y}_n) + \sum_{n=1}^N c_n(t) h_n^{\text{int}}(\mathbf{z}, \mathbf{y}_n) \quad (2.1.1)$$

La N -upla $\mathbf{c}(t) = (c_1(t), \dots, c_N(t))$ è quella che fornisce informazioni sul contatto tra ψ e le sorgenti. In particolare $c_n(t)$ vale 1 se c'è contatto termico tra ψ e θ_n , 0 se questo è invece assente. L'insieme $\{\lambda(t), \mathbf{c}(t)\}$ rappresenta quindi il protocollo del sistema complessivo Ψ . Se questo descrive un processo diretto Π^+ , il protocollo che descrive Π^- sarà $\{\lambda(\tau - t), \mathbf{c}(\tau - t)\}$. Poiché non ci sono parametri esterni relativi alle sole sorgenti modificati durante il processo, non viene compiuto lavoro su di esse e si può quindi legare il calore ceduto a ψ con la variazione di energia della sorgente mediante la relazione

$$Q_n = H_n^{\theta}(\mathbf{y}_n(0)) - H_n^{\theta}(\mathbf{y}_n(\tau)) \quad (2.1.2)$$

Supponiamo ora che le condizioni iniziali dei bagni termici siano campionate da ensemble canonici, alle varie temperature T_1, \dots, T_N a cui questi sono preparati. La probabilità di campionare una particolare condizione \mathbf{Y} è data da

$$p(\mathbf{Y}) = \frac{1}{\mathcal{N}} \prod_{n=1}^N \exp\left(-\frac{H_n^{\theta}(\mathbf{y}_n)}{k_B T_n}\right) \quad (2.1.3)$$

con \mathcal{N} prodotto delle funzioni di partizione dei θ_n .

Le traiettorie associate all'evoluzione di Ψ sono deterministiche e quindi in corrispondenza biunivoca con la condizione iniziale Γ assegnata. Indicheremo dunque le traiettorie ottenute in processi diretti con la notazione

$$\widehat{\Gamma}_+^t(\Gamma) \equiv (\widehat{\mathbf{z}}_+^t(\Gamma), \widehat{\mathbf{Y}}_+^t(\Gamma)) \quad (2.1.4)$$

e la rispettiva entropia generata con $\Delta \widehat{S}_+(\Gamma)$. Una notazione analoga verrà usata per le rispettive controparti time-reversed.

La probabilità condizionata di ottenere il set $(\mathbf{z}_B \rightarrow \mathbf{z}_A, \Delta S)$, a partire dal micro-stato iniziale \mathbf{z}_A è data da

$$\begin{aligned} P_+(\mathbf{z}_B, \Delta S | \mathbf{z}_A) &= \int d\mathbf{Y} p(\mathbf{Y}) \delta[\mathbf{z}_B - \widehat{\mathbf{z}}_+^{\tau}(\mathbf{z}_A, \mathbf{Y})] \delta[\Delta S - \Delta \widehat{S}_+(\mathbf{z}_A, \mathbf{Y})] \\ &= \int d\Gamma p(\mathbf{Y}) \delta[\mathbf{z}_B - \widehat{\mathbf{z}}_+^{\tau}(\Gamma)] \delta[\Delta S - \Delta \widehat{S}_+(\Gamma)] \delta[\mathbf{z}_A - \widehat{\mathbf{z}}_+^0(\Gamma)] \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

dove nell'ultimo passaggio si è sfruttata l'identità $\widehat{\mathbf{z}}_+^0(\Gamma) = \mathbf{z}$.

Sia $\Gamma' = (\mathbf{z}', \mathbf{Y}') \equiv \widehat{\Gamma}_+^{\tau}(\Gamma)$ il punto finale della traiettoria descritta partendo da Γ .

Sfruttando le (2.1), (2.1.2) e (2.1.3) si ottiene

$$\frac{p(\mathbf{Y})}{p(\mathbf{Y}')} = \prod_{n=1}^N \exp\left[-\frac{H_n^\theta(\mathbf{y}_n(0)) - H_n^\theta(\mathbf{y}_n(\tau))}{k_B T_n}\right] = \exp\left[\frac{\Delta \widehat{S}_+(\Gamma)}{k_B}\right] \quad (2.1.5)$$

La quantità $p(\mathbf{Y}')$ non è comunque da intendersi come distribuzione delle "condizioni finali" dei bagni termici, in quanto al termine del processo il sistema non si trova necessariamente in uno stato di equilibrio (cosa invece vera all'istante iniziale $t = 0$). La precedente uguaglianza ha quindi senso solo algebricamente. Per l'invarianza temporale dell'Hamiltoniana, si ha che avviando il processo Π^- dal punto Γ^* , la traiettoria descritta è $\widehat{\Gamma}_-^t(\Gamma^*) = [\widehat{\Gamma}_+^{\tau-t}(\Gamma)]^*$. Ne discende che

$$\widehat{\mathbf{z}}_-^t(\Gamma^*) = [\widehat{\mathbf{z}}_+^{\tau-t}(\Gamma)]^* \quad , \quad \Delta \widehat{S}_-(\Gamma^*) = -\Delta \widehat{S}_+(\Gamma) \quad (2.1.6)$$

Sfruttando quindi la (2.1.5) e la (2.1.6), possiamo riscrivere la (2.1.4) come

$$P_+(\mathbf{z}_B, \Delta S | \mathbf{z}_A) = e^{\Delta S/k_B} \int d\Gamma p(\mathbf{Y}^*) \delta[\mathbf{z}_A^* - \widehat{\mathbf{z}}_-^{\tau}(\Gamma^*)] \delta[\Delta S + \Delta \widehat{S}_-(\Gamma^*)] \cdot \delta[\mathbf{z}_B^* - \widehat{\mathbf{z}}_-^0(\Gamma^*)] \quad (2.1.7)$$

Dal teorema di Liouville è noto che il Jacobiano della trasformazione che porta dalle variabili Γ a Γ^* è unitario, così come lo è quello dell'inversione dei momenti da Γ^* a Γ . È possibile quindi effettuare un cambio di variabili da Γ a Γ^* nell'ultima espressione e ottenere

$$\begin{aligned} P_+(\mathbf{z}_B, \Delta S | \mathbf{z}_A) &= e^{\Delta S/k_B} \int d\Gamma p(\mathbf{Y}) \delta[\mathbf{z}_A^* - \widehat{\mathbf{z}}_-^{\tau}(\Gamma)] \delta[\Delta S + \Delta \widehat{S}_-(\Gamma)] \delta[\mathbf{z}_B^* - \widehat{\mathbf{z}}_-^0(\Gamma)] = \\ &= e^{\Delta S/k_B} \int d\mathbf{Y} p(\mathbf{Y}) \delta[\mathbf{z}_A^* - \widehat{\mathbf{z}}_-^{\tau}(\Gamma)] \delta[\Delta S + \Delta \widehat{S}_-(\Gamma)] = \\ &= e^{\Delta S/k_B} P_-(\mathbf{z}_A^*, -\Delta S | \mathbf{z}_B^*) \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

che verifica il teorema di fluttuazione.

Il risultato può essere generalizzato al calcolo della probabilità condizionata che ψ passi attraverso una serie finita di stati $\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_M$ ad istanti definiti t_1, t_2, \dots, t_M , nell'intervallo $[0, \tau]$, con $M > 1$ e fissata la condizione iniziale \mathbf{z}_0 . Indicheremo questa probabilità con

$$P(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_M, \Delta S | \mathbf{z}_0)$$

Per un processo diretto Π^+ , questa si scrive formalmente come

$$P_+(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_M, \Delta S | \mathbf{z}_0) = \int d\mathbf{Y} p(\mathbf{Y}) \delta[\Delta S - \Delta \widehat{S}_+(\mathbf{z}_0, \mathbf{Y})] \cdot \prod_{m=1}^M \delta[\mathbf{z}_M - \widehat{\mathbf{z}}_+^{t_m}(\mathbf{z}_0, \mathbf{Y})] \quad (2.1.9)$$

Ripetendo i calcoli precedenti si ottiene la seguente generalizzazione del teorema:

$$\frac{P_+(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_M, +\Delta S | \mathbf{z}_0)}{P_-(\mathbf{z}_{M-1}^*, \dots, \mathbf{z}_0^*, -\Delta S | \mathbf{z}_M^*)} = e^{\Delta S/k_B} \quad (2.1.10)$$

Nel limite $M \rightarrow \infty$, con τ fissato, il teorema rimane valido, e la probabilità diventa quella di ottenere una particolare traiettoria per ψ , di cui sono specificati tutti i punti. In formule:

$$\frac{P_+(\mathbf{z}(t), +\Delta S | \mathbf{z}_+(0))}{P_-(\mathbf{z}_-(t), -\Delta S | \mathbf{z}_-(0))} = e^{\Delta S/k_B} \quad (2.1.11)$$

con $\mathbf{z}_-(t) = \mathbf{z}_+^*(\tau - t)$

Con questo ultimo risultato, che è il più generale, siamo in grado di mettere in relazione le probabilità di ottenere intere traiettorie, l'una la "time-reversal" dell'altra, rispettivamente in Π^+ e Π^- .

2.2 Relazione con l'Uguaglianza di Jarzynski

Per sottolineare la centralità del Teorema di fluttuazione, vogliamo dimostrare come a partire da questo si possa ricavare l'uguaglianza di Jarzynski. L'unica ipotesi realmente più stringente che faremo, rispetto a quelle del teorema, è che lo stato finale del sistema sia di equilibrio, in modo da poter definire la variazione di energia libera

$$\Delta F = -\beta^{-1} \ln(Z_1/Z_0) \quad (2.2.1)$$

come nel Capitolo 1.

Consideriamo un processo Π^+ che coinvolge il sistema ψ e l'unica sorgente a disposizione θ , alla temperatura T . Facendo evolvere il protocollo λ da 0 a 1 in un tempo τ , viene compiuto un lavoro W su ψ . Nel contesto di una singola realizzazione, questo si scrive come

$$W = \Delta E - Q \quad (2.2.2)$$

dove ΔE è la variazione di energia di ψ e Q il calore ad esso ceduto da θ . Consideriamo un particolare ensemble di realizzazioni, con microstati iniziali e finali \mathbf{z}_A e \mathbf{z}_B ed entropia generata ΔS . Allora vale che:

$$W = H_1^\psi(\mathbf{z}_B) - H_0^\psi(\mathbf{z}_A) + T\Delta S \quad (2.2.3)$$

Con condizioni iniziali campionate canonicamente, possiamo scrivere

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\mathbf{z}_A \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_{\lambda=1}^\psi(\mathbf{z}_A)} \int d\mathbf{z}_B \int d(\Delta S) P_+(\mathbf{z}_B, \Delta S | \mathbf{z}_A) e^{-\beta W} \quad (2.2.4)$$

Usando il teorema di fluttuazione:

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta W} \rangle &= \int d\mathbf{z}_A \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_{\lambda=0}^\psi(\mathbf{z}_A)} \int d\mathbf{z}_B \int d(\Delta S) P_-(\mathbf{z}_A^*, -\Delta S | \mathbf{z}_B^*) e^{-\beta(W - T\Delta S)} = \\ &= \frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{z}_B e^{-\beta H_{\lambda=1}^\psi(\mathbf{z}_B)} \int d\mathbf{z}_A \int d(\Delta S) P_-(\mathbf{z}_A^*, -\Delta S | \mathbf{z}_B^*) = \\ &= \frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{z}_B e^{-\beta H_{\lambda=1}^\psi(\mathbf{z}_B)} = e^{-\beta \Delta F} \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

che è il risultato che volevamo.

Capitolo 3

Applicazione a un gas ideale

Ci proponiamo ora di valutare un'applicazione dell'uguaglianza di Jarzynski a un sistema classico. Questo ci permette di verificare la correttezza della relazione anche da un punto di vista pratico con una simulazione numerica. Il sistema che andremo ad esaminare è in particolare un gas ideale, le cui proprietà sono particolarmente semplici in meccanica statistica.

3.1 Formulazione del problema

Si consideri un gas classico di N particelle non mutuamente interagenti, portato alla temperatura T e poi termicamente isolato. Supponiamo che il volume a disposizione del gas, supposto tridimensionale, sia dato da una scatola con cinque pareti rigide e una mobile, rappresentata da un pistone a massa nulla. Sia L la distanza iniziale del pistone dal fondo della scatola e si supponga che, in un certo tempo τ , questo si muova di un certo ΔL a velocità costante v_p .

Al muoversi del pistone, un certo numero di particelle inizia ad urtare su di esso, scambiando energia cinetica e compiendo quindi formalmente del lavoro W . Allo stesso tempo, cambiando il volume del sistema, si assiste a una variazione di energia libera ΔF . Si può pensare dunque di calcolare W , con diverse condizioni iniziali, per verificare la validità (1.2.5) al variare del numero di prove.

La situazione diventa particolarmente interessante nel caso in cui la velocità del pistone v_p diventa molto più alta della velocità termica delle particelle ortogonale al pistone (data da $v_{term} = 1/\sqrt{\beta m}$), per cui quasi nessuna particella urta sul pistone. In assenza di urti la trasformazione, non c'è scambio di energia tra le particelle e la parete e vale $W = 0$, per cui $\ln \langle e^{-\beta W} \rangle = 0$, con $\Delta F \neq 0$.

Risulta perciò evidente come in questo discorso siano rilevanti le *code della distribuzione di Maxwell-Boltzmann*, che nel caso di pistone veloce garantiscono la presenza di urti nonché la validità dell'uguaglianza di Jarzynski.

3.2 Calcoli teorici

Nelle prossime sottosezioni ci occuperemo di valutare le proprietà delle distribuzioni tipiche dell'esperimento. In particolare, nella 3.2.1 estrapoleremo una verifica teorica dell'uguaglianza di Jarzynski per il sistema in esame. Nella 3.2.2 esamineremo le proprietà della distribuzione di probabilità dei lavori, che utilizzeremo nella sezione 3.3 per un confronto con simulazioni numeriche.

3.2.1 Media di $e^{\beta W}$

Considerando un gas ideale, le N molecole che lo compongono sono equivalenti, per cui contribuiscono in egual misura sia al lavoro compiuto che alla variazione di energia libera. Per semplicità di notazione indicheremo in questo capitolo W come il lavoro compiuto *dal sistema*. Alla luce di ciò l'uguaglianza di Jarzynski si scrive come

$$\langle e^{\beta W_1} \rangle^N = (e^{-\beta \Delta F_1})^N \quad (3.2.1.1)$$

dove W_1 e ΔF_1 sono il lavoro e la variazione di energia libera per molecola e dove la media al primo membro è effettuato su un ensemble di sistemi composti da una sola molecola. Senza perdita di generalità possiamo quindi supporre d'ora in poi che il nostro sistema sia composto di $N = 1$ molecole, semplificando così la discussione.

Supporremo inoltre che $\beta = 1$, che la massa della molecola sia $m = 1$ e che il pistone si muova per un intervallo di tempo $\tau = 1$. Immaginando che la molecola rimbalzi elasticamente, il problema si presenta, per simmetria, unidimensionale lungo l'asse parallelo al moto del pistone.

Sia v_p la velocità del pistone, tenuta costante, e siano x e v rispettivamente posizione e velocità iniziale della molecola. Definiamo ancora il lavoro accumulato (compiuto *dal sistema*) nel tempo totale $\tau = 1$ con la funzione $w_\tau(x, v)$.

La media della quantità e^W nell'ensemble canonico è descritta da:

$$\langle e^W \rangle = \frac{\int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-v^2/2} e^{w_\tau(x, v)}}{\int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-v^2/2}} \quad (3.2.1.2)$$

Il nostro scopo a questo punto diventa quello di trovare la forma della funzione $w_\tau(x, v)$, per calcolare gli integrali analiticamente. Per farlo, partiamo dal caso in cui la molecola compia un numero noto n di urti e valutiamo quale condizione impone sulle condizioni iniziali perché ciò sia possibile.

Assumiamo in primis che v sia positiva. Allora la molecola ci mette un tempo $t_1 = (L - x)/(v - v_p)$ per raggiungere il pistone (naturalmente si suppone che $v > v_p$), dopodiché torna indietro con velocità $-v + 2v_p$.

Con un po' di algebra si ricava che il tempo necessario per avere n collisioni è dato da

$$t_n^+ = \frac{(2n-1)L - x}{v - (2n-1)v_p} \quad (3.2.1.3)$$

Procedendo analogamente nel caso in cui $v < 0$ si ricava

$$t_n^- = \frac{(2n-1)L + x}{v - (2n-1)v_p} \quad (3.2.1.4)$$

La condizione per cui una molecola compie esattamente n urti è $t_n^+ < \tau < t_{n+1}^+$, se $v > 0$, o $t_n^- < \tau < t_{n+1}^-$, se $v < 0$. Invertendo le (3.2.1.3) e (3.2.1.4), si ottiene, per velocità iniziali positive

$$(2n-1)(L + v_p) - x < |v| < (2n+1)(L + v_p) - x \quad (3.2.1.5)$$

e, per velocità negative

$$(2n-1)(L + v_p) + x < |v| < (2n+1)(L + v_p) + x \quad (3.2.1.6)$$

Detto ciò, è noto che ad ogni rimbalzo la particella, questa scambia una certa energia col pistone, pari proprio al lavoro compiuto dal pistone. Dopo un rimbalzo tale lavoro è dato da

$$-w_1 = \frac{1}{2}(|v| - 2v_p)^2 - \frac{1}{2}v^2 = -2(|v| - v_p)v_p \quad (3.2.1.7)$$

Dopo n rimbalzi il lavoro compiuto sul sistema è

$$-w_n = \frac{1}{2}(|v| - 2nv_p)^2 - \frac{1}{2}v^2 = -2nv_p|v| + 2n^2v_p^2 \quad (3.2.1.8)$$

Possiamo a questo punto calcolare il secondo membro della (3.2.1.2). Poiché il lavoro accumulato è noto per un numero di rimbalzi fissato, è conveniente "spezzare" l'integrale delle velocità in una serie di integrali, ciascuno associato a un numero n di collisioni molecola-pistone, con estremi descritti dalle (3.2.1.5) e (3.2.1.6). Dopo una serie di rimaneggiamenti ¹ si ottiene che

$$\langle e^W \rangle = \frac{\int_0^{L+v_p} dx \int_{-\infty}^{\infty} dve^{-v^2/2}}{\int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dve^{-v^2/2}} = \frac{L + v_p}{L} \quad (3.2.1.9)$$

L'ultimo termine è proprio il rapporto tra la funzione di partizione finale del sistema e di quella iniziale, ossia $e^{-\Delta F}$. La tesi risulta così verificata.

¹Si veda l'appendice C

3.2.2 La distribuzione dei lavori

Cerchiamo a questo punto, partendo dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann, di ricavare la distribuzione di probabilità dei lavori W compiuti dal sistema durante una trasformazione. Questa è definita come

$$P(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} \int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-v^2/2} \delta(W - w_\tau(x, v)) \quad (3.2.2.1)$$

dove w_τ è il lavoro accumulato. I conti sono riportati in Appendice D. Quello che si ottiene è

$$P(W) = \delta(W)P_0 + \frac{1}{\sqrt{2\pi n v_p}} e^{-1/2(nv_p + (W/2nv_p))^2} f(W) \quad (3.2.2.2)$$

dove n è il numero massimo di rimbalzi per cui si compie un lavoro minore o uguale W . Si nota che P_0 è la probabilità di avere un lavoro nullo. Questa coincide con la probabilità di avere delle condizioni iniziali (x, v) per cui la molecola non riesce a raggiungere il pistone (e quindi a dar luogo a una collisione) in un tempo $\tau = 1$. In formule

$$P_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} \int_0^L dx \int_{-(L+v_p)}^{L+v_p} dv e^{-(v-x)^2/2} \quad (3.2.2.3)$$

La funzione $f(W)$, detta *fattore di sovrapposizione* è data dalla formula

$$f(W) = \begin{cases} -(n-1)\left(\frac{v_p}{2L} + 1\right) + \frac{W}{4nv_p L}, & \text{se } (n-1)(v_p + 2L) < \frac{W}{2nv_p} \leq (n-1)(v_p + 2L) + 2L \\ 1, & \text{se } (n-1)(v_p + 2L) + 2L < \frac{W}{2nv_p} \leq (n-1)(v_p + 2L) + 2L + 2v_p \\ (n+1)\left(\frac{v_p}{2L} + 1\right) - \frac{W}{4nv_p L}, & \text{se } (n-1)(v_p + 2L) + 2L + 2v_p < \frac{W}{2nv_p} \leq (n+1)(v_p + 2L) \end{cases} \quad (3.2.2.4)$$

Il suo andamento è riportato in Figura 3.1.

n è invece definito, in funzione di W , dalla formula

$$n = \lfloor \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{2W}{v_p(2L + v_p)}} \right) \rfloor \quad (3.2.2.5)$$

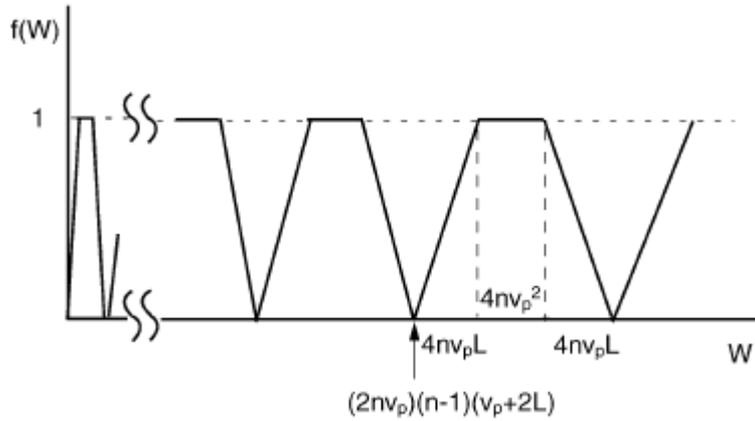


Figura 3.1: Struttura del fattore di sovrapposizione, $f(W)$.

3.2.3 Limite di volume grande e pistone veloce

Andiamo quindi ad analizzare il caso in cui il pistone si muova con una velocità $v_p \gg 1$ (più formalmente, $v_p \gg v_{termica}$). Allo stesso tempo assumiamo però che l'aumento di volume del contenitore sia trascurabile rispetto al volume iniziale, per cui $L \gg v_p$. Ciò equivale alla situazione in cui il pistone si muove molto velocemente per un tempo breve.

Sotto queste ipotesi, tenendo conto della decrescita esponenziale della distribuzione di Boltzmann, è chiaro che la $P(W)$ è dominata dal singolo rimbalzo, ossia $n = 1$, mentre i casi di collisioni multiple sono probabilisticamente irrilevanti. Allora la $f(W)$ assume la forma

$$f(W) \simeq \begin{cases} \frac{W}{4v_p L} & \text{se } 0 < W < 4v_p L \\ 2 - \frac{W}{4v_p L} & \text{se } 4v_p L < W < 8v_p L \end{cases} \quad (3.2.3.1)$$

mentre la distribuzione dei lavori diventa

$$P(W) \simeq \delta(W)P_0 + \frac{e^{-1/2(v_p+(W/2v_p))^2}}{\sqrt{2\pi}v_p} \frac{W}{4v_p L} \quad (3.2.3.2)$$

Nello scrivere l'ultima espressione abbiamo quindi trascurato il caso in cui $4v_p L < W < 8v_p L$. Mostriamo che anche sotto questa semplice approssimazione risulta valida la (1.2.5). Infatti a causa del fattore esponenziale che compare nella (3.2.3.2), la distribuzione di probabilità va velocemente a zero. Perciò l'integrale rappresentato da $\langle e^W \rangle$, può essere con buona approssimazione calcolato per valori di W che variano nell'intervallo $[0, 4v_p L]$. Si ottiene allora che

$$\begin{aligned} \langle e^W \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dW P(W) e^W = P_0 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}v_p} \int_0^{\infty} dW e^{-1/(8v_p^2)(W-2v_p^2)^2} \frac{W}{4v_pL} = \\ \frac{1}{L} \int_0^L dx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-(v-x)^2/2} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}v_p} \int_{-\infty}^{\infty} dW e^{-1/(8v_p^2)(W-2v_p^2)^2} \frac{2v_p^2}{4v_pL} &= \frac{L + v_p}{L} \end{aligned} \quad (3.2.3.3)$$

Nella precedente catena di uguaglianze si sono fatte approssimazioni sull'intervallo di integrazione di P_0 , esteso a $(-\infty, \infty)$ nell'ipotesi in cui $L + v_p$ sia sufficientemente grande, e sulla seconda funzione integranda, che assume valori significativamente diversi da zero soltanto nel picco $W = 2v_p^2$, permettendoci così includere l'intervallo $(-\infty, 0)$ nell'integrale e di sostituire a W il suo valore nel picco. Così facendo si nota che è verificata la (3.2.1.9) ed è quindi ancora valida l'uguaglianza di Jarzynski.

Calcoliamo, infine, la probabilità di avere un lavoro diverso da zero e il lavoro medio compiuto dal sistema. Vale che

$$P_{W>0} = \int_{0+}^{\infty} P(W) dW = \frac{e^{-v_p^2/2}}{4\sqrt{2\pi}Lv_p^2} \int_0^{\infty} dW W e^{-(1/2)W - (1/8v_p^2)W^2}; \quad (3.2.3.4)$$

$$\langle W \rangle = \int_0^{\infty} dW W P(W) = \frac{e^{-v_p^2/2}}{4\sqrt{2\pi}Lv_p^2} \int_0^{\infty} dW W^2 e^{-(1/2)W - (1/8v_p^2)W^2} \quad (3.2.3.5)$$

Poiché i contributi all'integrale sono trascurabili per valori di W grandi, è trascurabile anche il termine $W^2/8v_p^2$, essendo $v_p \gg 1$. Si ottengono allora le espressioni

$$P_{W>0} \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}Lv_p^2} e^{-v_p^2/2} \quad (3.2.3.6)$$

$$\langle W \rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}Lv_p^2} e^{-v_p^2/2} \cdot 4 = 4P_{W>0} \quad (3.2.3.7)$$

Allo stesso tempo, si deduce che la probabilità di ottenere $W = 0$ è data da

$$P_0 = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}Lv_p^2} e^{-v_p^2/2} \quad (3.2.3.8)$$

Tutte queste probabilità, come ci si può aspettare, sono governate dalle code della distribuzione di Boltzmann, in cui $v \sim v_p$.

3.3 Confronto con simulazioni numeriche

Ora che sono note le espressioni analitiche di tutte le distribuzioni rilevanti in gioco, non resta che confrontare le nostre predizioni teoriche con risultati ottenuti da simulazioni al computer. Così come nel resto del capitolo, assumiamo come condizioni dell'esperimento $\tau = 1$, $m = 1$, $\beta = 1$, mentre L e v_p vengono variati da una simulazione all'altra.

In Figura 3.2 è riportata la distribuzione dei lavori ottenuta, i cui punti sono campionati per $L = 0.01$, $v_p = 0.01$. Ciò corrisponde al caso di pistone lento (rispetto alla velocità termica $v_{term} = 1$), per cui risulta evidente il contributo del fattore di sovrapposizione modulato da un termine esponenziale, come ci si aspetta dalla (3.2.2.2).

In Figura 3.3 si ha la stessa distribuzione per $L = 1$ e $v_p = 1$. Stavolta il pistone è sufficientemente veloce perché la distribuzione dei lavori sia dominata dal singolo rimbalzo $n = 1$. Ciò si traduce graficamente nella scomparsa dei vari "gradini" portati dal fattore di sovrapposizione al variare di n .

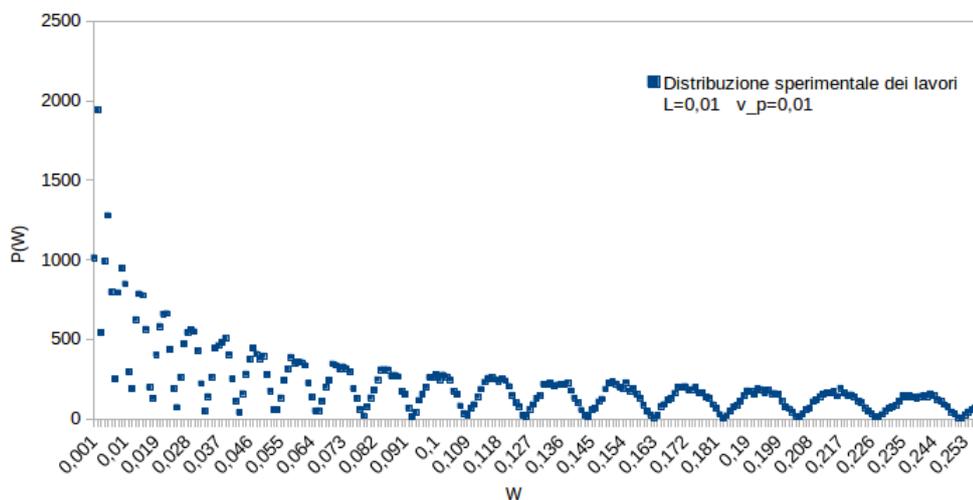


Figura 3.2: Distribuzione dei lavori per $L = 0.01$, $v_p = 0.01$. La larghezza dei bin è $\Delta w = 0.001$. Il contributo della distribuzione in $W = 0$ è escluso.

All'interno della simulazione è stata calcolata anche la media $\langle e^W \rangle$, al variare del numero di realizzazioni del processo sulle quali è eseguita la media. I risultati sono riportati nella Figura 3.4, relativamente ai due casi $L = 0.01$, $v_p = 0.01$ e $L = 1$, $v_p = 1$. Come ci si può aspettare nel secondo caso le fluttuazioni attorno al valore atteso predetto dall'uguaglianza di Jarzynski ($e^{-\Delta F} = 2$) sono

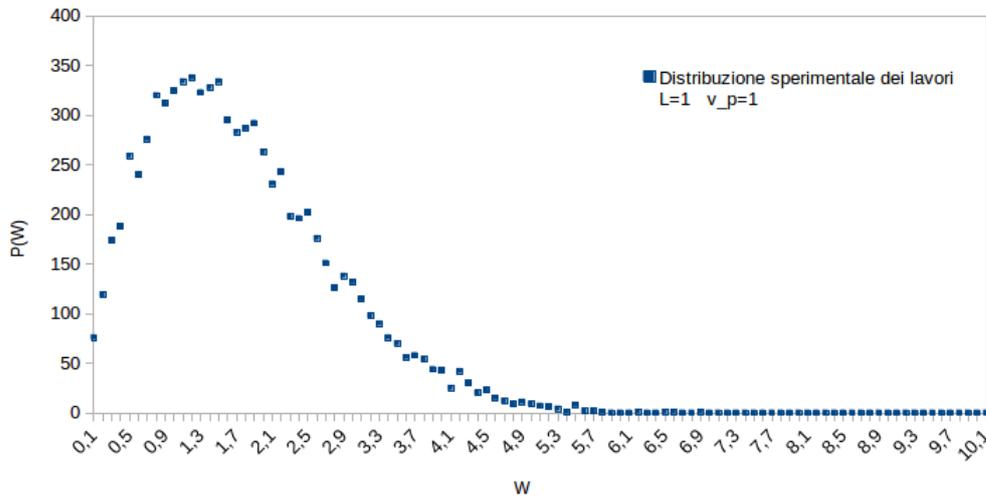


Figura 3.3: Distribuzione dei lavori per $L = 1$, $v_p = 1$. La larghezza dei bin è $\Delta w = 0.1$. Come prima, è escluso il contributo nello zero.

più grandi che nel primo, per cui ci si aspetta che il numero di prove necessarie ad ottenere l'uguaglianza di Jarzynski sia più alto nel secondo caso, dove la trasformazione è più brusca.

Infine, è possibile studiare il comportamento termodinamico per il sistema al variare di v_p . In Figura 3.5 sono riportati grafici che mostrano l'andamento del lavoro medio e della variazione di energia libera. $\langle W \rangle_{sp}$ è il lavoro calcolato numericamente, su un numero di iterazioni pari a 1 000 000. $\langle W \rangle_{th}$ è invece il lavoro che ci aspettiamo di ottenere ad *alte* v_p , descritto analiticamente dalla formula (3.2.3.7). Si nota che al crescere di v_p il lavoro calcolato numericamente si avvicina alle predizioni teoriche.

Riprendendo il discorso portato avanti nelle sezioni 1.1 e 1.4, ci aspettiamo che $-\langle W \rangle \geq \Delta F$ (il lavoro è preso col segno meno perché compiuto *dal* sistema), ossia $\langle W \rangle \leq -\Delta F$. Più la velocità del pistone è bassa ci si aspetta che la trasformazione si avvicini a una reversibile, per cui $\langle W \rangle$ si avvicina a $-\Delta F$. Questo tipo di comportamento è rispettato dai dati riportati nel grafico. Al crescere della velocità, la differenza tra le due quantità aumenta, così come il lavoro dissipato $W_{diss} = -\overline{W} - \Delta F$. Risulta quindi sensata la discussione termodinamica portata avanti nell'1.4.

Dello stesso paragrafo è possibile verificare inoltre la validità della formula (1.4.7), che ci aspettiamo essere valida per trasformazioni sufficientemente lente. In Figura 3.6 sono graficati a basse velocità proprio W_{diss} e $1/2\sigma^2$ (quest'ultima calcolata ancora su 1 000 000 di iterazioni). Per v_p fino a 0.1, queste differiscono per quan-

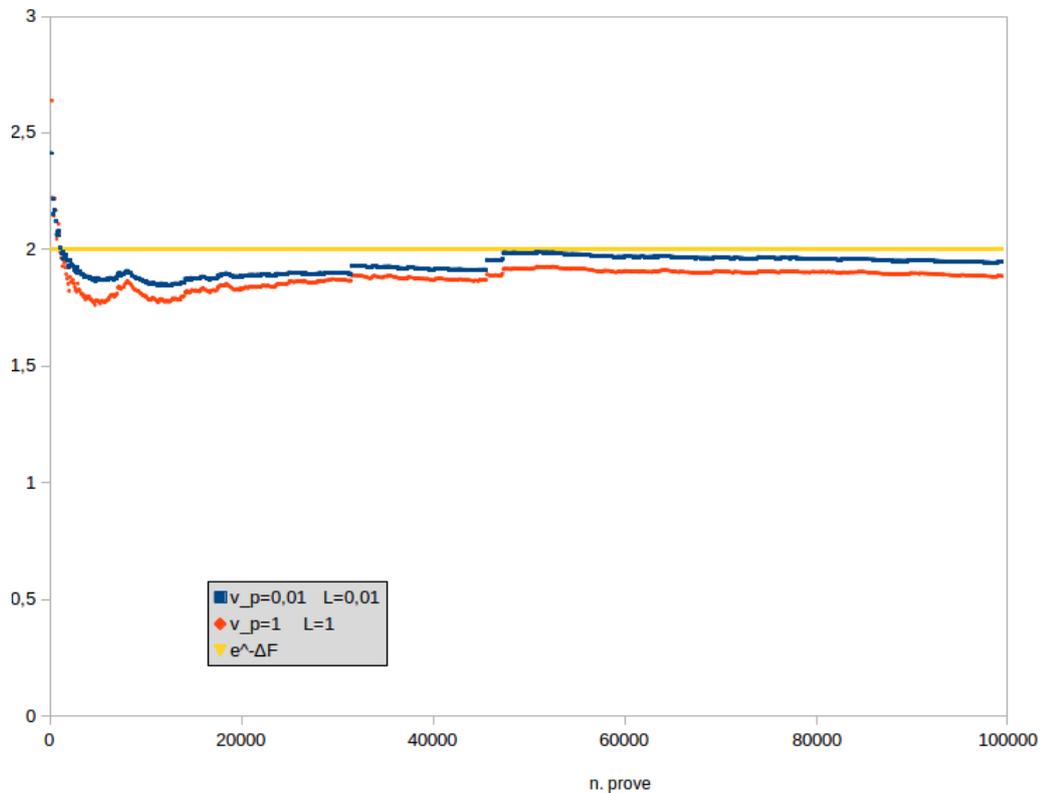


Figura 3.4: Medie calcolate al variare del numero di prove, per un numero di iterazioni fino a 100000

tità di circa il 10% il loro valore, dopodiché diventano significativi i termini di ordine superiore a β .

3.4 Commento sul numero di iterazioni

Ci si può chiedere è quale sia, al variare di v_p , il numero di iterazioni necessario per verificare con buona approssimazione l'uguaglianza di Jarzynski in un esperimento. Perché ciò sia possibile, si deve avere almeno una realizzazione con una o più collisioni. Il che vuol dire che bisogna misurare un lavoro non nullo. Il numero minimo di prove per ottenere ciò è $N_0 \sim P_{W>0}$. Nel caso $v_p \gg 1$, questo diventa

$$N_0 \sim Lv_p^2 e^{v_p^2/2} \quad (3.3.1)$$

che già cresce esponenzialmente con v_p^2 .

Più realisticamente, come si vede anche dal grafico in Figura 3.3, per ottenere

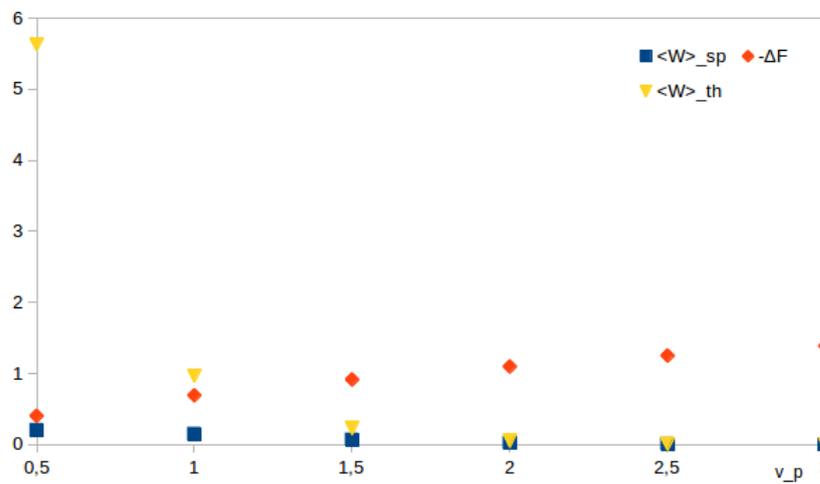


Figura 3.5: Medie calcolate al variare del numero di prove, per un numero di iterazioni fino a 1 000 000

una frazione significativa dei lavori (e quindi l'uguaglianza), bisogna arrivare a misurare valori di W almeno dell'ordine di $L v_p$. Dalla (3.2.3.2), si ottiene quindi che N_0 è dominato da un fattore esponenziale in e^{L^2} , ancora più grande del precedente.

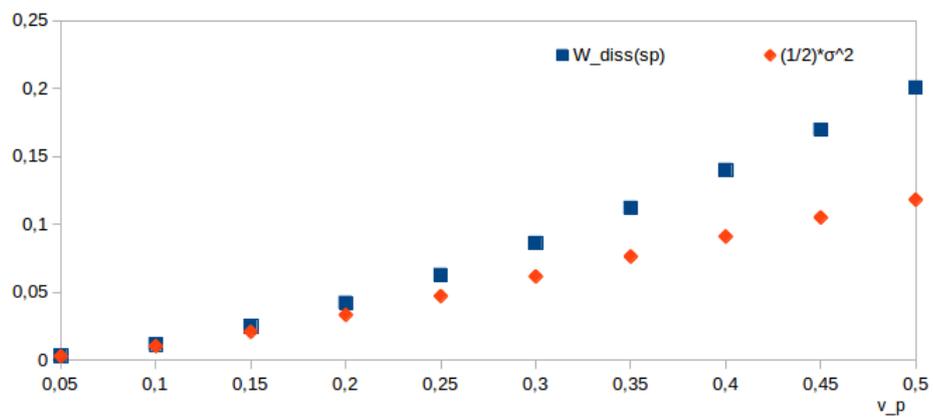


Figura 3.6: Medie calcolate al variare del numero di prove, per un numero di iterazioni fino a 1 000 000

Conclusioni

L'uguaglianza di Jarzynski, dimostrata nel Capitolo 1, è sicuramente un potente strumento nella meccanica statistica del non equilibrio, perché permette di ricavare ΔF , senza aspettare che il sistema si riequilibri, facendo misure sul lavoro svolto durante il processo. Non essendo state fatte assunzioni particolari durante la dimostrazione, questa può essere applicata a qualsiasi sistema classico. Essa fornisce inoltre una semplice dimostrazione del secondo principio, per sistemi a contatto con un bagno termico sufficientemente grande, ed è strettamente correlata al Teorema di fluttuazione dettagliata, che fornisce interessanti considerazioni probabilistiche sull'aumento dell'entropia.

Tuttavia esistono delle condizioni che in un certo senso limitano l'applicabilità della relazione. Tanto per cominciare questa risulta valida solo nel canonico, che implica la presenza di un bagno termico molto più grande del sistema che si va a considerare, in modo da avere sempre a disposizione le code del fattore di Boltzmann in qualche realizzazione del processo. Sebbene questa non rappresenti a prima vista una grossa restrizione, la necessità di disporre delle code della distribuzione, corrispondenti a configurazioni tipicamente poco probabili, può portare a dover realizzare un numero di esperimenti molto alto per la verifica dell'uguaglianza, come nel caso di gas monoatomico trattato nel Capitolo 3.

Se ne deduce che l'uguaglianza resta un risultato fondamentale in Meccanica Statistica, data la sua grande generalità e la possibilità di verificarla sperimentalmente, pur tenendo conto delle difficoltà pratiche che possono sorgere in trasformazioni particolarmente brusche.

Appendice A

La disuguaglianza di Jensen

Sia $p : \mathbb{R} \rightarrow [0, +\infty)$ una distribuzione di probabilità e sia $f(x)$ una funzione reale di variabile reale, due volte derivabile e convessa ($f'' > 0 \forall x$). Si vuole dimostrare che vale la *disuguaglianza di Jensen*

$$f\left(\int_{-\infty}^{\infty} dx p(x)x\right) \leq \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x)f(x) \quad (\text{A.1})$$

Per farlo, cominciamo col notare che, come è noto in analisi, data una funzione convessa f vale una disuguaglianza simile alla (A.1), ma meno larga, data da

$$f(tx + (1-t)y) \leq tf(x) + (1-t)f(y) \quad \forall x, y \in \mathbb{R}, \forall t \in [0, 1] \quad (\text{A.2})$$

Si consideri perciò una $(2N+1)$ -upla di valori reali non negativi $(\lambda_{-N}, \dots, \lambda_N)$ la cui somma dia 1. E' chiaro che, partendo dalla formula precedente e ragionando per induzione, vale che

$$f\left(\sum_{k=-N}^N \lambda_k x_k\right) \leq \lambda_1 f(x_1) + (1 - \lambda_1) f\left(\sum_{k=-N}^{N-1} \frac{\lambda_k}{1 - \lambda_1} x_k\right) \leq \dots \leq \sum_{k=-N}^N \lambda_k f(x_k) \quad (\text{A.3})$$

E' ragionevole a questo punto pensare di poter estendere il nostro ragionamento per $N \rightarrow \infty$. A questo punto i valori dei λ_k sfociano nel continuo e si può sostituire la somma con un integrale. Tenendo conto di queste considerazioni, che non andremo a dimostrare formalmente, si può sostituire la sommatoria con un integrale e i coefficienti λ_k con una funzione $p(x)$. Si ottiene

$$f\left(\int_{-\infty}^{\infty} dx p(x)x\right) \leq \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x)f(x)$$

che dimostra la disuguaglianza.

Appendice B

Cumulanti

Sia X una variabile casuale governata dalla distribuzione di probabilità $P(x)$. Definiamo *funzione generatrice* di X la funzione

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x)e^{tx} \quad (\text{B.1})$$

Si nota che $g(-it)$ coincide con la trasformata di Fourier di $P(x)$. Definiamo *momento di ordine k* attorno a η la quantità

$$m^{(k)}(\eta) \equiv \langle (x - \eta)^k \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x)(x - \eta)^k \quad (\text{B.2})$$

Si vede facilmente che la derivata k -esima di $g(t)$, coincide in $t = 0$ con $m^{(k)}(0)$. Sviluppando la funzione caratteristica in serie attorno all'origine si ottiene la relazione

$$g(t) = \sum_{k=0}^{\infty} m^{(k)}(0) \frac{t^k}{k!} \quad (\text{B.3})$$

Se ne deduce che conoscendo tutti i momenti attorno a zero è possibile risalire alla $P(x)$ passando all'antitrasformata di Fourier, mentre la conoscenza dei momenti fino a un certo ordine n dà informazioni solo parziali sulla distribuzione. Definiamo ora la funzione

$$G(t) \equiv \ln g(t) \quad (\text{B.4})$$

Si definiscono *cumulanti* della variabile X i coefficienti κ_n dello sviluppo in serie di $G(t)$ attorno all'origine

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \kappa_n \frac{t^n}{n!} \quad (\text{B.5})$$

I cumulanti, così come i momenti, forniscono informazioni sulla distribuzione. In particolare è possibile dimostrare le seguenti identità:

$$\kappa_1 = m^{(1)}(0), \quad \kappa_2 = \sigma^2 \equiv m^{(2)}(m^{(1)}(0)) \quad (\text{B.6})$$

Un caso particolarmente interessante si ha se $P(x)$ è una distribuzione normale centrata attorno al valor medio \bar{x} . Vale che:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{B.7})$$

In questo caso la funzione caratteristica assume la forma

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2} + tx\right) = \exp(-t\bar{x} + \frac{1}{2}\sigma t^2) \quad (\text{B.8})$$

e lo sviluppo in cumulanti diventa particolarmente semplice:

$$G(t) = \ln g(t) = -\bar{x}t + \frac{1}{2}\sigma t^2 \quad (\text{B.9})$$

Da qui si vede facilmente che tutti cumulanti di ordine superiore si annullano e le (B.6) risultano esplicitamente verificate per una distribuzione normale. In questo caso, basta quindi calcolare i primi due cumulanti per avere una descrizione probabilistica completa della $P(x)$.

Appendice C

Calcolo della media

Cerchiamo di calcolare esplicitamente l'integrale $I = \int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-(1/2)v^2} e^{w_{\tau=1}(x,v)}$. Ricordando la definizione di lavoro accumulato (compiuto dal sistema) si ha

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{1}{2}v^2 + w_1(x,v)\right) &= \exp\left(-\frac{1}{2}v^2 - 2v_p v n + 2v_p^2 n^2\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{(v - 2v_p n)^2}{2}\right) \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

$$\begin{aligned} I &= \int_0^L dx \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \int_{(2n-1)(L+v_p)-x}^{(2n+1)(L+v_p)-x} dv + \int_{(2n-1)(L+v_p)+x}^{(2n+1)(L+v_p)+x} dv \right\} e^{-1/2(v-2v_p n)^2} \\ &\quad + \int_0^L dx \int_{-(L+v_p)-x}^{(L+v_p)-x} dv e^{-(1/2)v^2} \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Applicando a v la traslazione $v \rightarrow v - 2nv_p$

$$\begin{aligned} I &= \int_0^L dx \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \int_{(2n-1)L-x-v_p}^{(2n+1)L-x+v_p} dv + \int_{(2n-1)L+x-v_p}^{(2n+1)L+x+v_p} dv \right\} e^{-(1/2)v^2} \\ &\quad + \int_0^L dx \int_{-(L+x)-v_p}^{L-x+v_p} dv e^{-(1/2)v^2} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Si nota che per $v_p = 0$ gli integrali possono essere accorpati in un unico integrale gaussiano

$$I_0 = \int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-v^2/2} \quad (\text{C.4})$$

La presenza di una $v_p > 0$ porta dei contributi "extra" all'integrazione che possono essere separati da I_0

$$\begin{aligned}
I = I_0 + \int_0^L dx \sum_{n=1}^{\infty} \{ & \int_{(2n+1)L-x}^{(2n+1)L-x+v_p} dv + \int_{(2n-1)L-x-v_p}^{(2n-1)L-x} dv + \int_{(2n+1)L+x}^{(2n+1)L+x+v_p} dv \\
& + \int_{(2n-1)L+x}^{(2n-1)L+x+v_p} dv \} e^{-(1/2)v^2} + \int_0^L dx \{ \int_{L-x-v_p}^{L-x} dv + \int_{L+x}^{L+x+v_p} dv \} e^{-(1/2)v^2}
\end{aligned} \tag{C.5}$$

Consideriamo il primo, il terzo, il quinto e il sesto integrale. Facciamo per questi un cambio di variabile, rispettivamente secondo le formule:

$$\begin{aligned}
x' &= (2n+1)L - x \\
x' &= (2n+1)L + x \\
x' &= L - x \\
x' &= L + x
\end{aligned}$$

Dal primo e il terzo otteniamo che:

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=1}^{\infty} \{ \int_0^L dx \int_{(2n+1)L-x}^{(2n+1)L-x+v_p} dv + \int_0^L dx \int_{(2n+1)L+x}^{(2n+1)L+x+v_p} dv \} e^{-(1/2)v^2} = \\
& = \sum_{n=1}^{\infty} \{ \int_{(2n)L}^{(2n+1)L} dx' \int_{x'}^{x'+v_p} dv + \int_{(2n+1)L}^{(2n+2)L} dx' \int_{x'}^{x'+v_p} dv \} e^{-(1/2)v^2} = \\
& = \int_{2L}^{\infty} dx' \int_{x'}^{x'+v_p} dv e^{-(1/2)v^2}
\end{aligned} \tag{C.6}$$

Dal quinto e il sesto:

$$\begin{aligned}
& \int_0^L dx \{ \int_{L-x}^{L-x+v_p} dv + \int_{L+x}^{L+x+v_p} dv \} e^{-(1/2)v^2} = \{ \int_0^L dx' \int_{x'}^{x'+v_p} dv \\
& + \int_L^{2L} dx' \int_{x'}^{x'+v_p} dv \} e^{-(1/2)v^2} = \int_0^{2L} dx' \int_{x'}^{x'+v_p} dv e^{-(1/2)v^2}
\end{aligned} \tag{C.7}$$

Sommando i due risultati otteniamo l'integrale

$$I_1 = \int_0^{\infty} dx' \int_{x'}^{x'+v_p} dv e^{-(1/2)v^2} \tag{C.8}$$

Facendo un ragionamento simile sul secondo e il quarto integrale della (C.5), possiamo ottenere

$$I_2 = \int_0^\infty dx' \int_{x'-v_p}^{x'} dv e^{-(1/2)v^2} \quad (\text{C.9})$$

Con opportuni cambi di variabili, I_1 e I_2 possono essere riscritti come

$$I_1 = \int_0^\infty dx \int_0^{v_p} dv e^{-(1/2)(v+x)^2} \quad (\text{C.10})$$

$$I_2 = \int_0^\infty dx \int_{-v_p}^0 dv e^{-(1/2)(v+x)^2} = \int_{-\infty}^0 dx \int_0^{v_p} dv e^{-(1/2)(v+x)^2} \quad (\text{C.11})$$

Da qui, scambiando le variabili x e v , si arriva a

$$I_1 + I_2 = \int_0^{v_p} dx \int_{-\infty}^\infty dv e^{-(1/2)v^2} \quad (\text{C.11})$$

Usiamo infine la (C.4) per calcolare I :

$$\begin{aligned} I = I_0 + I_1 + I_2 &= \int_0^L dx \int_{-\infty}^\infty dv e^{-v^2/2} + \int_0^{v_p} dx \int_{-\infty}^\infty dv e^{-(1/2)v^2} = \\ &= \int_0^{L+v_p} dx \int_{-\infty}^\infty dv e^{-v^2/2} \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Si è così ottenuto esplicitamente il risultato 3.2.1.9 .

Appendice D

Calcolo della distribuzione dei lavori

La distribuzione dei lavori è definita come

$$P(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} \int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dv \delta(W - w_{\tau=1}(x, v)) \quad (D.1)$$

dove $w_1(x, v)$ è il lavoro accumulato compiuto dal sistema.

Questa può essere riscritta come

$$P(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} \int_0^L dx \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \int_{(2n-1)(L+v_p)-x}^{(2n+1)(L+v_p)-x} dv + \int_{(2n-1)(L+v_p)+x}^{(2n+1)(L+v_p)+x} dv \right\} e^{-v^2/2} \cdot \delta(W - 2v_p v n + 2v_p^2 n^2) + \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} \int_0^L dx \int_{-(L+v_p)-x}^{(L+v_p)-x} dv e^{-v^2/2} \delta(W) \quad (D.2)$$

Calcoliamo quindi i tre addendi in cui risulta essere scomposta la distribuzione. Definendo

$$P_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} \int_0^L dx \int_{-(L+v_p)}^{(L+v_p)} dv e^{-(v-x)^2/2} \quad (D.3)$$

risulta che

$$I_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} \int_0^L dx \int_{-(L+v_p)-x}^{(L+v_p)-x} dv e^{-v^2/2} \delta(W) = P_0 \delta(W) \quad (D.4)$$

Sfruttando le proprietà della funzione delta, effettuando un cambio di variabile da v a $v' = v + x$ e infine integrando su x si ottiene che

$$I_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} \int_0^L dx \int_{(2n-1)(L+v_p)-x}^{(2n+1)(L+v_p)-x} dv e^{-v^2/2} \delta(W - 2v_p v n + 2v_p^2 n^2) =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{(\sqrt{2\pi L})(2v_p n)} \int_0^L dx \int_{(2n-1)(L+v_p)}^{(2n+1)(L+v_p)} dv' e^{-(v'-x)^2/2} \delta\left(v' - x - \frac{W}{2v_p n} - v_p n\right) = \\
&= \frac{1}{(\sqrt{2\pi L})(2v_p n)} e^{-W/(2v_p n) + v_p n)^2} g_1(n, W) \quad (D.5)
\end{aligned}$$

dove $g_1(n, W)$ è la funzione che indica la lunghezza della sovrapposizione tra gli intervalli $[v_p n + W/(2nv_p), v_p n + W/(2nv_p) + L]$ e $[(2n-1)(L+v_p), (2n+1)(L+v_p)]$.

Ragionando allo stesso modo sul secondo termine si ottiene

$$\begin{aligned}
I_2 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} \int_0^L dx \int_{(2n-1)(L+v_p)+x}^{(2n+1)(L+v_p)+x} dv e^{-v^2/2} \delta(W - 2v_p v n + 2v_p^2 n^2) = \\
&= \frac{1}{(\sqrt{2\pi L})(2v_p n)} \int_0^L dx \int_{(2n-1)(L+v_p)}^{(2n+1)(L+v_p)} dv' e^{-(v'+x)^2/2} \delta\left(v' + x - \frac{W}{2v_p n} - v_p n\right) = \\
&= \frac{1}{(\sqrt{2\pi L})(2v_p n)} e^{-W/(2v_p n) + v_p n)^2} g_2(n, W) \quad (D.5)
\end{aligned}$$

dove stavolta $g_2(n, W)$ rappresenta la lunghezza della sovrapposizione tra $[v_p n + W/(2nv_p) - L, v_p n + W/(2nv_p)]$ e $[(2n-1)(L+v_p), (2n+1)(L+v_p)]$. Definiamo ora la funzione

$$f(n, W) = \frac{1}{2L} [g_1(n, W) + g_2(n, W)] \quad (D.6)$$

Si verifica facilmente che $0 \leq f \leq 1$.

E' valida così la formula:

$$I_1 + I_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-(1/2)(nv_p + W/(2nv_p))^2}}{\sqrt{2\pi n v_p}} f(n, W) \quad (D.7)$$

Si vede che, affinché $g_1(n, W) + g_2(n, W)$ non sia nullo deve valere la condizione

$$2n(n-1)v_p(2L+v_p) < W < 2n(n+1)v_p(2L+v_p) \quad (D.8)$$

Si nota che gli intervalli di valori di W così costruiti al variare di n , sono adiacenti l'uno all'altro, poiché mandando n in $n+1$ si manda l'estremo sinistro in quello destro. Il che vuol dire che, fissato W , $f(n, W)$ è non nulla al più per un solo valore di n .

Il che vuol dire che è possibile omettere la serie nella (D.7) e sostituire $f(n, W)$ con una funzione solo del lavoro $f(W)$ che rappresenta le intersezioni discusse

prima per il valore di n per cui queste non sono nulle (o vale zero, nel caso in cui questo valore non esista). Questo valore di n può essere calcolato risolvendo la disequazione

$$W > 2nv_p(n+1)L + (n+1)v_p \quad (\text{D.9})$$

e passare alla parte intera. Si ottiene

$$n = \lfloor \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{2W}{v_p(2L + v_p)}} \right) \rfloor \quad (\text{D.10})$$

che verifica così la (3.2.2.5).

Appendice E

Teorema di Liouville

Si consideri un sistema con N gradi di libertà di hamiltoniana H . Sia $\mathbf{z} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ un punto rappresentativo nello spazio delle fasi, la cui evoluzione è descritta dalla traiettoria $\mathbf{z}(t)$ secondo le equazioni di Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad i = 1, \dots, 3N \quad (\text{E.1})$$

Sia $\rho(\mathbf{z}, t)$ la densità di stati del sistema in questione e $\dot{\mathbf{z}} = (\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}})$ la velocità con cui si muove il punto \mathbf{z} nello spazio delle fasi. Se le condizioni macroscopiche del sistema, che definiscono le possibili configurazioni, non variano, allora vale la conservazione del numero di punti rappresentativi al variare del tempo. Da questa discende l'equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla_{\mathbf{z}} \cdot \dot{\mathbf{z}} = 0 \quad (\text{E.2})$$

Sostituendo le \dot{q}_i e le \dot{p}_i con le equazioni di Hamilton si ottiene

$$\frac{d}{dt} \rho(\mathbf{z}(t), t) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (\text{E.3})$$

Il che vuol dire che lungo le traiettorie del moto $\mathbf{z}(t)$ la densità di stati si mantiene costante.

Consideriamo allora la quantità di punti rappresentativi contenuta in un volume infinitesimo dz , data da ρdz . Sia dz' il volume in cui vanno a finire, dopo un certo tempo, quei punti e sia ρ' la densità di stati in quel volumetto. Poiché questi non cambiano in numero, vale che

$$\rho dz = \rho' dz' = \rho dz' \quad (\text{E.4})$$

poiché per quanto detto la densità si mantiene costante lungo le traiettorie. Ne discende allora che $dz = dz'$ e che quindi, nell'effettuare un cambio di variabili da \mathbf{z} a \mathbf{z}' , muovendosi lungo le traiettorie, si ottiene un Jacobiano unitario.

Bibliografia

- [1] C. Jarzynski, *Nonequilibrium equality for free energy differences*, Phys. Rev. Lett., **78**(14): 2690–2693, (1997).
- [2] C. Jarzynski, *Hamiltonian Derivation of a detailed fluctuation theorem*, <https://arxiv.org/abs/cond-mat/9908286>, (1999).
- [3] D.H.E. Gross, *Flaws of Jarzynski's equality when applied to systems with several degrees of freedom*, cond-mat/0508721 (2005).
- [4] R.C. Lua and A.Y. Grosberg, J. Phys. Chem. **B109**, 6805 (2005).
- [5] Gaetano Scarano, Elementi di teoria della probabilità.
- [6] R.K. Pathria, Paul D. Beale, Statistical Mechanics. Elsevier, 1972.
- [7] L. Cerino, Uguaglianza di Jarzynski.