

Neravnovesni pojavi – enakost Jarzynskega

Miha Čančula

21. januar 2013

1 Enakost Jarzynskega

Vzemimo sistem z vsaj enim zunanjim parametrom. V primeru Isingovega modela, ki se mu bomo posvetili v drugem poglavju, je ta parameter zunanje magnetno polje h . Če je sistem na začetku v ravnovesju pri vrednosti parametra A , nato pa v končnem času spremenimo zunanji parameter na vrednost B , s to spremembo opravimo delo W . To delo je odvisno od mikrostanja sistema. Če pa poskus ponovimo mnogokrat in vsakič zapišemo količino opravljenega dela, enakost Jarzynskega trdi

$$\langle e^{-\beta W} \rangle \equiv \int dW \rho(W) e^{-\beta W} = e^{-\beta \Delta F} \quad (1)$$

kjer je $\rho(W)$ verjetnostna porazdelitev dela, $\Delta F = F_B - F_A$ pa razlika prostih energij med ravnovesnima stanjema pri temperaturi β in vrednosti zunanjega parametra A oz. B .

Na levi strani enakosti nastopa delo, ki ga opravimo, ko sistem spravimo iz ravnovesja. Če je sprememba zunanjega parametra velika in hitra, je lahko sistem daleč od ravnovesja. Na desni strani enakosti pa nastopajo le ravnovesne vrednosti proste energije. Enakost Jarzynskega torej povezuje neravnovesno obnašanje sistema z ravnovesnimi količinami.

Pomembna lastnost zgornje enakosti je, da ni odvisna od načina, kako se zunanji parameter spreminja s časom. Sprememba je lahko poljubno hitra ali pa zelo počasna.

2 Izpeljava

Hamiltonian sistema s faznim prostorom Γ in zunanjim parametrom λ lahko zapišemo kot

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\Gamma; \lambda) \quad (2)$$

Na začetku je sistem pri $\lambda = A$ v stanju mikrostanju Γ_0 . Ko pa parameter v času τ spremenimo na vrednosti B , sistem preide v mikrostanje Γ_τ . V hamiltonskem sistemu je opravljeno delo W enako razliki energij na koncu in na začetku.

$$W = \mathcal{H}(\Gamma_\tau; B) - \mathcal{H}(\Gamma_0; A) \quad (3)$$

Če zapišemo izraz za povprečje $\langle e^{-\beta W} \rangle$ po začetnem stanju kot

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\Gamma_0 p(\Gamma_0) e^{\beta[\mathcal{H}(\Gamma_\tau; B) - \mathcal{H}(\Gamma_0; A)]} \quad (4)$$

in uporabimo verjetnostno porazdelitev začetnega stanja

$$p(\Gamma) = \frac{1}{Z(A)} \exp[-\beta \mathcal{H}(\Gamma; A)] \quad (5)$$

dobimo povezavo

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{1}{Z(A)} \int d\Gamma_0 e^{-\beta \mathcal{H}(\Gamma_\tau; B)} \quad (6)$$

Sedaj lahko uvedemo kanonično substitucijo spremenljivk $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_\tau$ in upoštevamo Liouvillov izrek o invariantnosti mere pri kanoničnih transformacijah. Pridemo do enakosti

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{1}{Z(A)} \int d\Gamma_\tau e^{-\beta \mathcal{H}(\Gamma_\tau; B)} = \frac{Z(B)}{Z(A)} = e^{-\beta \Delta F} \quad (7)$$

3 Simulacija

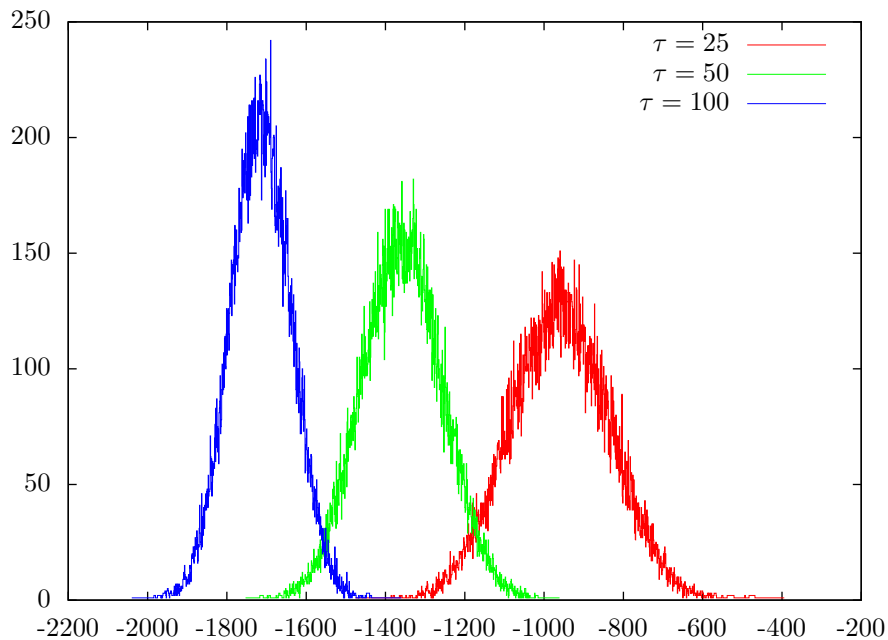
Enakosti sem preveril tudi numerično, in sicer na dvodimenzionalnem Isingovem modelu. Zunanje magnetno polje h sem linearno povečeval od vrednosti 0 do končne vrednosti H po času τ . Pri takšni spremembi sistem prejme delo

$$W = - \int_0^H M \, dH = - \frac{H}{\tau} \int_0^\tau M(t) \, dt \quad (8)$$

kjer je $M(t) = \sum_i S_i(t)$ magnetizacija sistema.

Za simulacijo sem uporabil Metropolisov algoritem, za vsako kombinacijo parametrov (β , H in τ) pa sem simulacijo ponovil 100000-krat. Vsakič sem uporabil kvadratno mrežo velikosti 64x64. Časovno enoto sem izbral tako, da je program ob vsakem koraku dolžine 1 naredil 64x64 korakov Metropolisovega algoritma. Vsak spin je tako imel v povprečju vsak korak eno možnost, da se obrne.

3.1 Paramagnetna faza

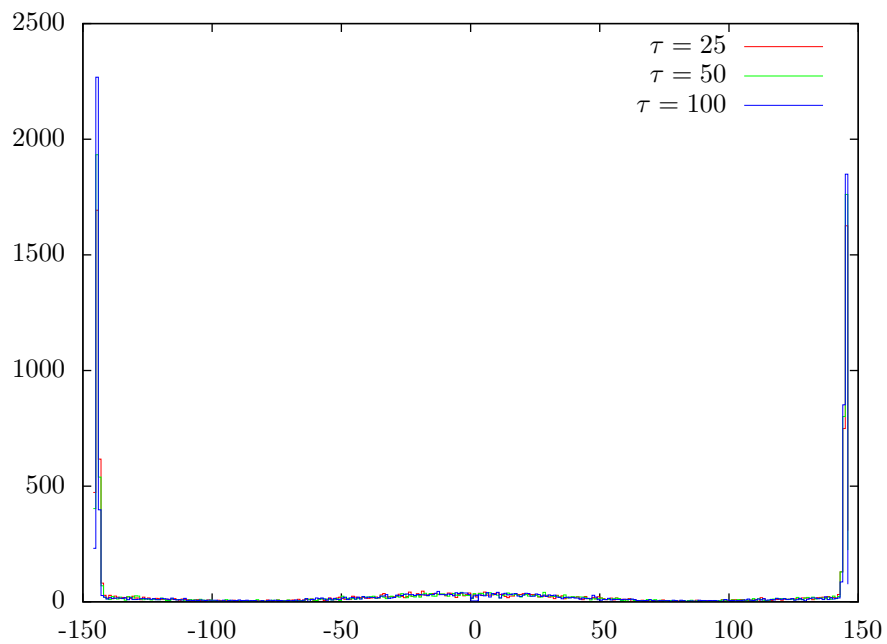


Slika 1: Statistika opravljenega dela v paramagnetni fazi ($\beta = 0.2 < \beta_c$, $\beta h = 0.3$)

V paramagnetni fazi je porazdelitev dela približno Gaussova, ne glede na izbiro časa τ . S tem ko podaljšujemo čas, process postaja vedno bolj obrnljiv, vrh porazdelitve pa ožji in višji.

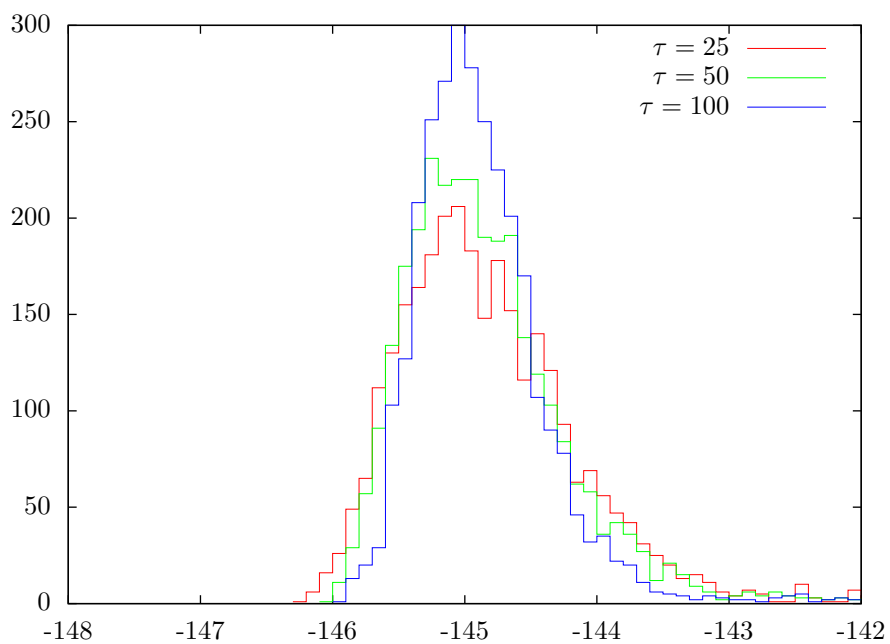
3.2 Feromagnetna faza

Pri β nad kritično vrednostjo snov preide v feromagnetno fazo. V tej fazi že pred vklopom zunanjega polja skoraj vsi spini kažejo v isto smer, opravljeno delo pa je odvisno od te smeri. Na voljo imamo le dve smeri (spin ± 1), zato sta na grafu jasno vidna dva vrhova.

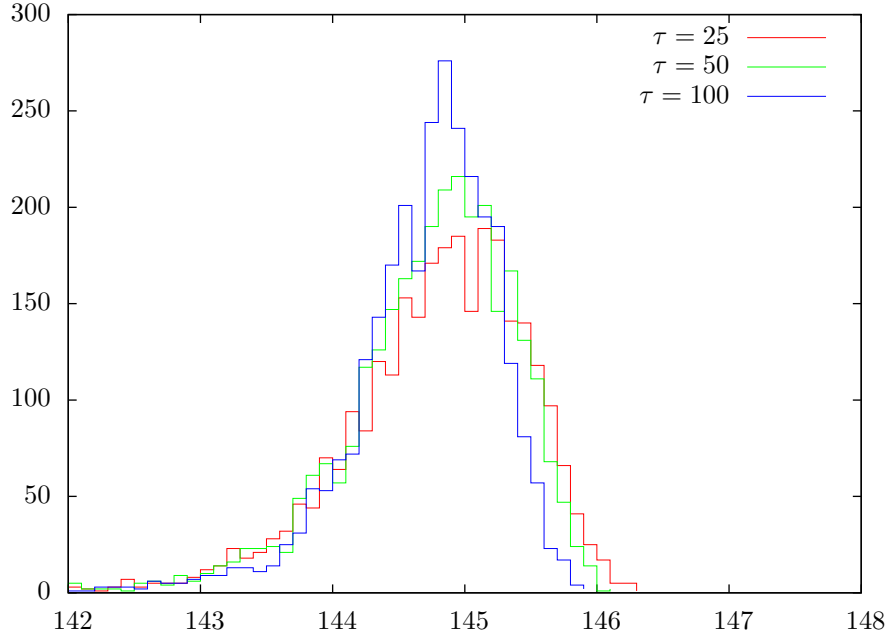


Slika 2: Statistika opravljenega dela v feromagnetni fazi ($\beta = 0.7 > \beta_c$, $\beta h = 0.1$)

Povečavi obeh vrhov sta na naslednjih dveh slikah. Vrhova nista Gaussova, podobno kot prej pa s podaljševanje časa τ postajata ostrejša.



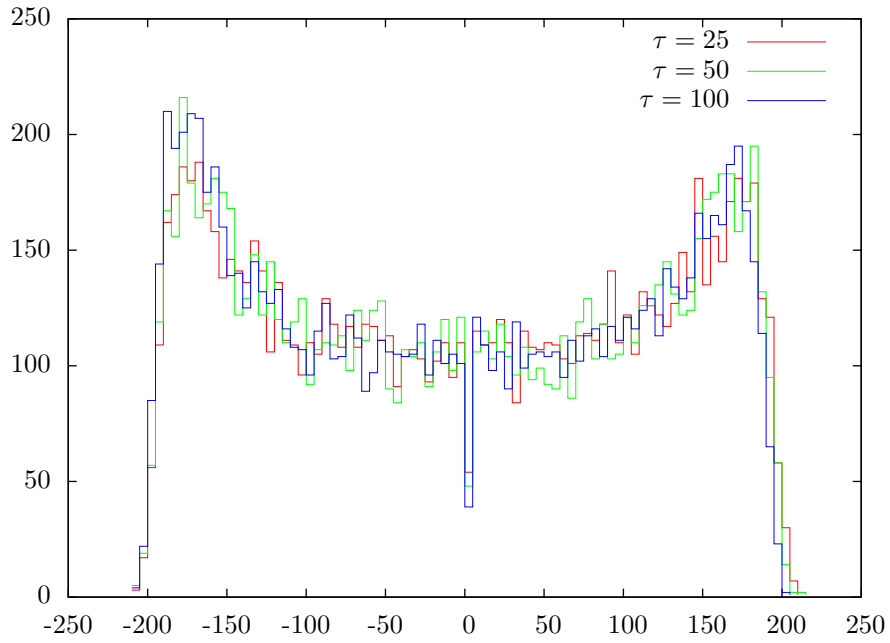
Slika 3: Statistika opravljenega dela v feromagnetni fazi ($\beta = 0.7 > \beta_c$, $\beta h = 0.1$), levi vrh



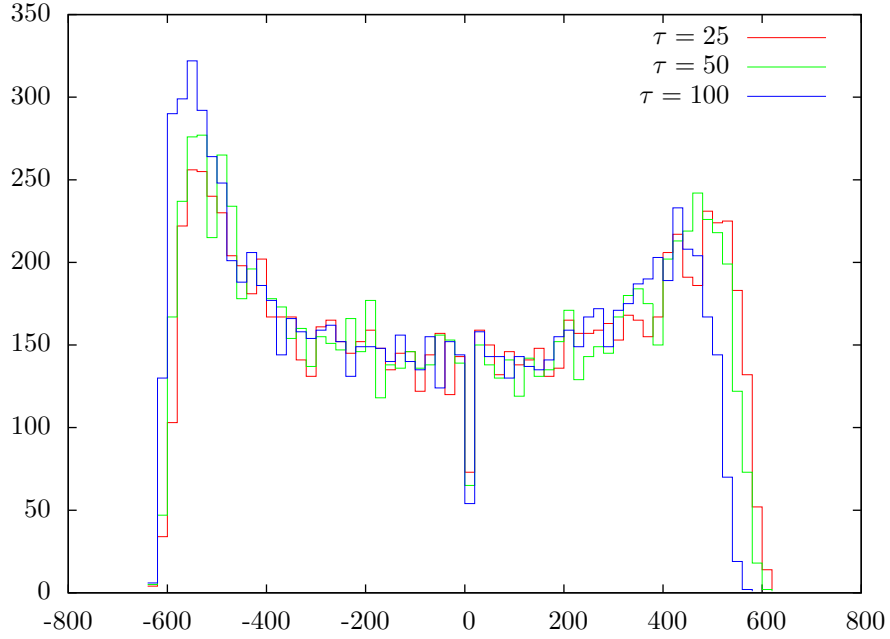
Slika 4: Statistika opravljenega dela v feromagnetni fazi ($\beta = 0.7 > \beta_c$, $\beta h = 0.1$), desni vrh

3.3 Kritična temperatura

Zanimivo je tudi obnašanje točno pri temperaturi prehoda, torej $\beta = \beta_c = \frac{\ln 1 + \sqrt{2}}{2}$.



Slika 5: Statistika opravljenega dela pri temperaturi prehoda ($\beta = \beta_c$, $\beta h = 0.1$)



Slika 6: Statistika opravljenega dela pri temperaturi prehoda ($\beta = \beta_c$, $\beta h = 0.3$)

Tudi v tem primeru opazimo dva vrhova, ki pa nista jasno ločena med seboj. Poleg tega vrhova nista simetrična, položaj desnega je odvisen od časa τ , medtem ko je levi približno konstanten.

3.4 Preverjanje enakosti

Opravljenno delo je po absolutni vrednosti preveliko, da bi lahko neposredno izračunal pričakovano vrednosti $\langle e^{-\beta W} \rangle$, saj pridemo do meje računalniške natančnosti. Namesto tega sem uporabil zvezo

$$\Delta F = \langle W \rangle - \frac{\beta}{2} \theta \quad (9)$$

kjer sta $\langle W \rangle$ in θ povprečna vrednost in varianca porazdelitve. Rezultati v spodnji tabeli kažejo, da ΔF ni odvisna od izbire časa τ , ampak le od končne vrednosti H .

| β | βh | τ | $\langle W \rangle - \frac{\beta}{2} \theta$ |
|---------|-----------|--------|----------------------------------------------|
| 0.2 | 0.3 | 25 | -2556 |
| 0.2 | 0.3 | 50 | -2413 |
| 0.2 | 0.3 | 100 | -2305 |
| 0.7 | 0.1 | 25 | -1416 |
| 0.7 | 0.1 | 50 | -1436 |
| 0.7 | 0.1 | 100 | -1415 |
| 0.44 | 0.1 | 25 | -1492 |
| 0.44 | 0.1 | 50 | -1509 |
| 0.44 | 0.1 | 100 | -1519 |
| 0.44 | 0.3 | 25 | -13302 |
| 0.44 | 0.3 | 50 | -13280 |
| 0.44 | 0.3 | 100 | -12800 |

Tabela 1: Pričakovane vrednosti $\langle e^{-\beta W} \rangle$

Vrednosti v zgornji tabeli kažejo nekakšno odvisnosti od τ , ki pa nikoli ne preseže približno 10%. Tolikšno odstopanje lahko pojasnimo z izbiro končnega sistema, nenatančnosti računanja. Zaradi časovne omejitve morda sistem na začetku ni bil v ravnovesnem stanju. Odstopanja so kljub temu dovolj majhna, da lahko potrdimo enakost Jarzynskega.