مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۹، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۸۸

تعمیم معادلهٔ جارزینسکی برای سیستمی با دمای متغیر

سمیه زارع، زهرا عبادی و بهروز میرزا

دانشکدهٔ فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۶/۱۲/۲۲ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۸۷/۱۱/۲۰)

چکیده

اخیراً معادلهٔ جارزینسکی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این معادله ارتباطی بین میانگین تابع نمایی کار انجام شده روی سیستم تحت شرایط غیر تعادلی و تفاوت انرژی آزاد تعادلی برقرار می‌شود. در مقالات گوناگون این معادله را به شرایط متفاوتی تعمیم داده‌اند. ما در این مقاله معادلهٔ جارزینسکی را به وضعیتی تعمیم می‌دهیم که علاوه بر انجام کار طی یک فرآیند غیر تعادلی، دمای سیستم نیز متغیر باشد. سپس این رابطهٔ تعمیم یافته را برای نوسانگر هماهنگ کلاسیکی و همچنین کوانتومی یک بعدی به کار می‌بریم.

واژه‌های کلیدی: معادلهٔ جارزینسکی، مکانیک آماری غیر تعادلی

۱. مقدمه

بسیاری از فرآیندهایی که در طبیعت اتفاق می‌افتند غیر تعادلی‌اند. این‌گونه فرآیندها را نمی‌توان بر طبق قوانین ترمودینامیک کلاسیک توصیف کرد. خواص افت و خیزی سیستمهای فیزیکی غیر تعادلی اهمیت زیادی در مکانیک آماری دارند. پیشرفتهای اخیردر این زمینه، به نتایج و نظریه‌های دقیقی منجر شده که به نظریه‌های افت و خیزی معروفند. این نظریه‌ها به ما این امکان را می‌دهند که خواص آنسامبلی تعادلی یک سیستم دینامیکی را به تحول آن تحت شرایط غیر تعادلی، ارتباط دهیم. این نظریه‌ها شامل نظریه‌های تولید آنتروپی [۱]، معادلهٔ جارزینسکی [۲، ۳، ۴]، معادلهٔ کروکس [۶،۵]، تساوی هاتانو- ساسا [۷] و... است. معادلهٔ جارزینسکی یا قضیهٔ کار غیر تعادلی، میانگین نمایی کار انجام شده روی یک سیستم را که لازم است تا سیستم را از وضعیت تعادلی A طی یک فرآیند غیر تعادلی و در دمای ثابت، به وضعیت تعادلیB برساند، به تفاوت انرژی آزاد تعادلی بین این دو حالت ارتباط می‌دهد.

$$\left\langle \exp(-\beta W)\right\rangle = \exp(-\beta\Delta F), \qquad (۱)$$

که در آن، $\beta=\frac{۱}{K_B T}$، K_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق سیستم و $\Delta F = F(B)-F(A)$ تفاوت انرژی آزاد بین دو حالت تعادلی سیستم می‌باشد. در ضمن W کاری است که در طول یک فرآیند غیر تعادلی از A به B انجام می‌شود و به صورت تغییر هامیلتونی سیستم بین این دو وضعیت تعریف می‌شود:

$$W = H(B)-H(A), \qquad (۲)$$

از آنجا که این سیستم تحت معادلات معین هامیلتونی از لحظهٔ اولیه تا لحظهٔ نهایی تحول می‌یابد، یک کپی داده شده از سیستم به طور یکتا توسط یک مختصات اولیهٔ مشخص تعیین می‌شود. بنابراین منظور از عبارت $\langle \exp(-\beta W)\rangle$ در معادلهٔ جارزینسکی، میانگین‌گیری روی یک آنسامبل از مجموعهٔ آماری از چنین سیستمی است که فرآیندی که در بالا توضیح داده شد، روی آن اعمال شده باشد یا در واقع انتگرال‌گیری روی مسیرهایی است که حالت اولیهٔ سیستم در آنها از توزیع کانونیک

$$P^{eq}(\Gamma_\circ) = \frac{1}{Z_\circ}\exp(-\beta H(\Gamma_\circ,\circ)) \,, \qquad (3)$$

پیروی کند. $Z_\circ$ و $H_\circ$ به ترتیب تابع پارش و هامیلتونی سیستم در وضعیت اولیه هستند. $\Gamma_\circ$ متغیرهای فضای فاز یعنی p و q را در لحظهٔ شروع مشخص می‌کند.

۱. ۱. مروری بر اثبات معادلهٔ جارزینسکی

سیستمی را در تعادل گرمایی با یک منبع در دمای T در نظر می‌گیریم. با انجام کار طی یک فرآیند غیر تعادلی وضعیت سیستم تغییر می‌کند و بعد از آن سیستم به حالت تعادل جدید می‌رسد. به دلیل اینکه کار غیر تعادلی انجام شده به مسیر بستگی دارد، میانگین $e^{-\beta W}$ را با توجه به تابع توزیع اولیهٔ سیستم روی تمام مسیرهای ممکن به دست می‌آوریم. با توجه به تعریف میانگین داریم:

$$\begin{aligned}\langle \exp(-\beta W)\rangle &= \int d\Gamma_\circ P^{eq}(\Gamma_\circ)\exp(-\beta W)\\ &= \frac{1}{Z_\circ}\int d\Gamma_\circ \exp(-\beta H(\Gamma_\circ,\circ))\exp(-\beta W)\\ &= \frac{1}{Z_\circ}\int d\Gamma_\circ \exp(-\beta H(\Gamma_t,t))\\ &= \frac{1}{Z_\circ}\int d\Gamma_t \exp(-\beta H(\Gamma_t,t)) = \frac{Z_t}{Z_\circ}\,. \end{aligned} \qquad (4)$$

در مراحل بالا، از تعریف کار و همچنین تساوی $d\Gamma_\circ = d\Gamma_t$ (بنا به قضیه لیوویل) استفاده شده است.

تابع پارش به صورت $Z = e^{-\beta F}$ تعریف می‌شود، بنابراین:

$$\langle \exp(-\beta W)\rangle = \exp(-\beta \Delta F) \,, \qquad (5)$$

جارزینسکی در اولین مقالهٔ خود این رابطه را برای مجموعه‌ای از ذرات که بر اساس قوانین مکانیک نیوتنی رفتار می‌کنند به دست آورده است [۲]. این معادله، اکنون در مطالعات عددی [۸] و آزمایشگاهی نه فقط در فیزیک، بلکه در شیمی و زیست شناسی هم به کار می‌رود [۹ و ۱۰ و ۱۱].

علاوه بر آن جارزینسکی نشان داده که این رابطه در دینامیکهای مختلفی مثل دینامیک مونت کارلو، دینامیک نوز- هوور، دینامیک تصادفی از نوع لانژوین [۱۲] یا از نوع مارکوین [۶]، دینامیک جفت شده با انواع مختلف ترموستا [۱۳] قابل اثبات است و نیز می‌توان این رابطه را به سیستمهای کوانتومی [۱۴ - ۱۸] و سیستمهای اتلافی در حالت مانا تعمیم داد [۱۲و۱۹و۲۰].

در ضمن معادلهٔ جارزینسکی به طور آزمایشگاهی نیز بررسی شده است و می‌توان از این معادله برای تعیین تفاوت انرژی آزاد در آزمایشها استفاده کرد. اولین بررسی آزمایشگاهی معادله جارزینسکی توسط لیفارت و همکارانش انجام شده که در آن کار برگشت ناپذیر انجام شده را برای کشش یک مولکول منفرد RNA اندازه‌گیری کرده‌اند [۲۱].

در مرجع [۱۷] یک روش واحد و ساده برای استخراج قضیهٔ کار در مورد سیستمهایی که با یک منبع گرمایی در تماس هستند اعم از کوانتومی وکلاسیکی، تحت شرایط تعادلی و حالت مانا ارائه شده و با استفاده از این روش می‌توان معادلهٔ جارزینسکی و نظریه‌های افت و خیزی را به‌دست آورد. در قسمت دیگری از این مقاله با استفاده از این فرض که سیستم ومنبع گرمایی در ابتدا در دماهای متفاوتی قرار داشته باشند، به رابطهٔ تعمیم یافته جارزینسکی برای چنین سیستمی رسیده است:

$$\langle \exp(-\beta_s W - (\beta_s - \beta)Q)\rangle_{\rho_\circ} = \frac{Z_{\beta_t}}{Z_{\beta_\circ}}\,. \qquad (6)$$

در این رابطه W کل کاری است که روی سیستم انجام می‌شود، Q گرمای داده شده به سیستم، β_s دمای اولیهٔ سیستم و β دمای منبع است. در استخراج معادله جارزینسکی فرض بر این بوده که سیستم ابتدا در تماس با یک منبع گرمایی در دمای T قرار داشته، سپس از آن منبع جدا می‌شود و در حالی‌که کار روی سیستم انجام می‌شود، هیچ مبادلهٔ گرمایی هم با محیط صورت نمی‌گیرد.

در موردی که دمای سیستم با زمان تغییر می‌کند (در اثر تغییر دمای منبع) و کار روی آن انجام نمی‌گیرد، رابطهٔ تعمیم یافته‌ای به صورت

$$\exp(-\Delta(\beta F)) = <\exp(-\int dt E(t)\dot{\beta})>, \qquad (7)$$

برای سیستم کلاسیک به دست آمده [۸] که حالت خاصی از رابطهٔ تعمیم یافته‌ای است که ما آن را به روش دیگری به‌دست می‌آوریم.

در این مقاله، رابطهٔ تعمیم یافته‌ای را برای سیستمی با دمای متغیر و تحت تأثیر کار غیر تعادلی به دست می‌آوریم. در این وضعیت طی یک فرآیند غیر تعادلی، سیستم از حالت تعادل A در زمان $t=0$ به حالت تعادلی B در زمان $t=\tau$ برده می‌شود و در عین حال، تغییر دمای سیستم نیز اتفاق می‌افتد. سپس با توجه به تعریف کلی که برای تغییرات یک تابع نسبت به زمان داریم، این رابطهٔ تعمیم یافته را به دو صورت کلاسیکی و کوانتومی به‌دست می‌آوریم. و به عنوان مثال اعتبار هر دو صورت آن را برای یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی که نقطهٔ تعادل و دمای آن با زمان تغییر می‌کند بررسی می‌کنیم.

۲. معادلهٔ تعمیم یافتهٔ جارزینسکی برای سیستمی با دمای متغیر

یک سیستم با هامیلتونی $H(p_t,q_t,t)$ و دمای معکوس β_t در نظر می‌گیریم که p_t,q_t متغیرهای فضای فاز هستند و آنها را با Γ_t نشان می‌دهیم. هامیلتونی این سیستم به طور صریح به زمان وابسته است. این سیستم را در تماس با یک منبع گرمایی با دمای متغیر قرارمی دهیم و سپس طی یک فرآیند غیر تعادلی آن را از حالت تعادل A در زمان $t=0$ به حالت تعادلی B در زمان $t=\tau$ می‌بریم. با فرض اینکه دمای چنین سیستمی با زمان تغییر می‌کند، می‌توان تابع توزیع آن را در هر لحظه به صورت زیر نوشت:

$$\rho_t(\Gamma_t,t)=\frac{1}{Z_t}\exp(-\beta_t H(\Gamma_t,t)), \tag{۸}$$

که در آن

$$Z_t = \int d\Gamma_t \exp(-\beta_t H(\Gamma_t,t)), \tag{۹}$$

تابع پارش سیستم در لحظهٔ t می‌باشد. با توجه به برقراری رابطهٔ زیر:

$$\int d\Gamma_0 \rho_0(\Gamma_0)\rho_0^{-1}(\Gamma_0)\rho_t(\Gamma_t)=\int d\Gamma_t \rho_t(\Gamma_t)=1, \tag{۱۰}$$

که در آن از تساوی $d\Gamma_0 = d\Gamma_t$ (بنا به قضیه لیوویل) استفاده شده است و با در نظر گرفتن تعریف میانگین به صورت

$$\int d\Gamma_0 \rho_0(\Gamma_0)....\equiv\langle ....\rangle_{\rho_0}, \tag{۱۱}$$

می‌توان تساوی زیر را نوشت [۱۷]:

$$\left\langle \rho_0^{-1}(\Gamma_0)\rho_t(\Gamma_t)\right\rangle_{\rho_0} = 1. \tag{۱۲}$$

با توجه به تعریف تابع توزیع در رابطهٔ (۸) و تعریف انرژی آزاد هلمولتز در لحظهٔ t :

$$F_t = \frac{-1}{\beta_t}\ln Z_t, \tag{۱۳}$$

خواهیم داشت:

$$\left\langle \exp(\beta_0 H(\Gamma_0,0))\exp(-\beta_t H(\Gamma_t,t))\right\rangle_{\rho_0} = \exp(-\Delta(\beta F)) \tag{۱۴}$$

که در آن:

$$\Delta(\beta F)=\beta_t F_t - \beta_0 F_0. \tag{۱۵}$$

اگر کاری که روی یک سیستم کلاسیکی انجام می‌شود را به صورت $W=H(\Gamma_t,t)-H(\Gamma_0,0)$ در نظر بگیریم رابطهٔ (۱۴) به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\left\langle \exp(\beta_t W + (\beta_t - \beta_0)H_0)\right\rangle = \exp(-\Delta(\beta F)) \tag{۱۶}$$

۳. بررسی کلاسیکی رابطهٔ (۱۴)

می دانیم که مشتق زمانی هر تابع $A(\Gamma_t,t)$ به صورت

$$\frac{d}{dt}A(\Gamma_t,t)=\frac{\partial}{\partial t}A(\Gamma_t,t)+\left\{A(\Gamma_t,t),H(\Gamma_t,t)\right\} \tag{۱۷}$$

است و $\{...\}$ نشان دهندهٔ کروشه پوآسن است، که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\left\{A(\Gamma_t,t),H(\Gamma_t,t)\right\}=\sum_i \frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} \tag{۱۸}$$

i نشان‌دهندهٔ تعداد درجات آزادی سیستم است. اگر از رابطهٔ (۱۷) روی dt انتگرال‌گیری کنیم خواهیم داشت:

$$A(\Gamma_t,t)-A(\Gamma_0,0)\equiv \int_0^t dA(\Gamma_t,t)=\int_0^t dt'\frac{\partial}{\partial t'}A(\Gamma_{t'},t')+\int_0^t dt'\left\{A(\Gamma_{t'},t'),H(\Gamma_{t'},t')\right\} \tag{۱۹}$$

ما در این رابطه $A(\Gamma_t,t)$ را به صورت $A(\Gamma_t,t)=\beta_t H(\Gamma_t,t)$ تعریف می‌کنیم و با توجه به صفر بودن کروشه پوآسن $\left\{\beta_t H(\Gamma_t,t),H(\Gamma_t,t)\right\}$ داریم:

$$\beta_t H(\Gamma_t,t)-\beta_0 H(\Gamma_0,0) = \int_0^t dt'\beta_{t'}\frac{\partial}{\partial t'}H(\Gamma_{t'},t')+\int_0^t dt'\dot{\beta}_{t'}H(\Gamma_{t'},t'), \tag{۲۰}$$

بنابراین رابطهٔ (۱۴) به صورت زیر

$$<\exp\left(\int_0^t dt'\dot{\beta}_{t'}H(\Gamma_{t'},t') - \int_0^t dt'\beta_{t'}\frac{\partial}{\partial t'}H(\Gamma_{t'},t')\right)> = \exp(-\Delta(\beta F)) \qquad (۲۱)$$

تبدیل می‌شود. اگر هامیلتونی وابستگی صریح به زمان نداشته باشد رابطهٔ بالا به صورت $<\exp(-\int_0^t dt'\dot{\beta}_{t'}H(\Gamma_{t'},t'))> = \exp(-\Delta(\beta F))$ در می‌آید که در مرجع [۸] از طریق دیگری به دست آمده است.

۴. نوسانگر هماهنگ یک بعدی

در این قسمت درستی و اعتبار رابطهٔ (۲۱) را در مورد یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی با جرم واحد که نقطهٔ تعادل و دمای آن با زمان تغییر می‌کند، بررسی می‌کنیم. هامیلتونی خالص یا مختل نشدهٔ این نوسانگر را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$H_0(\Gamma_t,t) = \frac{p_t^2}{2} + \frac{\omega_0^2 q_t^2}{2}, \qquad (۲۲)$$

اگر یک اختلال را به صورت $\frac{-\chi t}{\tau}q$ در نظر بگیریم که نشان‌دهندهٔ نیرویی است که در جهت q به این نوسانگر اعمال می‌شود، هامیلتونی مختل شده یا هامیلتونی کل نوسانگر به این شکل خواهد بود:

$$H_t = H_0(t) - \frac{\chi t}{\tau}q(t), \qquad (۲۳)$$

که در آن χ یک ثابت است، τ کل مدت زمانی است که این نیرو به نوسانگر اعمال می‌شود و برای سادگی می‌توان آن را دورهٔ تناوب نوسانگر مختل نشده یعنی $\tau = \frac{2\pi}{\omega_0}$ در نظر گرفت. در ضمن فرض می‌کنیم که بسامد نوسانگر بدون تغییر و همان ω_0 باقی بماند و معکوس دمای نوسانگر به صورت $\beta_t = \beta_0 + \frac{\varepsilon}{\tau}t$ تغییر کند. با حل معادلات کانونیک حرکت که به صورت

$$\dot{p} = -\omega_0^2 q + \frac{\chi t}{\tau}, \qquad (۲۴)$$

می باشند، خواهیم داشت:

$$\dot{q} = p\ ,$$

$$q_t = q_0\cos(\omega_0 t) + \frac{p_0}{\omega_0}\sin(\omega_0 t) + \frac{\chi}{\omega_0^3\tau}[\omega_0 t - \sin(\omega_0 t)] \qquad (۲۵\text{–الف})$$

$$p_t = p_0\cos(\omega_0 t) - \omega_0 q_0\sin(\omega_0 t) + \frac{\chi}{\omega_0^2\tau}[1-\cos(\omega_0 t)] \qquad (۲۵\text{–ب})$$

این مسئله در مرجع [۲۲] بدون در نظر گرفتن تغییر دما و به صورت کلاسیکی بررسی شده است. برای بررسی صحت رابطهٔ (۲۱) نیاز به محاسبهٔ H_t داریم، بنابراین با جایگذاری روابط (۲۵–الف) و (۲۵–ب) در رابطهٔ (۲۳) خواهیم داشت:

$$H_t = \frac{p_0^2}{2} + \frac{\omega_0^2 q_0^2}{2} - \frac{1}{2}\frac{\chi^2 t^2}{\omega_0^2\tau^2} + \left(\frac{\chi^2}{\omega_0^4\tau^2} - \frac{\chi q_0}{\omega_0^2\tau}\right)(1-\cos\omega_0 t) - \frac{\chi q_0}{\omega_0\tau}\sin\omega_0 t \qquad (۲۶)$$

با توجه به اینکه رابطهٔ (۲۰) برای این نوسانگر به صورت زیر در می‌آید:

$$\begin{aligned}&\beta_\tau H(\Gamma_\tau,\tau) - \beta_0 H(\Gamma_0,0)\\ &= \int_0^\tau dt(\beta_0 + \frac{\varepsilon}{\tau}t)\frac{\partial}{\partial t}H(\Gamma_t,t) + \frac{\varepsilon}{\tau}\int_0^\tau dt H(\Gamma_t,t),\end{aligned} \qquad (۲۷)$$

با جایگذاری H_t از رابطهٔ (۲۶) در عبارت بالا داریم :

$$\beta_\tau H(\Gamma_\tau,\tau) - \beta_0 H(\Gamma_0,0) = \frac{-\chi^2}{2\omega_0^2}\beta_\tau + \varepsilon H(\Gamma_0,0)\ , \qquad (۲۸)$$

بنابراین میانگین‌گیری در رابطهٔ (۲۱)باکمک روابط (۲۸) و (۱۱) به صورت زیر در می‌آید:

$$\begin{aligned}&<\exp(\frac{\chi^2}{2\omega_0^2}\beta_\tau - \varepsilon H(\Gamma_0,0))>_{\rho_0}\\ &= \frac{1}{Z_0}\int d\Gamma_0 \exp(-\beta_0 H(\Gamma_0,0))\exp((\frac{\chi^2}{2\omega_0^2}\beta_\tau - \varepsilon H(\Gamma_0,0))\\ &= \frac{1}{Z_0}\int d\Gamma_0 \exp(-\beta_\tau H(\Gamma_0,0))\exp(\frac{\chi^2}{2\omega_0^2}\beta_\tau)\\ &= \frac{\beta_0}{\beta_\tau}\exp(\frac{\chi^2}{2\omega_0^2}\beta_\tau) = \frac{\beta_0}{\beta_\tau}\exp(-W\beta_t)\ ,\end{aligned} \qquad (۲۹)$$

در این محاسبه از

$$Z_0 = \int d\Gamma_0 \exp(-\beta_0 H(\Gamma_0,0)) = \frac{2\pi}{\beta_0\omega_0} \qquad (۳۰)$$

استفاده کرده‌ایم. با توجه به اینکه تابع پارش نوسانگر در لحظهٔ $t=\tau$ عبارت است از:

$$Z_\tau = \int d\Gamma_\tau \exp(-\beta_\tau H(\Gamma_\tau,\tau)) = \frac{2\pi}{\beta_\tau\omega_0}\exp(-\frac{\chi^2}{2\omega_0^2})\ , \qquad (۳۱)$$

و از طرفی رابطهٔ بین انرژی آزاد هلمولتز و تابع پارش $Z = e^{-\beta F}$ می‌باشد، داریم:

$$\frac{Z_\tau}{Z_0} = \exp(-(\beta_\tau F_\tau - \beta_0 F_0)), \qquad (۳۲)$$

با توجه به روابط (۳۰)، (۳۱) و (۳۲) خواهیم داشت:

$$\exp(-\Delta(\beta F)) = \frac{\beta_0}{\beta_\tau}\exp(-W\beta_\tau), \qquad (۳۳)$$

بنابراین با توجه به روابط (۲۹) و (۳۳) دیده می‌شود که رابطهٔ (۲۱) برای این نوسانگر هماهنگ برقراراست. و بدین ترتیب درست بودن رابطهٔ (۱۴) برای این نوسانگر کلاسیکی به اثبات رسید.

۵. بررسی کوانتومی رابطهٔ (۱۴)

برای بررسی کوانتومی این رابطه می‌توان از دو تعریفی که برای کار درمرجع [۱۸] مطرح شده استفاده کرد. با توجه به تعریف اول، کل کار انجام شده روی سیستم برابر با تغییر انرژی سیستم بین دو وضعیت اولیه و نهایی است: $\Delta E = E_\tau - E_0$. فرض می‌کنیم هامیلتونی سیستم در $t=0$ با H_0 مشخص می‌شود و $\left|\Psi_n^{(0)}\right\rangle$ ویژه حالت این سیستم با ویژه مقدار $E_n^{(0)}$ باشد. اگر عملگر تحول زمانی سیستم را با $U(t)$ نشان دهیم، بعد از گذشت زمان τ، ویژه حالت $\left|\Psi_n^{(0)}\right\rangle$ به حالت $\left|\Psi_m^{(1)}\right\rangle = U(\tau)\left|\Psi_n^{(0)}\right\rangle$ متحول می‌شود، که $\left|\Psi_m^{(1)}\right\rangle$ ویژه حالت هامیلتونی سیستم، $H(\tau)$، در لحظه $t=\tau$ می‌باشد که ویژه مقدار آن را با $E_m^{(1)}$ نشان می‌دهیم. برای محاسبهٔ میانگین هر تابع f در چنین سیستمی، از تعریف $\langle f\rangle = \sum_n p_n^{(0)} \sum_m W_{mn} f$ استفاده می‌کنیم، که در آن $P_n^{(0)} = \exp(\beta_0(F_0 - E_n^{(0)}))$ احتمال این است که در $t=0$ سیستم در ویژه حالت $\left|\Psi_n^{(0)}\right\rangle$ باشد و $W_{mn} = \left\langle \Psi_m^{(1)}\middle|U(\tau)\middle|\Psi_n^{(0)}\right\rangle$ احتمال گذار از این ویژه حالت به ویژه حالت $\left|\Psi_m^{(1)}\right\rangle$ را نشان می‌دهد، در واقع حاصل ضرب $p_n W_{mn}$، یک تابع توزیع احتمال را مشخص می‌کند که با استفاده از آن می‌توان میانگین توابع مورد نظر را به‌دست آورد، بنابراین سمت چپ رابطهٔ (۱۴) را می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\begin{aligned}
&< \exp(\beta_0 H(\Gamma_0,0))\exp(-\beta_t H(\Gamma_t,t)) >_{\rho_0} \\
&= \sum_n p_n^{(0)} \sum_m W_{mn} \exp(\beta_0 E_n^{(0)} - \beta_t E_m^{(1)}) \\
&= \exp(\beta_0 F_0)\sum_{n,m}\exp(-\beta_0 E_n^{(0)}) \\
&\quad \times |<\psi_m^{(1)}|U(\tau)|\psi_n^{(0)}>|^2 \exp(\beta_0 E_n^{(0)} - \beta_t E_m^{(1)}) \\
&= \exp(\beta_0 F_0) \\
&\times \sum_{n,m} <\psi_m^{(1)}|U(\tau)|\psi_n^{(0)}><\psi_n^{(0)}|U^{\dagger}|\psi_m^{(1)}> \exp(-\beta_t E_m^{(1)}) \\
&= \exp(\beta_0 F_0)\sum_m \exp(-\beta_t E_m^{(1)}) = \exp(-\Delta(\beta F)) . \qquad (۳۴)
\end{aligned}$$

در به‌دست آوردن این نتیجه، فرض کرده‌ایم که هامیلتونیها با هم جابه‌جا می‌شوند، با دقت در نتیجهٔ به‌دست آمده دیده می‌شود که رابطهٔ (۱۴) به صورت نیمه کلاسیکی برقرار است.

در تعریف دوم، مسئله به صورت کاملاً کوانتومی بررسی می‌شود، یعنی کار به عنوان یک عملگر در نظر گرفته می‌شود و میانگین هر تابع f به صورت $\langle f\rangle = Tr(\hat\rho_0 f)$ تعریف می‌شود.

در اینجا برای مثالی که در قسمت قبل مطرح کردیم، اعتبار رابطهٔ (۱۴) را به صورت کاملاً کوانتومی بررسی می‌کنیم:

$$\begin{aligned}
&< \exp(\beta_0 \hat H(\Gamma_0,0))\exp(-\beta_\tau \hat H(\Gamma_\tau,\tau)) >_{\rho_0} \\
&= Tr(\hat\rho_0 \exp(\beta_0 \hat H(\Gamma_0,0))\exp(-\beta_\tau(\hat H_0 + \hat W))) \\
&= \exp(-\beta_\tau W)\int dq (<q|\hat\rho_0 \exp((\beta_0-\beta_\tau)\hat H_0)|q'>)_{q=q'} \\
&= \exp(-\beta_\tau W)\int dq dq'' <q|\hat\rho_0|q''><q''|\exp(-(\beta_\tau-\beta_0)\hat H_0)|q> \qquad (۳۵)
\end{aligned}$$

با توجه به تعریف عملگر چگالی $\hat\rho_0 = \frac{\exp(-\beta_0 H_0)}{Tr(\exp(-\beta_0 H_0))}$، برای یک نوسانگر با $\hat H_0 = \frac{\hat p_0^2}{2} + \frac{1}{2}\omega_0^2 \hat q_0^2$ عنصر ماتریسی این عملگر در نمایش مکان به صورت زیر است:

$$<q|\hat\rho_0|q''> = \frac{<q|\exp(-\beta_0 H_0)|q''>}{Tr(\exp(-\beta_0 H_0))}, \qquad (۳۶)$$

که صورت این کسر را می‌توان با استفاده از توابع پایهٔ نوسانگر به شکل زیر محاسبه کرد:

$$\begin{aligned}&<q|\exp(-\beta_0\hat{H}_0)|q''> \\ &=\sum_n \exp(-\beta_0 E_n)\Phi_n(q)\Phi_n^{*}(q'') \\ &=\left(\frac{\omega_0}{2\pi\sinh\beta_0\omega_0}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(\frac{-\omega_0}{4}\left[(q+q'')^2\tanh\left(\frac{\beta_0\omega_0}{2}\right)\right.\right. \\ &\quad\left.\left.+(q-q'')^2\coth\left(\frac{\beta_0\omega_0}{2}\right)\right]\right),\end{aligned} \tag{۳۷}$$

که در آن

$$\Phi_n(q)=\left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}\frac{H_n(\zeta)}{(2^n n)^{1/2}}\exp\left(-\frac{1}{2}\zeta^2\right), \tag{۳۸}$$

تابع پایهٔ نوسانگر می‌باشد. بنابراین

$$\begin{aligned}<q|\hat{\rho}_0|q''> &=\alpha\exp\left(\frac{-\omega_0}{4}\left[(q+q'')^2\tanh\left(\frac{\beta_0\omega_0}{2}\right)\right.\right. \\ &\quad\left.\left.+(q-q'')^2\coth\left(\frac{\beta_0\omega_0}{2}\right)\right]\right],\end{aligned} \tag{۳۹}$$

α به صورت زیر تعریف شده است:

$$\alpha\equiv\left(\frac{\omega_0}{\pi}\tanh\frac{\beta_0\omega_0}{2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

اکنون به کمک رابطهٔ (۳۷) وبا جایگذاری $\beta_\tau-\beta_0$ به جای β_0 در این رابطه، عنصر ماتریسی عملگر $\exp(-(\beta_\tau-\beta_0)\hat{H}_0)$ در نمایش مکان به صورت زیر به دست خواهد آمد:

$$\begin{aligned}&<q''|\exp(-(\beta_\tau-\beta_0)\hat{H}_0)|q>=\gamma\exp\left(\frac{-\omega_0}{4}\left[(q+q'')^2\tanh(\beta_\tau-\beta_0)\frac{\omega_0}{2}\right.\right. \\ &\quad\left.\left.+(q-q'')^2\coth(\beta_\tau-\beta_0)\frac{\omega_0^2}{2}\right],\right.\end{aligned} \tag{۴۰}$$

که در آن γ به صورت

$$\gamma\equiv\left(\frac{\omega_0}{2\pi\sinh(\beta_\tau-\beta_0)\omega_0}\right)^{\frac{1}{2}},$$

می باشد. با جایگذاری این روابط در رابطهٔ (۳۵) حاصل انتگرال به صورت زیر به دست می‌آید:

$$I=\alpha\gamma\frac{2\pi}{\omega_0}\sqrt{\frac{1}{\mu\lambda}}=\frac{\sinh\beta_0\omega_0/2}{\sinh\beta_\tau\omega_0/2} \tag{۴۱}$$

که λ,μ بنا بر روابط زیر تعریف شده‌اند:

$$\lambda\equiv\tanh\frac{\beta_0\omega_0}{2}+\tanh(\beta_\tau-\beta_0)\frac{\omega_0}{2},$$

$$\mu\equiv\coth\frac{\beta_0\omega_0}{2}+\coth(\beta_\tau-\beta_0)\frac{\omega_0}{2},$$

بنابراین رابطهٔ (۳۵) به این شکل خواهد بود:

$$\begin{aligned}&<\exp(\beta_0\hat{H}(\Gamma_0,0))\exp(\beta_\tau\hat{H}(\Gamma_\tau,\tau)>_{\rho_0} \\ &=\exp(-\beta_\tau W)\frac{\sinh\beta_0\omega_0/2}{\sinh\beta_\tau\omega_0/2}.\end{aligned} \tag{۴۲}$$

از طرف دیگر اگر سمت راست رابطهٔ (۱۴) را باتوجه به اینکه انرژی آزاد هلمولتزنوسانگر به صورت

$$\begin{aligned}F_t&=\frac{-1}{\beta_t}\ln Z_t \\ &=\frac{-1}{\beta_t}\ln\sum_n\exp\left(-\beta_t\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0\right) \\ &=\frac{1}{\beta_t}\ln(2\sinh\beta_t\omega_0),\end{aligned} \tag{۴۳}$$

می‌باشد حساب کنیم، خواهیم داشت:

$$\exp(-\Delta(\beta F))=\exp(-\beta_\tau W)\frac{\sinh(\beta_0\omega_0/2)}{\sinh(\beta_\tau\omega_0/2)}. \tag{۴۴}$$

بنابراین با توجه به روابط (۴۲) و (۴۴) دیده می‌شود که برای این مثال رابطهٔ (۱۴) به صورت کوانتومی نیز برقراراست. در ضمن می‌توان در حالت کلی اعتبار رابطهٔ (۱۴) را به صورت کوانتومی بررسی کرد:

$$\begin{aligned}&<\exp(\beta_0\hat{H}(\Gamma_0,0))\exp(-\beta_\tau\hat{H}(\Gamma_\tau,\tau))>_{\rho_0} \\ &=Tr(\hat{\rho}_0\exp(\beta_0\hat{H}(\Gamma_0,0))\exp(-\beta_\tau H(\Gamma_\tau,\tau))) \\ &=\exp(\beta_0F_0)Tr(\exp(-\beta_0\hat{H}(\Gamma_0,0)) \\ &\quad\times\exp(\beta_0\hat{H}(\Gamma_0,0))\exp(-\beta_\tau\hat{H}(\Gamma_\tau,\tau)) \\ &=\exp(\beta_0F_0)Tr(\exp(-\beta_\tau\hat{H}(\Gamma_\tau,\tau))) \\ &=\exp(\beta_0F_0)\exp(-\beta_\tau F_\tau)=\exp(-\Delta(\beta F)).\end{aligned} \tag{۴۵}$$

این نتیجه نشان‌دهندهٔ کلیت رابطهٔ به دست آمده در این مقاله است.

۶. نتیجه‌گیری

در بین نظریه‌های افت و خیزی معادلهٔ جارزینسکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده و تعمیمهایی از این معادله نیز در مقالات گوناگون مطرح شده است. ما در این مقاله تعمیم دیگری از این معادله را به وضعیتی به دست آوردیم که علاوه بر اینکه طی یک فرآیند غیر تعادلی، روی سیستم کار انجام می‌شود، دمای آن نیز تغییر می‌کند. حاصل کار ما به دست آوردن رابطهٔ (۱۴) بود که درستی و صحت آن برای یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی کلاسیکی و کوانتومی به اثبات رسید. درستی این مطلب از

روابط (۲۹) و(۳۳) برای نوسانگر کلاسیکی و از روابط (۴۲) و(۴۴) برای نوسانگر کوانتومی به وضوح قابل مشاهده است. در ضمن روابط (۳۴) و (۴۵) نتایجی هستند که از بررسی کوانتومی به صورت کاملاً کلی به دست آمدند. در پایان قابل ذکر است که به دست آوردن تعمیمهای دیگری از رابطۀ جارزینسکی همچنان یک مسئلۀ باز وقابل بررسی است.

مراجع

1. D J Evans and D J Searls, *Adv. Phys*. **51** (2002) 1529.
2. C Jarzynski, *Phys. Rev. Lett*. **78** (1997) 2690.
3. C Jarzynski, *J. Stat. Mech.:Theor. Exp*. (2004) P09005.
4. A Imparato and L Peliti, *Euro. Phys. Lett*. **69** (2005) 643.
5. G E Crooks, *J. Stat. Phys*. **90** (1998) 1481.
6. G E Crooks, *Phys. Rev.* E **61**, (2000) 2361.
7. F Hatano and S Sasa, *Phys. Rev. Lett*. **86** (2000) 3463.
8. C chatelin *J. Stat. Mech*. (2007) P0 4011.
9. A Szabo, Hummer, *Proc. Natl. Acad. Sci*. USA **98** (2001) 3658.
10. F Douarche, S Ciliberto, A Petrosyan, and I Rabbiosi, *Euro. Phys. Lett*. **70** (2005) 593.
11. V Blickle et al., *Phys. Rev. Lett*. **96** (2006) 070603.
12. U Seifert, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 040602.
13. C Jarzynski, *J. Stat. Phys*. **98**, (2000) 77.
14. S Mukamel, *Phys. Rev. Lett*. **90** (2003) 170604.
15. W De Roeck and C maes, *Phys. Rev*. E **69** (2004) 026115.
16. T Monnai, *Phys. Rev*. E **72** (2005) 027102.
17. M F Gelin and D S Kosov, arxiv:0711.4176v1.
18. A Engel and R Nolte, *Euro. Phys. Lett.* **79** (2007) 10003; arXiv:0612527v2
19. K H Kim and H Qian, *Phys. Rev*. E **75** (2007) 022102.
20. T Taniguchi and E G D Cohen, *J. Stat. Phys*. **126** (2007) 1.
21. J Liphardt, S Dumont, S B Smith, I Tinoco and C Bustamante, *Science* **296** (2002) 1832.
22. C Jarzynski, *Comparison of far-from-equilibrium work relations*; arXiv:0612305v1.