تولید آنتروپی در سیستم‌های دور از تعادل با گذارهای برگشت ناپذیر

سمیه زراعتی [۱]، فرهاد جعفرپور همدانی[۱]؛ های هینریشسن [۲]

[۱] گروه فیزیک دانشگاه بوعلی سینا همدان

[۲] گروه فیزیک و نجوم دانشگاه ورزبرگ آلمان

چکیده

در طبیعت دستگاه‌های دور از تعادل بتنهایی نمی‌توانند وجود داشته باشند، بلکه به یک محرک خارجی نیاز دارند تا دستگاه را دور از تعادل نگه دارد. این محرک خارجی باعث افزایش آنتروپی در محیط می‌شود. در حالیکه آنتروپی داخلی سیستم ثابت خواهد بود. آنتروپی محیط توسط رابطه ساده‌ای قابل محاسبه می‌باشد. با در نظر گرفتن یک سیستم شامل گذارهای میکروسکوپی بین دو پیکربندی $c \to c'$ با آهنگ $\omega_{c\to c'}$ تغییر آنتروپی به صورت $\Delta S_{env} = \ln \frac{\omega_{c\to c'}}{\omega_{c'\to c}}$ قابل محاسبه می‌باشد. مطابق با این رابطه در مورد گذارهای میکروسکوپی برگشت ناپذیر $\omega_{c'\to c} = 0$، مقدار نامتناهی برای آنتروپی تولید شده تخمین زده می‌شود که باعث افزایش نامتناهی گرما در محیط شده که تاکنون دیده نشده است. در این مقاله ما قصد داریم این مسئله را مورد بررسی قرار دهیم.

محاسبه آنتروپی تولید شده در یک دستگاه دور از تعادل

در مراجع [۱-۴] Schankenberg, Andrieux, Gaspard , Seifert ؛ آنتروپی تولید شده در محیط توسط دستگاه دور از تعادل شامل گذارهای رندوم $c \to c'$ با آهنگ‌های گذار $\omega_{c\to c'}$ و آهنگ گذار برگشت پذیر $\omega_{c'\to c}$ به صورت زیر محاسبه کرده‌اند

$$\Delta S_{env}(c \to c') = \ln \frac{\omega_{c\to c'}}{\omega_{c'\to c}} \qquad (۱)$$

در رابطه فوق برای سادگی $k_B = 1$ در نظر گرفته شده است. هم اکنون یک مجموعه معین از پیکربندی‌های $c \in \Omega$ را در نظر می‌گیریم. دستگاه شامل گذارهای رندوم $c \to c'$ با آهنگ‌های $\omega_{c\to c'} \succ 0$ می‌باشد و بعضی از گذارهای مجاز می‌توانند بطور میکروسکوپی برگشت ناپذیر باشند یعنی $\omega_{c'\to c} = 0$. فرض می‌کنیم بتوانیم یک آزمایش با مجموعه معین از پیکربندی‌ها که دینامیک مارکوف دارند را طراحی کنیم. در ادامه از دو پارامتر استفاده خواهیم کرد که بصورت زیر تعریف می‌شوند:

- آهنگ تعریف شده[۱] $\omega_{c\to c'}$ مربوط به مدل اصلی
- آهنگ واقعی[۲] $\tilde{\omega}_{c\to c'}$ که در آزمایش تعیین می‌شود.

آهنگ واقعی در آزمایشات معمولا به طور مستقیم در دسترس نیست. ما می‌توانیم با توجه به تعداد گذارهای مشاهده شده $n_{c\to c'}$ در طول زمان محدود T آن را تقریب بزنیم. اگر دستگاه با احتمال $P_{c'}$ در پیکربندی c' باشد مقدار انتظاری این تعداد برابر با $\omega_{c'\to c} P_{c'} T$ خواهد بود. اگر $n_{c'\to c} = 0$ باشد؛ لزوما به این معنا نیست که آهنگ واقعی $\tilde{\omega}_{c'\to c}$ برابر

---

[1]. Defining rate
[2]. Actual rate

صفر است. بلکه به این معناست که این آهنگ به اندازه کافی کوچکتر از $(P_{c'}T)^{-1}$ بوده است که این گذار در طول داده گیری رخ نداده است.

ما از این چارچوب برای تعیین آنتروپی تولید شده بوسیله گذارهای برگشت ناپذیر در یک آزمایش با زمان مشاهده محدود استفاده خواهیم کرد. در واقع قصد داریم آهنگ واقعی گذار $c \to c'$ در آزمایشی با زمان مشاهده T تخمین بزنیم. ابتدا توزیع احتمال شرطی آهنگ واقعی $\tilde{\omega}$ برای آهنگ تعریف شده ω محاسبه می‌کنیم. برای تعیین $P(\tilde{\omega}\,|\,\omega)$ فرض می‌کنیم گذار $c \to c'$، n بار در طول زمان مشاهده T رخ دهد. n یک توزیع پواسون مطابق با زیر خواهد داشت، که با تعریف $\tau = P_c T$ بعنوان مدت زمانی که سیستم در پیکربندی c قرار دارد، داریم

$$P(n\,|\,\omega) = \frac{(\tau\omega)^n e^{-\tau\omega}}{n!} \qquad (۲)$$

می‌توانیم همچنین تعریف کنیم

$$P(\tilde{\omega}\,|\,\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} P(\tilde{\omega}\,|\,n) P(n\,|\,\omega) \qquad (۳)$$

که در آن $P(\tilde{\omega}\,|\,n)$ تابع درست نمایی[3] برای توزیع آهنگ واقعی $\tilde{\omega}$ برای تعداد n گذار می‌باشد. بر طبق قانون بیز[۴] [5] این احتمال به صورت زیر داده می‌شود

$$P(\tilde{\omega}\,|\,n) = \frac{P(n\,|\,\tilde{\omega}) P(\tilde{\omega})}{P(n)} \qquad (۴)$$

که در آن $P(\tilde{\omega})$ توزیع مقدم[5] نامیده می‌شود و

$$P(n) = \int_0^{\infty} d\tilde{\omega} P(n\,|\,\tilde{\omega}) P(\tilde{\omega}) \qquad (۵)$$

$P(\tilde{\omega})$ بیان کننده‌ی توزیع آهنگ‌ها می‌باشد. اگر اطلاع خاصی از این توزیع نداشته باشیم، می‌توان از همیوغ مقدم[۶] استفاده کرد. که این اطمینان را ایجاد می‌کند که $P(\tilde{\omega}\,|\,n)$ و $P(\tilde{\omega})$ در خانواده یکسانی از توزیع قرار دارند. همیوغ مقدم مرتبط با توزیع پواسون $P(n\,|\,\tilde{\omega})$، توزیع گاما می‌باشد

$$P(\tilde{\omega}) = \frac{\tilde{\beta}^{\tilde{\alpha}} \tilde{\omega}^{\tilde{\alpha}-1} e^{-\tilde{\beta}\tilde{\omega}}}{\Gamma(\tilde{\alpha})} \qquad (۶)$$

بنابراین خواهیم داشت

$$P(\tilde{\omega}\,|\,n) = \frac{\tilde{\omega}^{\tilde{\alpha}+n-1} e^{-(\tilde{\beta}+\tau)\tilde{\omega}} (\tilde{\beta}+\tau)^{\tilde{\alpha}+n}}{\Gamma(n+\tilde{\alpha})} \qquad (۷)$$

هم اکنون می‌توان مقدار چشم داشتی آهنگ واقعی برای گذار $c \to c'$ محاسبه کنیم

$$\langle\tilde{\omega}\rangle = \int_0^{\infty} d\tilde{\omega} P(\tilde{\omega}\,|\,\omega)\tilde{\omega} = \frac{\tau\omega + \tilde{\alpha}}{\tau + \tilde{\beta}} \qquad (۸)$$

همانطور که می‌توان دید این رابطه در مورد $\omega = 0$ آهنگ واقعی غیر صفری را پیش بینی می‌کند، بطوری که $\langle\tilde{\omega}\rangle \propto 1/\tau$. با تعریف $\tau' = P_{c'}T$ و گرفتن حد $T \rangle\rangle 1$ رابطه آنتروپی برای گذارهای برگشت پذیر بصورت زیر خواهد بود

---

3. Likelihood
4. Bayes' rule
5. Prior distribution
6. Conjugate prior

$$\Delta S_{env}^{erv}(c \to c') = \ln \frac{\langle \tilde{\omega}_{c\to c'} \rangle}{\langle \tilde{\omega}_{c'\to c} \rangle} = \ln \frac{\left(\tau\omega_{c\to c'}+\tilde{\alpha}\right)/\left(\tau+\tilde{\beta}\right)}{\left(\tau'\omega_{c'\to c}+\tilde{\alpha}\right)/\left(\tau'+\tilde{\beta}\right)} \approx \ln \frac{\omega_{c\to c'}}{\omega_{c'\to c}} \qquad (۹)$$

در مورد گذارهای برگشت ناپذیر، ما تولید آنتروپی محدودی خواهیم داشت. بطوری که رشد لگاریتمی با زمان خواهد داشت:

$$\Delta S_{env}^{irr}(c \to c') = \ln \frac{\langle \tilde{\omega}_{c\to c'} \rangle}{\tilde{\alpha}/\left(\tau+\tilde{\beta}\right)} = \ln \frac{\left(\tau\omega_{c\to c'}+\tilde{\alpha}\right)/\left(\tau+\tilde{\beta}\right)}{\left(\tilde{\alpha}\right)/\left(\tau'+\tilde{\beta}\right)} \approx \ln \frac{\tau'\omega_{c\to c'}}{\tilde{\alpha}} \qquad (۱۰)$$

توزیع اولیه (۶) به دو پارامتر $\tilde{\alpha}$ و $\tilde{\beta}$ که پارامتر شکل و مقیاس نامیده می‌شوند، وابسته است. از آنجا که تولید آنتروپی به نسبت آهنگ‌های گذار وابسته است، پارامتر مقیاس نقشی در آنتروپی نخواهد داشت. ولی پارامتر $\tilde{\alpha}$ در نتایج نهایی ظاهر می‌شود. رابطه (۶) برای $\tilde{\alpha} \prec 1$ نامتناهی و $\tilde{\alpha} \succ 1$ صفر خواهد بود. اما در $\tilde{\alpha} = 1$ مقداری متناهی خواهد داشت. بنابراین در آزمایش با گذارهای برگشت ناپذیر انتخاب مناسب $\tilde{\alpha} = 1$ خواهد بود.

نتیجه‌گیری

در این مقاله مسئله تولید آنتروپی در دستگاه‌هایی با گذارهای برگشت ناپذیر مورد بررسی قرار گرفت. رابطه (۱) تولید آنتروپی نامتناهی برای چنین دستگاه‌هایی پیش بینی می‌کند که در آزمایشات دیده نشده است. ما پیشنهاد می‌کنیم که مقدار محدود آنتروپی تولید شده در آزمایشات ناشی از این حقیقت است که، آهنگ‌های برگشت ناپذیر در طبیعت غیر ممکن هستند. با تعریف آهنگ واقعی، آهنگ تعریف شده و استفاده از قانون بیز، ما آنتروپی محدودی را برای گذارهای برگشت ناپذیر محاسبه کردیم. بطوری که این آنتروپی بصورت لگاریتمی با زمان مشاهده T رشد می‌کند.

مرجع‌ها

[1] Schnakenberg J, Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems, 1976 *Rev. Mod. Phys*. 48, 571.

[2] Andrieux D and Gaspard P, Fluctuation theorem and Onsager reciprocity relations, 2004 J. *Chem. Phys*. 121 6167.

[3] Seifert U, Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem, 2005 *Phys. Rev. Lett* 95, 040602.

[4] Seifert U and Speck T, Fluctuation-dissipation theorem in nonequilibrium steady states, *Europhys Lett*. 89,10007

[5] see e.g. Box GEP and Tiao GC, *Bayesian Inference in Statistical Analysis*, Wiley and Sons, New York (1990).