بەنام خدا

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکدهٔ فیزیک

پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد رشتهٔ فیزیک

قضیه‌های افت وخیزی، معادلهٔ جارزینسکی و تعمیم آن برای سیستمی با دمای متغیر

سمیه زارع

استاد راهنما :

دکتر بهروز میرزا

مهر ۸۷

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکدهٔ فیزیک

پایان نامهٔ کارشناسی ارشد رشتهٔ فیزیک

تحت عنوان

قضیه‌های افت وخیزی، معادلهٔ جارزینسکی و تعمیم آن برای سیستمی با دمای متغیر

توسط

سمیه زارع

در تاریخ ۱۳۸۷/۷/۲۸ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱ –استاد راهنمای پایان نامه	دکتر بهروز میرزا
۲–استاد مشاور پایان نامه	دکتر کیوان آقابابائی سامانی
۳–استاد مدعو	دکتر سیدجواد اخترشناس
۴–استاد ممتحن داخلی	دکتر فرهاد فضیله
سرپرست تحصیلات تکمیلی	دکتر سیّد ظفراللّه کلانتری

تشکر و قدر دانی

«مَنْ لَمْ یَشْکُرِ الْمَخْلوُقْ لَمْ یَشْکُرِ الْخٰالقْ»

از:

خانواده‌ی عزیزم به خاطر حمایت و محبت بی‌دریغ‌شان و آنچه که در طول زندگی به من آموخته‌اند

استاد راهنمای ارجمندم **آقای دکتر میرزا** به خاطر راهنمایی‌های بسیار ارزشمندشان

استاد مشاور پایان‌نامه **آقای دکتر آقابابائی سامانی** به خاطر مطالعه پایان‌نامه و رهنمودهای ارزنده‌شان

اساتید داور **آقای دکتراخترشناس و آقای دکتر فضیله** به خاطر مطالعه پایان‌نامه

اساتید محترم دانشکده فیزیک به خاطر آنچه در طول دوره‌ی تحصیل از ایشان آموخته‌ام

دوستان عزیزم **خانم‌ها عبادی، حسنوند و رضائی** که در طی این دوره صمیمانه در کنار من بودند

سپاس‌گزارم.

کلیهٔ حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نو آوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این
پایان‌نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

فهرست مندرجات

۱ fluctuation theorems

۲ Cohen-Gallavotti

۳ Evans-Searles

۴ Crooks fluctuation theorem

---

[۵] Jarzynski Equality

چکیده

در این پایان نامه انواع قضیه‌های افت و خیزی و اثبات آنها را مطرح کرده و معادلهٔ جارزینسکی را به عنوان یکی از مهمترین این قضیه‌ها برای سیستم های کوانتومی ساده و مرکب مرور کرده‌ایم. سپس تعمیم این معادله را برای وضعیتی که سیستم با انجام کار از تعادل دور شده و در طول این فرایند دمای آن نیز متغیر است، به دست آوردیم. این معادلهٔ تعمیم یافته را برای سیستم های کلاسیکی و کوانتومی بررسی نموده و برای تأیید درستی این معادله، به عنوان یک مورد کاربردی آن را برای یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی که نقطهٔ تعادل و دمای آن با زمان تغییر می کند، بکار بردیم.

فصل ۱

مقدمه

بیشتر فرایندهایی که در طبیعت اتفاق می افتند دور از تعادل هستند. با این وجود فهم ما از ترمودینامیک به حالتهای تعادلی محدود شده است. فرایندها وسیستم های غیر تعادلی را نمی توان بر طبق ترمودینامیک کلاسیک توصیف کرد. در سالهای اخیر ماشین ها و سیستم های فیزیکی با ابعادی در حدود نانومتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. ترمودینامیک چنین سیستم های کوچکی مورد علاقهٔ زیست شناسان، فیزیکدانها و مهندسین می باشد. مفاهیم ترمودینامیک مطرح شده در قرن نوزدهم که برای سیستم های بزرگ و یا روی یک مجموعهٔ آماری (میانگین گیری شده روی یک آنسامبلی از حالتها) به کار می رود، برای بررسی چنین سیستم های کوچکی مناسب نیست. پیشرفتهای چند دههٔ اخیر در زمینهٔ مکانیک آماری غیر تعادلی به کشف نتایج دقیقی برای سیستم هائی که از تعادل دور شده‌اند منجر شده است. از جمله می توان از رابطهٔ اتلافی — افت وخیزی، روابط انساگر[۱] و فرمول گرین — کوبو[۲] و همچنین قضیه‌های افت و خیزی[۳] [۱] نام برد. این قضیه‌های افت و خیزی شامل قضیه‌های تولید

[۱] onsagar

[۲] Green - Cobo

[۳] fluctuation theorems

آنتروپی[۴] [۲]، روابط کروکس[۵] [۳]، معادلهٔ جارزینسکی [۶] [۴، ۵]، تساوی هاتانو — ساسا[۷] [٦] و غیره است. این قضیه‌ها که در دو دههٔ اخیر مطرح شده‌اند در فهم واستفادهٔ ما از ترمودینامیک تغییر اساسی می دهند و به چند دلیل دارای اهمیت هستند : اولاً این قضیه‌ها برای سیستم های غیر تعادلی به کار برده می شوند. ثانیاً این قضیه‌ها نیاز به حد ترمودینامیکی را بر می دارند، یعنی اجازه می دهند که مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم های محدود و حتی کوچک به کار برده شوند. ثالثاً برای اولین باراین قضیه‌ها توضیح می دهند که چگونه برگشت ناپذیری ماکروسکوپی به طور طبیعی در سیستم هایی که از دینامیک برگشت پذیر میکروسکوپی پیروی می کنند ظاهر می شود. حل این باطلنما که به باطلنمای برگشت ناپذیر لوشمیت[۸] معروف است با مطرح شدن این قضیه‌ها ممکن شد. این باطلنما اولین بار توسط لوشمیت در سال ۱۸۷٦ بیان شد. او این باطلنما را در ارتباط با استخراج قانون دوم ترمودینامیک از قوانین حرکت نیوتن توسط بولتزمن بیان کرد. بر طبق این باطلنمااز آنجا که قوانین میکروسکوپی مکانیک تحت وارونی زمان ناوردا هستند باید کاهش آنتروپی نیز وجود داشته باشد که ظاهراً قانون دوم ترمودینامیک را نقض می کند. اما نظریه های افت و خیزی نشان می دهند که چگونه برگشت ناپذیری ماکروسکوپی از معادلات حرکت برگشت پذیر میکروسکوپی ناشی می شوند. در واقع مسیرهای وارون زمانی شده می تواند وجود داشته باشد اما تعداد این مسیرها با افزایش اندازهٔ سیستم کم میشود و برای سیستم های بزرگ ، قانون دوم به دست می آید[۷]. در فصل اول این پایان نامه به بررسی انواع قضیه‌های افت و خیزی شامل قضیه‌های افت و خیزی کوهن — گالاوتی[۹]، ایوانز— سیرلز[۱۰] و قضیهٔ کروکس، معادلهٔ جاررزینسکی پرداخته و بعد از بیان یک سری مفاهیم اولیه، به استخراج این قضیه‌ها برای سیستم هایی با دینامیک معین می پردازیم. سپس معادلهٔ جاررزینسکی و اثبات آن را مطرح می کنیم

---

۴ entropy production

۵ Crooks

٦ Jarzynski equality

۷ Hatano-Sasa

۸ Loschmidt irreversibility paradox

۹ Cohen-Gallavotti

۱۰ Evans-Searles fluctuation theorem

و همچنین به مقایسهٔ این رابطه با رابطهٔ کار غیر تعادلی معرفی شده توسط بوکوف و کوزولو[۱۱]، می پردازیم و در نهایت اعتبار این روابط را برای یک مثال مورد بررسی قرار می دهیم. در فصل ۳ رابطهٔ جارزینسکی را با استفاده از دو تعریف کار و میانگین گیری های صحیح، برای سیستم های کوانتومی ساده و مرکب به دست می آوریم و در نهایت اعتبار این رابطه را برای یک سیستم کوانتومی مورد بررسی قرار می دهیم. در فصل ۴ ابتدا یک روش واحد و ساده برای تولید معادلات نظریه‌های افت و خیزی برای سیستم هایی که با یک منبع گرمائی هامیلتونی جفت شده‌اند، ارائه می کنیم و با استفاده از این روش، معادلاتی که الان موجود هستند را برای سیستم های کلاسیکی و کوانتومی غیر تعادلی، که در ابتدا تحت شرایط تعادلی قرار دارند، به دست می آوریم. سپس تعمیم معادلهٔ جارزینسکی را برای وضعیتهای مختلفی از جمله زمانی که دمای ابتدائی سیستم و منبع متفاوت باشد ولی همچنان ثابت باقی بماند به دست می آوریم، در ضمن برای وضعیتی که علاوه بر انجام کار غیر تعادلی روی سیستم، دمای آن نیز تغییر می کند یک تعمیم کلی از معادلهٔ جارزینسکی به دو روش برای سیستم های کلاسیکی و کوانتومی به دست آورده و برای یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی که نقطهٔ تعادل و دمای آن با زمان تغییر می کند، درستی این روابط را نشان می دهیم.

[۱۱] Bochkov and Kuzovlev

فصل ۲

انواع قضیه‌های افت و خیزی [1]

قضیه‌های افت و خیزی متفاوتی بر اساس اینکه دینامیک سیستم معین یا تصادفی است و اینکه آیا سیستم در ابتدا در حال تعادل است یا در حالت غیر تعادلی پایا، مطرح شده است. یکی از این قضیه‌ها، قضیه‌ای است که توسط کوهن و گالاوتی برای سیستم های حالت پایا معرفی شده است. قضیهٔ دوم قضیهٔ افت و خیزی ایوانز– سیرلز است. این قضیه برای سیستم هایی بکار می رود که از حالت تعادل به حالت غیر تعادل پایا تحول پیدا می کنند و به تعمیم قانون دوم ترمودینامیک برای سیستم های کوچک و غیر تعادلی منجر می شود. سومین قضیه، قضیهٔ کروکس است که با استفاده از اطلاعات تجربی که از مسیرهای غیر تعادلی که دو حالت تعادلی را به هم مرتبط میکند، تفاوت انرژی آزاد بین این دو حالت را پیشگوئی میکند. از این قضیه می توان برای استخراج تساوی جارزینسکی استفاده کرد. همهٔ این قضیه ها با مفاهیم ترمودینامیک نقل شده از قرن ۱۹ تفاوت دارند با این وجود این نظریه ها اساس کاربرد مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم های نانو که معمولاً مورد علاقهٔ زیست شناسان، فیزیکدانها، شیمیدانان و مهندسین می باشند خواهند بود. این قضایا نقش مهمی در طراحی وسایل نانو و همچنین در فهم

[1] fluctuation theorems

فرآیندهای زیست شناسی ایفا می کنند[۷]. در این فصل بعد از مطرح کردن این قضیه‌ها، با استفاده از یک سری مفاهیم مورد نیاز، قضیه‌های افت و خیزی ایوانز– سیرلز و کروکس را اثبات می کنیم. سپس معادلهٔ جارزینسکی، اثبات آن و مقایسهٔ آن با رابطهٔ کار غیر تعادلی بوکوف و کوزولو مطرح شده و این روابط را برای مثال یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی مورد بررسی قرار می دهیم.

۲–۱ قضیهٔ افت و خیزی کوهن – گالاوتی [۲]

سیستم های غیر تعادلی به وسیلهٔ گرمای برگشت ناپذیری که بین سیستم ومحیطش رد و بدل می شود توصیف می شوند. اما در سیستم های متعادل و تغییر ناپذیر تحت وارونی زمان، هیچ گرمای خالصی از سیستم به منبع منتقل نمی شود، بنابراین احتمال جذب گرما با احتمال از دست دادن گرما برابر است اما تحت شرایط غیر تعادلی نسبت احتمال جذب گرما به احتمال از دست دادن گرما برابر با ۱ نخواهد بود. در سیستم های حالت پایا یک عامل خارجی به طور پیوسته گرمای منتقل شده به منبع را تولید می کند. میانگین میزان گرمای تولید شده باعث افزایش در میانگین آنتروپی سیستم ومحیط می شود.

$$< s >= \frac{< Q >}{T} \qquad (۲–۱)$$

سرعت سیستم در مبادلهٔ گرما با منبع ، تولید آنتروپی نامیده می شود یعنی

$$\sigma = \frac{Q}{Tt} \qquad (۲–۲)$$

که در آن t مدت زمان مبادلهٔ گرمای Q بین سیستم و محیط است. کوهن و گالاوتی یک عبارت ریاضی مشخص که تحت شرایط خیلی کلی نیز برقرار است را برای نسبت $\frac{P_t(\sigma)}{P_t(-\sigma)}$ در سیستم های پایا به صورت زیر بیان کردند:

$$\lim_{t\longrightarrow\infty} \frac{k_B}{t} \ln(\frac{P_t(\sigma)}{P_t(-\sigma)}) = \sigma \qquad (۲–۳)$$

که در آن $P_t(\sigma)$ تابع توزیع احتمال تولید آنتروپی σ برحسب زمان است. اگر چه این عبارت شامل یک حد زمانی نامحدود است اما باید یک عبارت مشابه و بدون حد هم معتبر باشد به شرطی که t خیلی

[۲] Cohen-Gallavotti

بزرگتر از زمان بازسازی حالت پایا بعد از اینکه به میزان جزئی مختل شده‌است (decorrelation time)، باشد. معادلهٔ (۲—۳) بیان می کند که احتمال اینکه یک سیستم پایا گرما به منبع منتقل کند ($\sigma > 0$) از احتمال اینکه گرما از منبع بگیرد($\sigma < 0$) بیشتر است. همیشه سیستمهای غیر تعادلی پایا به طور میانگین گرما تلف می کنند. نسبت $\frac{P_t(\sigma)}{P_t(-\sigma)}$ با بزرگ شدن اندازهٔ سیستم به صورت نمائی افزایش می یابد. بنابراین با توجه به اینکه گرما یک کمیت فزونور[۳] است، احتمال کم شدن آنتروپی برای سیستمهای ماکروسکوپیک فوق العاده ناچیز است. اما برای سیستمهای کوچک مثل موتورهای مولکولی که در طول یک مسیر مولکولی حرکت می کنند، این احتمال مهم است[۱].

۲—۲ قضیهٔ افت و خیزی ایوانز — سیرلز[۴]

در حوزه های متعددی از علم محققان تلاش کرده‌اند تا سیستم های جدید را از طریق معادلات حرکت آنها بررسی کنند. آنها در صدد بر آمدند که با استفاده از تکنیک هائی مثل شبیه سازی دینامیک مولکولی نیرو های میکروسکوپی را تعیین کنند و پاسخ سیستم را به اختلالهای خارجی درک کنند. در قلب این تلاش این نکته نهفته است که اگر معادلات حرکت یا مسیر های سیستم شناخته شوند هر سؤالی در مورد سیستم می تواند جواب داده شود. به هر حال یک چنین معادلات معینی، مثل معادلات نیوتن، برگشت پذیر زمانی هستند، به طوری که برای هر مسیر یک مسیر همیوغ[۵] یعنی مسیر وارون زمانی شده یا مسیر معکوس وجود دارد به گونه‌ای که آن مسیر هم یک حل معادلات حرکت است. احتمالهای مربوط به مشاهدهٔ دسته مسیرهای همیوغ می تواند برای تعیین برگشت پذیری ماکروسکوپی سیستم مورد استفاده قرار گیرد: به این صورت که اگر احتمال مشاهدهٔ مسیرها و مسیرهای معکوس مربوط به هر حالت برابر باشند گفته می شود که سیستم برگشت پذیر است. از طرف دیگر اگر احتمال مشاهدهٔ مسیرهای معکوس خیلی کوچک باشد سیستم را برگشت ناپذیر می نامیم. قانون دوم ترمودینامیک تصریح می کند که یک

---

۳ extensive

۴ Evans-Searles

۵ conjugate

سیستم ماکروسکوپی به طور برگشت ناپذیر و در یک جهت زمانی رو به جلو حرکت می کند، یعنی احتمال همهٔ مسیرهای معکوس صفر است. به هر حال، قانون دوم برای سیستم های بزرگ یا در مقیاس های زمانی طولانی به کار می رود و برگشت پذیری سیستم های کوچک که از نظر علمی جذاب و مورد علاقه هستند مثل موتور های پروتئینی و ماشینهای نانو[۶] را توصیف نمی کند. این سؤال که چگونه معادلات برگشت ناپذیر ماکروسکوپی می توانند از معادلات حرکت برگشت پذیر میکروسکوپی استخراج شوند اولین بار توسط لوشمیت [۷] در سال ۱۸۷٦ مورد توجه قرار گرفت و از آن پس به عنوان یک پارادوکس مطرح شد. بولتزمن و همراهانش نیز در جائی همین مطلب را به این صورت بیان کرده بودند که می توان تحقیق کرد که در اجسام با ابعاد کوچک که فقط شامل تعداد کمی مولکول هستند قانون دوم اعتباری ندارد. قضیهٔ افت و خیزی ایوانز – سیرلز چگونگی برگشت پذیری یک سیستم را در زمانهای کوتاه و برگشت ناپذیری آن را در زمانهای طولانی توضیح می دهد. همچنین نشان می دهد که چگونه احتمال برگشت ناپذیری با افزایش اندازهٔ سیستم زیاد می شود. یعنی این نظریه بین توصیف های میکروسکوپی و ماکروسکوپی ارتباط برقرار می کند و معادلات حرکت یک سیستم برگشت پذیر زمانی را به قانون دوم مرتبط می کند و در ضمن یک راه حل کمّی برای پارادوکس برگشت ناپذیری لوشمیت مطرح می کند. به ویژه این قضیه به صورت زیر بین احتمالهای مربوط به مسیرهای مشاهده در مدت زمان t که با تابع اتلافی Ω_t مشخص شده و Ω_t مقادیر دلخواه A و $-A$ را می تواند داشته باشد، ارتباط برقرار می کند:

$$\frac{P(\Omega_t = A)}{P(\Omega_t = -A)} = \exp(A) \qquad (۴-۲)$$

این عبارت یک پاد تقارنی را در توزیع Ω_t روی یک آنسامبل خاص از مسیرها نشان می دهد. این تابع اتلافی انرژی تلف شده در مسیری است که توسط سیستم طی شده است. به هر حال هر مسیر سیستم که با ویژه مقدار $\Omega_t = A$ مشخص می شود، تحت مکانیک برگشت پذیر زمانی یک مسیر وارون زمانی شده با $\Omega_t = -A$ نیز دارد. در این روش می توان سمت چپ رابطهٔ (۲–۴) را به صورت نسبت احتمالهای مسیر های مشاهده به مسیر های معکوس مرتبط با آنها تفسیر کرد. تابع اتلافی Ω_t خاصیت فزونوری

---

[۶] nano machins

[۷] Loschmidt

دارد یعنی بزرگی این تابع با اندازهٔ سیستم و همچنین با زمان مشاهدهٔ t افزایش می یابد. بنابراین معادلهٔ (۲—۴) نشان می دهد که با افزایش اندازهٔ سیستم یا زمان مشاهده، احتمال حرکت در مسیرهای معکوس کمتر شده و احتمال اینکه سیستم برگشت ناپذیر زمانی بشود افزایش می یابد (بر طبق قانون دوم). یعنی اینکه یک سیستم بزرگ ماکروسکوپی در یک جهت زمانی مشخص پیش می رود. به علاوه این معادله نشان می دهد که میانگین آنسامبلی تابع اتلافی برای همهٔ t ها و برای سیستم های غیر تعادلی و به هر اندازه‌ای، مثبت است یعنی : $\langle\Omega_t\rangle \geq 0$ که در قسمتهای بعدی چگونگی اثبات آن مطرح خواهد شد[۷].

۲—۳ قضیهٔ افت و خیزی کروکس[۸]

بیشتر روابط در ترمودینامیک تحت شرایط تعادلی یا نزدیک به تعادل معتبر هستند. برای مثال یک سیستم را در تماس با یک منبع گرمائی در دمای T در نظر بگیرید. اگر طی یک فرآیند بی نهایت کوچک (infinitesimal) انرژی Q با منبع گرمائی مبادله شود قانون اول ترمودینامیک به ما می گوید که $Q = \Delta U + W$ که ΔU تغییر در انرژی داخلی سیستم و W کار انجام شده توسط سیستم است. این معادله، معادلهٔ پایستگی انرژی است که فقط در حالت تعادل برقرار نیست و به اینکه آیا فرآیند برگشت پذیر است یا برگشت ناپذیر، نیز بستگی ندارد. اگر فرض کنیم فرآیند خیلی آرام یعنی شبه ایستا و برگشت پذیر انجام شود به گونه ای که میانهٔ مسیر مشابه حالت های اولیه و نهائی همگی در تعادل ترمودینامیکی باشند، قانون دوم ترمودینامیک تغییر آنتروپی ΔS را به انرژی Q از طریق رابطهٔ $Q = T\Delta S$ ارتباط می دهد. پس خواهیم داشت : $-W = \Delta U - T\Delta S = \Delta F$ که این رابطه کار انجام شده روی سیستم $-W$ را به تغییر انرژی آزاد هلمهولتز ΔF ارتباط می دهد و به ما می گوید که این کار که توسط یک میدان خارجی برای راندن سیستم از یک حالت تعادلی به حالت تعادلی دیگر انجام می شود با تغییر انرژی آزاد بین این حالتها برابر است ، به شرطی که مسیر ها ایستاوار طی شوند[۹]. اما قضیهٔ افت و خیزی کروکس در مورد مسیر هائی که با سرعت دلخواه یعنی نه به طور شبه ایستا بلکه به صورت غیر تعادلی طی می

[۸] Crooks fluctuation theorem

شوند صحبت می کند. این قضیه در سال ۱۹۹۹ توسط جاوین کروکس[۹] مطرح شد. او قضیه های افت و خیزی مختلف را با استخراج یک قضیهٔ تعمیم یافته برای دینامیک برگشت پذیر میکروسکوپی تصادفی به یکدیگر مرتبط کرد. در اینجا سیستم ابتدا در تعادل گرمائی است اما توسط یک عامل خارجی از تعادل دور می شود. می توان $x_f(s)$ را به عنوان فرآیند غیر تعادلی وابسته به زمان رو به جلو در نظر گرفت به گونه ای که متغیر s می تواند از مقدار ۰ تا t تغییر کند. فرآیند رو به جلو در ابتدا روی حالت تعادلی A عمل می کند، این فرآیند در حالت تعادلی B که لزوماً در تعادل نیست پایان می یابد. سپس اجازه داده می شود که حالت B به تعادل برسد و در فرآیند معکوس، سیستم از این حالت تعادل B به حالت اولیهٔ A تحول می یابد. پروتکل غیر تعادلی برای مسیر معکوس، $x_R(s)$ است که معکوس زمانی شدهٔ پروتکل رو به جلو است یعنی : $x_R(s) = x_f(t-s)$ بنابراین هر دو فرآیند t ثانیه طول می کشند. توزیع مسیرها به وسیلهٔ کاری که توسط یک میدان خارجی در طول مسیر انجام شده، توصیف می شوند و کروکس نشان داده که توزیع احتمالهای فرایندهای رو به جلو ومعکوس از رابطهٔ زیر تبعیت می کنند:

$$\frac{P_f(W=A)}{P_R(W=-A)} = \exp(\beta(A-\Delta F)) \qquad (۵-۲)$$

که در این رابطه $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ، k_B ثابت بولتزمن و T دمای اولیهٔ سیستمی است که میدان خارجی روی آن کار انجام می دهد و یا به طور معادل درجه حرارت محیطی است که در ابتدا با سیستم در تعادل است. همچنین ΔF نیز تفاوت انرژی آزاد سیستم بین حالتهای تعادلی A و B می باشد[۱].

تفاوتها و شباهتهای قضیه‌های افت و خیزی ایوانز – سیرلز و کروکس:

رابطهٔ کروکس شبیه رابطهٔ ایوانز – سیرلز است به گونه‌ای که توزیع مسیرهائی که با انرژی مشخص شده اند (به ویژه کار) را به هم مرتبط می کند. در حالیکه رابطهٔ ایوانز – سیرلز یک پاد تقارنی را در توزیع مسیرهائی که از یک توزیع اولیهٔ یکسان شروع شده‌اند را نشان میدهد رابطهٔ کروکس مسیرهائی که از دو حالت تعادلی متفاوت A و B شروع شده‌اند را به هم مرتبط می کند. یعنی اولاً یک توزیع P_f از

[۹] Gavin crooks

مسیرهای رو به جلو $B \longrightarrow A$ در نظر می گیرد به گونه‌ای که تفاوت انرژی آزاد بین حالتهای تعادلی A و B برابر است با $\Delta F = F_B - F_A$ و ثانیاً یک توزیع P_R از مسیر های معکوس $A \longrightarrow B$ در نظر می گیرد به گونه‌ای که تفاوت انرژی آزاد تعادلی مربوط به آن برابر است با $-\Delta F$. شبیه قضیهٔ ایوانز–سیرلز از قضیهٔ کروکس نیز می توان فهمید که چگونه برگشت ناپذیری از معادلات برگشت پذیر ناشی می شود. در مورد سیستم کاملاً برگشت پذیر (شبه ایستا) که سیستمی است که کار مورد نیاز برای طی شدن مسیر $A \longrightarrow B$ برابر و علامت آن مخالف کار مورد نیاز برای مسیر معکوس زمانی شده است، توابع توزیع $P_f(W = A)$ و $P_R(W = -A)$ با یکدیگر برابر خواهند بود و بنابراین سمت چپ رابطهٔ کروکس مساوی یک است، بنابراین برای این مسیر ها $W = \Delta F$ خواهد شد، که کاملاً در توافق با ترمودینامیک کلاسیک است [۷] در ضمن باید به این نکته توجه کرد که رابطهٔ کروکس مشابه رابطهٔ کوهن – گالاوتی است که در قسمت (۲–۱) برای سیستمهای پایا به دست آمده، اگر σt را با $\beta(W - \Delta F)$ جایگزین کنیم. تفاوت اساسی این دو نظریه در این است که رابطهٔ کوهن – گالاوتی به طور مجانبی (asymptotically) معتبر است در حالیکه قضیهٔ کروکس برای هر مدت زمان محدود t برقرار است[۱].

۲–۴ اثبات قضیه‌های افت و خیزی از دینامیک معین

در این قسمت در ابتدا یک سری از مفاهیم زمینه‌ای که برای فهم اثبات و نتایج قضیه‌های افت و خیزی لازم است را مطرح کرده و در ادامه مفاهیم استفاده شده برای استخراج این قضیه‌های افت و خیزی در مورد سیستم هایی که مکانیک حاکم بر آنها مکانیک معین [۱۰] است را مرور می کنیم. امروزه چندین اثبات برای قضیه‌های افت و خیزی وجود دارد و این روشها برای سیستم های کوانتومی و همچنین سیستم هائی که دینامیک آنها تصادفی [۱۱] است نیز تعمیم داده شده اند. در این فصل فقط به بررسی دینامیک معین و مفاهیم اصلی مورد نیاز برای فهمیدن قضیهٔ افت و خیزی در زمینهٔ مکانیک آماری مدرن و کاربردهای آن می پردازیم. پس از آن، این توصیف را برای به دست آوردن قضیهٔ افت و خیزی

[۱۰] deterministic mechanics

[۱۱] stochastic