Fizyka statystyczna

Demon Maxwella

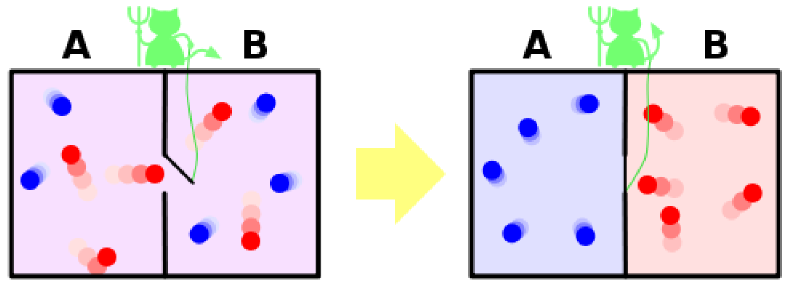
P. F. Góra
https://zfs.fais.uj.edu.pl/pawel_gora/

2023

Demon Maxwella

Jedną z konsekwencji II Zadady Termodynamiki jest niemożliwość zbudowania *perpetuum mobile drugiego rodzaju*: maszyny cieplnej korzystającej z *jednego* zbiornika ciepła.

W 1867 James Clerk Maxwell wymyślił układ, który na pierwszy rzut oka łamie II Zasadę.



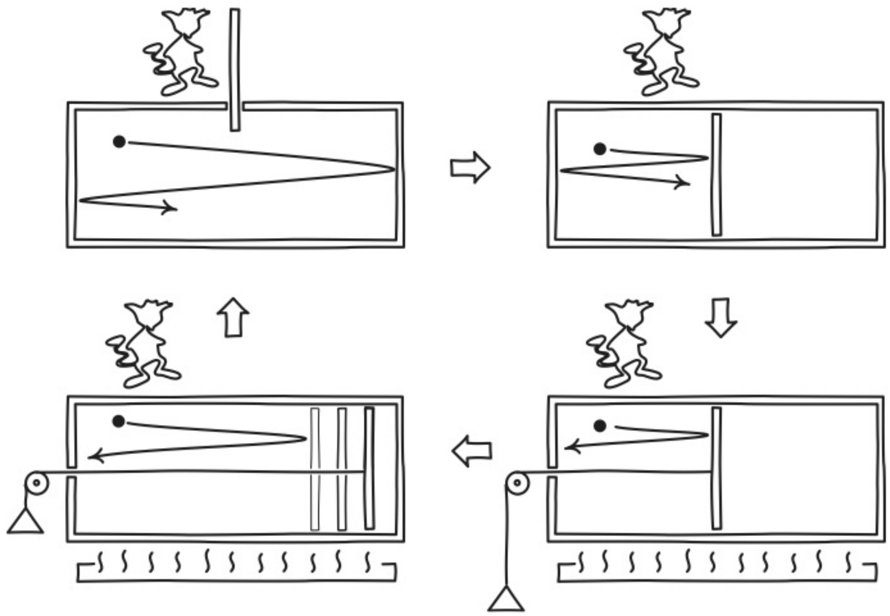
Idealne naczynie z gazem doskonałym przedzielone jest przegrodą. W przegrodzie znajdują się drzwiczki mogące otwierać się bez tarcia. Drzwiczki kontroluje inteligentna istota, demon. Demon widząc szybką cząstkę nadbiegającą z lewej, otwiera drzwiczki i przepuszcza ją na prawo. Podobnie, widząc wolną cząstkę nadbiegającą z prawej, przepuszcza ją na lewo. W pozostałych przypadkach demon trzyma drzwiczki zamknięte. W ten sposób demon rozdziela gaz na dwie frakcje: szybką (gorącą) po prawej i wolną (zimną) po lewej. Entropia układu maleje, a część gorącą i zimną można wykorzystać jako, odpowiednio, źródło ciepła i chłodnicę silnika cieplnego

Czy demon Maxwella, po wyeliminowaniu tarcia, ciepła rozpraszanego w czasie pracy demona itp, narusza II zasadę termodynamiki?

Jeżeli demon podlega prawom fizyki i jeśli chcemy ocalić II Zasadę Termodynamiki, demon musi wytwarzać entropię co najmniej równoważącą spadek entropii w zbiorniku z gazem.

Silnik Szilarda — minimalistyczna wersja demona Maxwella

Jeden termostat utrzymuje układ w stałej temperaturze.



1. Wstaw przegrodę.
2. Ustal, w której połówce jest cząstka (pomiar!).
3. Przyczep cięgna.
4. Poczekaj, aż cząstka przesunie przegrodę do ściany — praca $k_B T \ln 2$.
5. Odczep cięgna.
6. `GOTO 1`.

Eksperymentalne (!) realizacje silnika Szilarda

- cząsteczka Brownowska w roztworze koloidalnym

  S. Toyabe, T. Sagawa, M. Ueda, E. Muneyuki, M. Sano, Nature Phys. **6**, 988 (2010)

  E. Roldan, I. A. Martinez, J. M. R. Parrondo, D. Petrov, Nature Phys. **10**, 457 (2014)

- pojedynczy elektron

  J. Koski, V. Maisi, T. Sagawa, J. Pekola, Phys. Rev. Lett. **113**, 030601 (2014)

- bistabilny system mikromechaniczny

  I. Neri, M. Lopez-Suarez, Sci. Rep. **6**, 34039 (2016)

Na którym etapie cyklu pracy silnika Szilarda wzrasta entropia?

Leo Szilard: Entropia wzrasta w wyniku dokonania pomiaru.

To nie jest prawidłowa odpowiedź.

Charles Bennett: Można dokonać odwracalnego pomiaru stanu układu dwustanowego.

Termodynamika informacji

Juan M. R. Parrondo, Jordan M. Horowitz and Takahiro Sagawa, Nature Phys. **11**, 135 (2015)

System X jest w pewnym stanie. Dokonujemy na nim pomiaru M. Zmiana entropii wynosi

$$\Delta S = S(X|M) - S(X) = -k_B\, I(X;M) < 0 \tag{1}$$

$I(X;M)$ — *mutual information*. Jeśli pomiar nie zmienia energii (ani Hamiltonianu) układu i odbywa się izotermicznie, zmiana energii swobodnej

$$\Delta F = -T\Delta S = k_B T\, I(X;M) > 0 \tag{2}$$

- Pomiar (uzyskanie informacji o systemie) **wyprowadza system ze stanu równowagi**.
- Pomiar zwiększa (nierównowagową) energię swobodną.
- Ta energia może być zużyta do wykonania pracy.

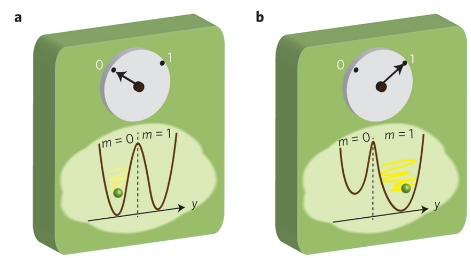
W tym języku II Zasada Termodynamiki ma postać

$$W - \Delta F \leqslant k_B T \, I(X; M) \tag{3}$$

W jest pracą wykonaną przez system. W procesie cyklicznym (pomiar-powrót do stanu początkowego) $\Delta F = 0$. Możemy zatem uzyskać ilość pracy proporcjonalną do informacji uzyskanej w pomiarze.

Informacja zapisana w pamięci może "napędzać" silnik.

Fizyka pamięci



Aby jakis układ mógł działać jako pamięć, musi posiadać wiele rozróżnialnych stanów metastabilnych: ergodyczność musi być złamana (lub efektywnie złamana na czas rzędu czasu życia pamięci). Przestrzeń fazowa całego układu dzieli się na szereg (rozłącznych) regionów ergodycznych $\{\Gamma_m\}$. Niech p_m będzie prawdopodobieństwm, że pamięć jest w stanie m, o energii E_m i entropii S_m. Wówczas energia swobodna pamięci wynosi

$$F(M) = \sum_m p_m (E_m - TS_m) - k_B T \left(- \sum_m p_m \ln p_m \right) \tag{4}$$

Jeżeli na skutek manipulowania pamięcią przeprowadzamy ją ze stanu M do innego stanu M', charakteryzowanego rozkładem prawdopodobieństwa p'_m, praca potrzebna do tego

$$W \geqslant F(M') - F(M)\,.$$

Reset do zera

Niech nowym stanem będzie stan, w którym $p_0 = 1$, $p_{m\neq 0} = 0$. Wówczas $S(M') = 0$, praca zaś spełnia

$$W \leqslant k_B T\, S(M).$$

Dla symetrycznej pamięci dwustanowej (jeden bit informacji) dostajemy *granicę Landauera*, $W \leqslant k_B T \ln 2$. Zostało to potwierdzone eksperymentalnie

Y. Jun, M. Gavrilov, J. Bechhoefer, Phys. Rev. Lett. **103**, 190601 (2014)

Pamięć jako “napęd” silnika

Rozpatrzymy układ złożony, “zewnętrze”, X i pamięć, M. Niech obie części oddziałują jedynie w czasie pomiaru. Wówczas całkowita energia (nierównowagowa) swobodna

$$F(XM) = F(X) + F(M) + k_B T\, I(X;M)\,. \tag{5}$$

W trakcie “pomiaru” ewoluuje pamięć w sposób zależny od stanu X, ale sam stan X się nie zmienia. Całkowita energia swobodna się nie zmienia, ale pomiar wprowadza korelacje pomiędzy M a X. W następnym kroku zmieniamy X w sposób zależny od stanu pamięci, M. Oznacza to, że nad X wykonywana jest praca, a korelacje pomiędzy M a X są usuwane. W przypadku *idealnym*, praca wykonana nad X jest równa pracy potrzebnej do ustawienia pamięci. W przypadkach nieidealnych dostaniemy stratę: praca uzyskana będzie mniejsza od pracy potrzebnej do ustawienia pamięci.

A jeśli pamięć się wyczerpie?

Jeśli cały układ $X + M$ musi zapamiętywać kolejne porcje informacji, przy czym dostępna jest *skończona* liczba stanów Γ_m, pamięć albo się wyczerpie i działanie całego uładu ustanie, albo spożytkujemy część informacji zgromadzonej w pamięci do wykonania pracy, albo wreszcie, jeśli praca nie jest (bo na przykład nie może być) wykonywana, odpowiednia ilość energii *zostaje rozproszona w postaci ciepła* i **entropia** X **rośnie**. Granica Landauera określa minimalną ilość energii, jaka musi się rozproszyć w przypadku utraty jednego bitu: $k_B T \ln 2$. Jest to mianowicie równe minimalnej ilość pracy potrzebnej do *zniszczenia* jednego bitu. Granica Landauera wynika z mikroskopowej odwracalności, czyli z warunku równowagi szczegółowej!

Zasada Landauera:

Skasowanie jednego bitu informacji zwiększa entropię otoczenia* o co najmniej $k_B \ln 2$.

Rolf Landauer, 1961

*Nie pamięci, ale otoczenia!

Caveat emptor!

Dla fizyka “skasowanie bitu” oznacza sytuację, w której na początku wiemy, że bit ma wartość 1 **lub** wiemy, że bit ma wartość 0, a po operacji bit jest z jednakowym prawdopodobieństwem ma wartość 1 lub 0. Po uwzględnieniu wzoru Gibbsa-Shannona oznacza to wzrost entropii o $\Delta S = k_B \ln 2$.

Należy unikać konfuzji terminologicznej z informatykami, dla których “skasowanie bitu” oznacza sytuację, w której na początku wiemy, że bit ma wartość 1, a po operacji wiemy, że bit ma wartość 0 ☺

Czy entropia Landauera jest “fizyczną” entropią?

Bity przechowywane są jako obiekty fizyczne, na przykład spiny (momenty magnetyczne). Aby zmienić stan stan spinu ze znanego na nieznany, należy rozproszyć trochę energii. Zasadę Landauera można wobec tego interpretować następująco: Minimalna ilość ciepła, jakie należy rozproszyć, aby izotermicznie skasować jeden bit (utracić informację o bicie) wynosi $Q = k_B T \ln 2$. (Entropia rośnie, gdyż wydziela się ciepło, nie na odwrót!)

Istniejące komputery produkują *miliony* razy więcej entropii.

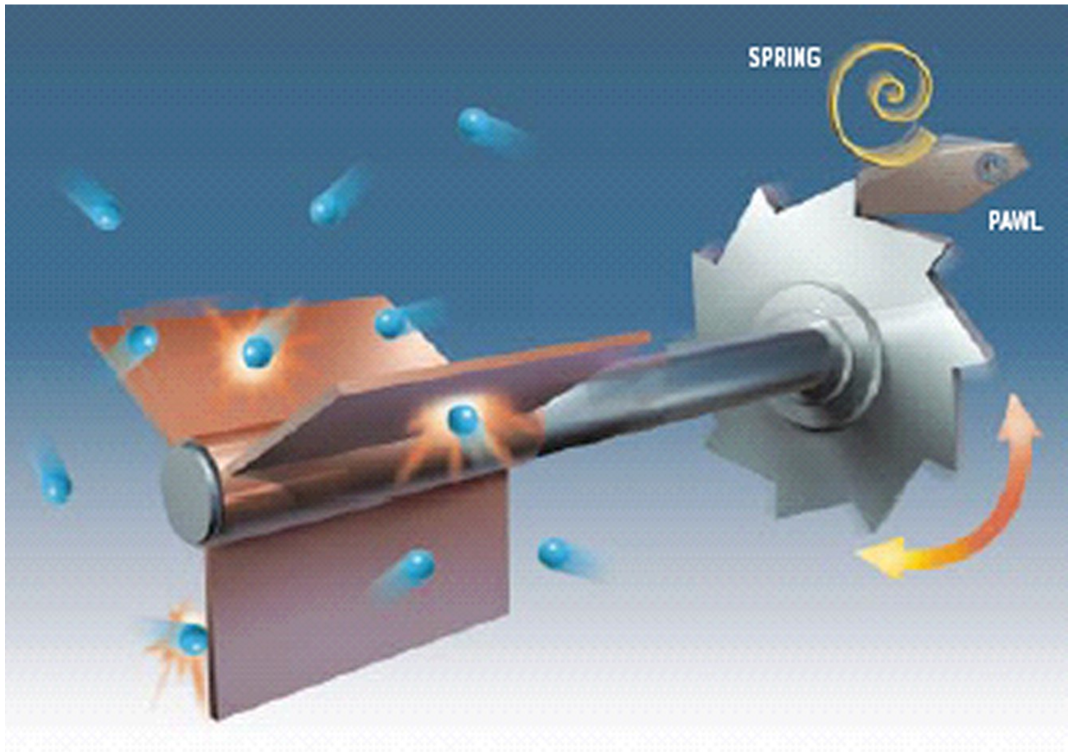
Dlaczego demon Maxwella nie łamie II Zasady?

Demon Maxwella, aby wiedzieć, czy ma otworzyć drzwiczki, czy nie, musi gromadzić informację o cząstach. Jeśli demon jest automatem *skończonym*, musi mieć *skończoną* pamięć. W którymś momencie ta pamięć się wyczerpie i demon, aby móc dalej pracować, musi zacząć czyścić pamięć. Entropia wzrasta, gdy demon usuwa bity ze swojej pamięci.

Dlaczego silnik Szilarda nie łamie II Zasady?

Gdy układ wykona całą pracę — przegroda dojdzie do fizycznej granicy pojemnika — *tracimy informację* o lokalizacji cząstki: Dwa, dotąd rozłączne, obszary Γ_0, Γ_1 zlewają się, znika oddzielająca je bariera. Oznacza to wzrost entropii.

Zębatka brownowska: Inne przedstawienie demona Maxwella



Zębtakę po raz pierwszy opisał Marian Smoluchowski, a trzydzieści lat później, niezależnie, Richard Feynman

Zębatka ma niesymetryczne zęby. Zapadka blokuje ruch w “niewłaściwą” stronę. Wydaje się, że tylko dzięki termicznym ruchom gazu, uzyskujemy kierunkowy ruch zębatki, który możemy wykorzystać do wykonania pracy. Jest to zatem model demona Maxwella.

Ale jeżeli zapadka jest “sztywna”, nie będzie reagować na słabe efekty zderzeń łopatek z cząsteczkami gazu. Jeśli jest dostatecznie czuła, **sama podlega fluktuacjom** i “puszcza” zębatkę w niewłaściwą stronę. Bardzo duża fluktuacja może pozwolić na wykonanie dowolnie wielkiej pracy, ale czas oczekiwania na taką fluktuację bardzo szybko rośnie. Model ten pokazuje jednak, że II Zasada Termodynamiki nie ma charakteru absolutnego, tylko statystyczny: lokalne procesy prowadzące do spadku entropii są możliwe, a jeynie bardzo mało prawdopodobne.

Analiza zębatki

Przede wszystkim[†] w samej zębatce musi występować dyssypacja energii: gdyby zapadka, dopchnięta przez sprężynę, zderzyła się z zębatką sprężyście, odbiłaby się i oscylowała, co musiałoby doprowadzić do sytuacji, w której od czasu do czasu wystąpiłby ruch w “niewłaściwą” stronę. Zatem zderzenia muszą być niesprężyste. Rozproszona energia manifestuje się w postaci ciepła, wydzielającego się w zębatce lub w zapadce. Te urządzenia przekazują energię gazowi, który je otacza i z którym się zderzają. Ale ta energia, w pewnym sensie, *wraca* do zębatki, powodując, że na skutek przypadkowych uderzeń cząsteczek gazu od czasu do czasu zapadka się uniesie, również umożliwiając ruch w “niewłaściwą” stronę. Aby wydźwignąć zapadkę powyżej zęba, trzeba wykonać pracę przeciwko sprężynie. Jeśli energia do tego potrzebna wynosi ϵ, Boltzmannowskie praw-

[†] `https://www.feynmanlectures.caltech.edu/I_46.html`

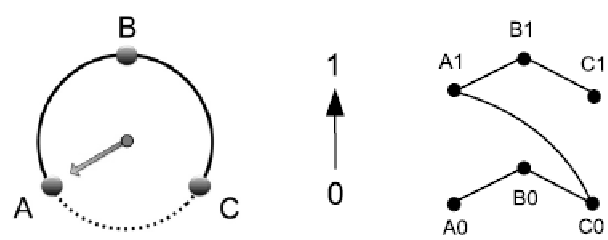
dopodobieństwo, że układ zgromadzi tyle energii na skutek uderzeń w wiatraczek, jest proporcjonalne do $e^{-\epsilon/k_BT}$. Ale prawdopodobieństwo, że zapadka *przypadkowo* (patrz problem Kramersa!) się uniesie na skutek uderzeń cząsteczek gazu w samą zapadkę, także będzie proporcjonalne do $e^{-\epsilon/k_BT}$. Układ znajduje się w swego rodzaju równowadze i, statystycznie, nie zaobserwujemy ruchu w jedną stronę.

Model Jarzynskiego

Co robi demon Maxwella? Otwiera lub zamyka drzwiczki w zależności od tego, czy nadlatuje cząstka “szybka” czy “wolna” — jest to decyzja *zero-jedynkowa*. W języku zębatek można powiedzieć, że zębatka przeskakuje o jedną pozycję w zależności od tego, w którą stronę został uderzony wiatraczek.

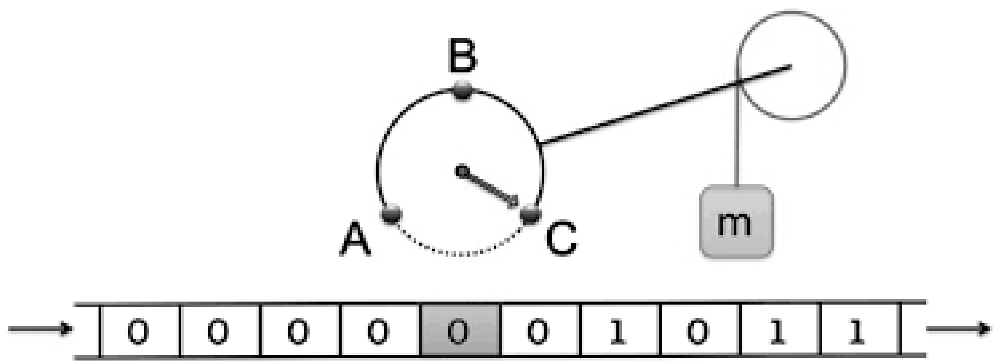
Minimalistyczny model demona Maxwella jako trójstanowego automatu:

Dybiendu Mandal, Christopher Jarzynski, Work and information processing in a solvable model of Maxwell’s demon, PNAS **109**, 11641–11645 (17 lipca 2012).



Układ składa się z automatu trójstanowego (trzy stany: minimalna liczba pozwalająca zaobserwować ruch kierunkowy) i jednego bitu informacji. W stanie *swobodnym* układ wykonuje termicznie aktywowane przeskoki pomiędzy swoimi stanami o niezmienionym bicie: $A0 \leftrightarrow B0$, $B0 \leftrightarrow C0$, $A1 \leftrightarrow B1$, $B1 \leftrightarrow C1$, Możliwe są także przejścia $C0 \leftrightarrow A1$ (z odwróceniem bitu). Zakładamy, że proces przejść między tymi stanami jest Poissonowski, a prawdopodobieństwa przejścia pomiędzy wszystkimi stanami są takie same. Gdyby układ zostawić w spokoju, to by osiągnął stan równowagi, w którym każdy z możliwych sześciu stanów jest równie prawdopodobny. Taki układ nie może wykazywać ruchu cyklicznego.

Demon czyta taśmę



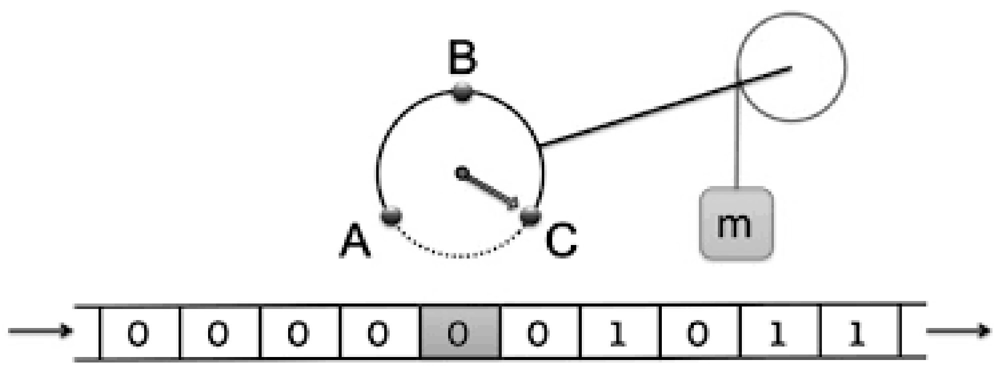
Przypuśćmy teraz, że demon napędzany jest taśmą zawierającą bity (interpretowane jako polecenie otwarcia/zamknięcia drzwiczek). Odczytanie bitu 0 na taśmie oznacza polecenie obrócenia bitu w układzie z 1 na 0: Jeśli układ znajdował się przed odczytaniem bitu w stanie $X0$, $X \in \{A, B, C\}$, nic się nie dzieje. Jeśli układ znajdował się przed odczytaniem bitu w stanie $X1$, po odczytaniu bitu 0 natychmiast przeskakuje do stanu $X0$, nawet jeśli jest to przeskok “niedozwolony”. Innymi słowy, odczytany symbol zmienia tylko bit, bez zmiany stanu automatu trójstanowego $\{A, B, C\}$. Podobny, czyli odwrotny, skutek ma odczytanie bitu 1.

Taśma przesuwana jest do następnej pozycji co pewien ustalony czas τ. Po wczytaniu bitu, demon wykonuje ewolucję swobodną. Pod koniec tego interwału, tuż przed wczytaniem następnego bitu wejściowego, na taśmie wyjściowej zapisujemy jest stan wewnętrznego bitu układu oraz sprawdzamy, czy demon wykonał ruch zgodny czy przeciwny do ruchu wskazówek zegara:

- Jeżeli tuż po wczytaniu bitu był w stanie $X0$, a tuż przed wczytaniem następnego bitu był w stanie $Y0$, interpretujemy to jako brak ruchu, gdyż w trakcie ewolucji swobodnej każde przejście $C0 \to A1$ zostało zrównoważone przez przejście $A1 \to C0$; podobnie jeśli układ zaczął w $X1$ a skończył w $Y1$.

- Jeżeli tuż po wczytaniu bitu był w stanie $X0$, a tuż przed wczytaniem następnego bitu był w stanie $Y1$, interpretujemy to jako ruch zgodny ze wskazówkami zegara, gdyż w czasie ewolucji swobodnej nastąpiło o jedno więcej przejście $C0 \to A1$ niż $A1 \to C0$.
- Jeżeli tuż po wczytaniu bitu był w stanie $X1$, a tuż przed wczytaniem następnego bitu był w stanie $Y0$, interpretujemy to jako ruch przeciwny do wskazówek zegara, gdyż w czasie ewolucji swobodnej nastąpiło o jedno więcej przejście $A1 \to C0$ niż $C0 \to A1$.

Jeżeli czas pomiędzy wczytaniami kolejnych bitów wejściowych, τ, jest zbyt krótki, nic się nie dzieje, bo układ nie zdąży wykonać dostatecznie wielu przejść swobodnych, więc na wyjściu dostaniemy to, co na wejściu. Jeśli ten czas jest bardzo długi, układ praktycznie osiągnie stan równowagi i na wyjściu dostaniemy losową, równomiernie rozłożoną sekwencję zer i jedynek, a układ nie wykaże ruchu kierunkowego. Dla pośrednich czasów oddziaływań — dostatecznie wiele przejść w ewolucji swobodnej, ale nie na tyle dużo, by układ osiągnął stan stacjonarny — możemy zaobserwować jakieś ciekawe efekty.

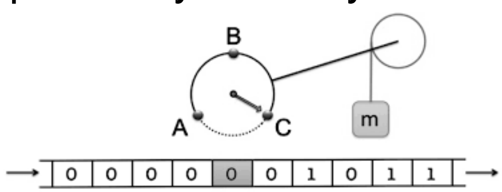


Jeśli na taśmie są same zera, demon wykonuje ruch zgodnie ze wskazówkami zegara, obracając niektóre bity. Jeżeli na taśmie są same jedynki, demon wykonuje ruch przeciwnie do wskazówek zegara, obracając niektóre bity. Jeżeli na taśmie jest uporządkowany układ zer i jedynek, także możliwy jest ruch w którymś kierunku. W tych przypadkach demon zwiększa entropię (wyjściowego) ciągu bitów. Jeżeli na wejściu bity są losowe, demon wykonuje ruchy losowe, bez przewagi żadnego kierunku.

Fizyka

Demon Maxwella

podstawy termodynamiki

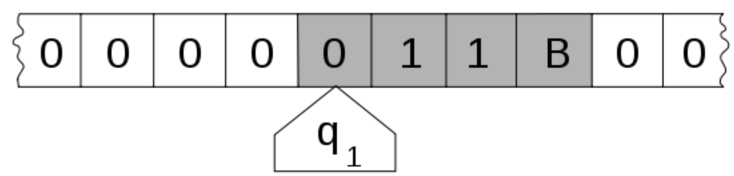


przetwarza informację o cząstkach

Informatyka

Maszyna Turinga

podstawy teorii obliczalności



przetwarza informację o symbolach

przetwarzają informację

Zębatki brownowskie

Marcello O. Magnasco, *Forced thermal ratchets*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1477 (1993)

Zębatka ma asymetryczne zęby. A gdyby tak zębatkę “wyprostować”? Dostaniemy potencjał okresowy, ale bez symetrii odbicia:

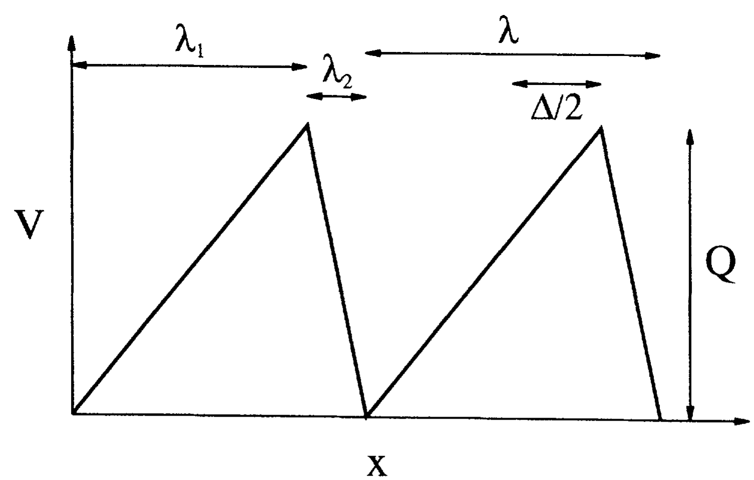


FIG. 1. A plot of the piecewise linear potential $V(x)$ as a function of position x. The width of each segment is called λ_1 and λ_2. The period of the potential is $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ and the symmetry breaking amplitude is $\Delta = \lambda_1 - \lambda_2$.

Przyjmijmy, że cząstki uwięzione w takim potencjale poruszają się zgodnie z równaniem Langevina

$$\dot{x} = f(x) + \sigma\xi(t) + F(t) \tag{6}$$

$f(x) = -dU/dx$ jest siłą pochodzącą od potencjału jak na powyższym rysunku, $\xi(t)$ jest białym szumem termicznym, $F(t)$ zewnętrzną siłą okresową; dla ustalenia uwagi, $F(t) = A\sin(\omega t)$. Zwróćmy uwagę, że średnia siła działająca na cząstkę (średnia z prewej strony (6)) wynosi zero.

Istnieją dwa charakterystyczne progi amplitudy, A, siły zewnętrznej: $\max_x f(x)$, $-\min_x f(x)$. Asymetria potencjału sprawia, że te dwie wielkości są różne. Jeśli w układzie obecny jest biały szum, ξ, można podać równanie Fokkera-Plancka w postaci równania na prąd

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \tag{7a}$$

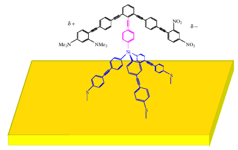
$$2J = -k_B T \frac{\partial P}{\partial x} + (f + F)P\,. \tag{7b}$$

Zgodnie z relacją Einsteina-Smoluchowskiego przyjęliśmy, że $\sigma^2 = k_B T$. Magnasco przeprowadził analizę tych równań i pokazał, że jeśli obecny jest szum, a amplituda siły zewnętrznej leży pomiędzy wartościami progowymi, *zębatka wykazuje ruch kierunkowy*: uzyskujemy transport, pomimo iż śednia siła znika! Maksimum transportu można interpretować w duchu rezonansu stochastycznego.

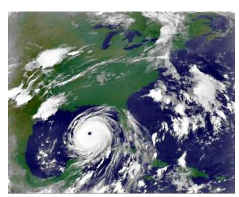
Zębatka brownowska nie łamie II Zasady gdyż jest układem otwartym, poddanym działaniu siły zewnętrznej.

Motory molekularne

- Nanotechnologia i biotechnologia opierają się na możliwości kontrolowania i *wytwarzania* niezwykle małych mechanizmów.



- Marzenie: Zbudujmy nanoroboty, które będą naprawiać mikrouszkodzenia w ludzkim ciele "od wewnątrz".
- Wielu marzycieli i projektantów zapomina, iż na poziomie molekularnym fluktuacje termiczne odgrywają ogromną rolę.
- Na poziomie molekularnym siłę fluktuacji można porównać do siły huraganu na poziomie makro.



A jednak natura jakoś sobie z tym radzi. . .

Bardzo dobrym modelem działania wielu naturalnych motorów molekularnych są zębratki brownowskie!

Np. kinezyny, pompy molekularne itp.

R. Dean Astumian, *Making Molecules Into Motors*, Sci. Am., July 2001, 51

Pracę motoru molekularnego można porównać do wpychania samochodu pod górę w czasie huraganu, bez użycia silnika:

1. Samochód ma koła zablokowane cegłą, którą mocno dociskamy do podłoża
2. Czekamy aż wiatr popchnie samochód pod górę
3. Szybko przesuwamy cegłę
4. *GOTO 1*