

1. Teoría de Grandes Desviaciones

1.1. Motivación

En esta clase vamos a hablar acerca de la teoría de Grandes Desviaciones (*Large Deviation Theory*, LDT). Este es un tema que no está en el libro, a pesar de su importancia, porque cuando armamos el curso con Juan Zanella, todas las aplicaciones de la teoría que conocíamos concernían más a la termodinámica a secas que a la termodinámica fuera de equilibrio. Sin embargo, recientemente he visto una serie de papers de Nahuel Freitas que aplican la LDT en problemas fuera de equilibrio [1, 2, 3, 4], finalmente justificando su inclusión.

Sin embargo, antes de llegar a éso, vamos a describir un problema de termodinámica a secas que la LDT explica, y que es el motivo por el cual pensamos que valía la pena hablar de ella, para después explorar qué tiene que decir la LDT sobre sistemas fuera de equilibrio. El problema en cuestión es ¿de dónde sale la *Regla de Maxwell*?

1.2. La Regla de Maxwell

Cuando un sistema aislado está en equilibrio, cualquier desviación del equilibrio tiene que hacer *disminuir* la entropía, para que la entropía pueda aumentar cuando el sistema relaje nuevamente al equilibrio. Si el sistema está en contacto con un baño térmico, vale lo mismo para la energía libre (que tiene que aumentar si nos alejamos del equilibrio). Estas consideraciones conducen a una serie de *desigualdades termodinámicas*, que básicamente expresan la convexidad de funciones de estado como la entropía y la energía libre [5].

Por ejemplo, una desigualdad termodinámica típica vincula la presión con el volumen: a temperatura constante,

$$\frac{\partial P}{\partial V} \leq 0 \quad (1)$$

Efectivamente, para un gas ideal

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \quad (2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{Nk_B T}{V^2} \quad (3)$$

es obviamente negativa, e incidentalmente, la energía libre

$$F = - \int P dV = -Nk_B T \ln V \quad (4)$$

es una función convexa. Pero para un gas de van der Waals

$$P = \frac{Nk_B T}{(V - Nb)} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2 \quad (5)$$

existen valores de a y de b que hacen que

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 2a \frac{N^2}{V^3} - \frac{Nk_B T}{(V - Nb)^2} \geq 0 \quad (6)$$

en un rango de valores de V (ver fig. 1), lo cual se correlaciona con que la energía libre

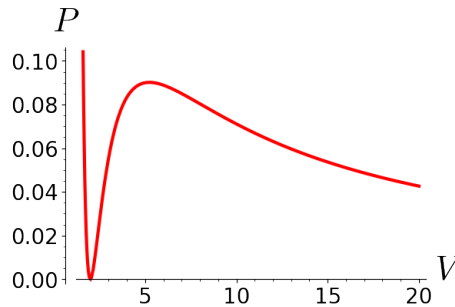


Figura 1: El diagrama PV de la ecuación de Van der Waals por debajo de la temperatura crítica

$$F = -Nk_B T \ln(V - Nb) - a \frac{N^2}{V} \quad (7)$$

no es convexa en ese rango. Como la desigualdad termodinámica expresa la Segunda Ley, estamos violando la Segunda Ley de la Termodinámica (ver fig. 2).

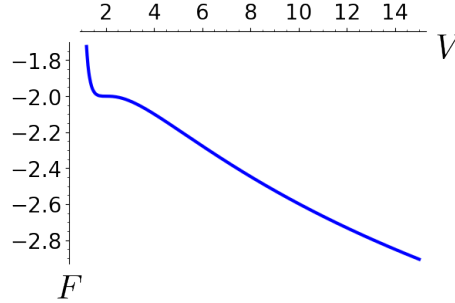


Figura 2: La energía libre extraída de la ecuación de Van der Waals por debajo de la temperatura crítica

La explicación convencional es que si empezamos con el sistema (siempre a la misma temperatura) en un volumen pequeño, donde vale la Segunda Ley, es decir, en la fase líquida, y lo expandimos, entonces la presión disminuye hasta que encuentra la presión de coexistencia líquido-vapor a la temperatura dada. Si continuamos la expansión, la presión permanece constante, pero se empiezan a formar burbujas de la fase vapor. Cuando se llega a un cierto volumen, todo el sistema se encuentra en fase vapor, y a partir de ahí vuelve a regir la ecuación de van der Waals.

Entonces, la solución es que en el gráfico $P - V$, hay que reemplazar la curva de la ecuación de van der Waals por un segmento horizontal. Eso produce dos jorobas, una por debajo del segmento y otra por encima, y la Regla de Maxwell dice que hay que poner el segmento a la altura que hace que las dos jorobas tengan la misma área. Si uno usa ahora la curva intervenida para calcular la energía libre, obtiene una función convexa.

Lo curioso es que la regla de Maxwell nos hace abandonar la curva de van der Waals en un rango de valores de V que es más amplio que la “región espinodal” en que efectivamente se viola la desigualdad termodinámica. La pregunta entonces es porqué, si la Segunda Ley parece estar siendo respetada. Esta es la pregunta que vamos a contestar usando la LDT.

1.3. La teoría de grandes desviaciones

Tenemos un sistema descrito por una variable X (que puede ser un vector, por ahora es más cómodo tomarla como una única variable) con una función de distribución de probabilidad

$$f = e^{-\Phi(X)} \quad (8)$$

Obviamente, Φ es real, no necesariamente positiva. Asumimos que existe un parámetro N que fija el tamaño del sistema (un volumen, masa, número de partículas, carga total, etc.) y que en el límite *macroscópico* $N \rightarrow \infty$ tenemos

$$X = Nx \quad (9)$$

$$\Phi(X) = N\phi(x) \quad (10)$$

Como sabemos, cuando tenemos una función de distribución es útil buscar el funcional generador

$$e^{W[y]} = \langle e^{yX} \rangle = \int dX e^{-\Phi(X) + yX} \quad (11)$$

Cuando N es grande

$$e^{W[y]} = N \int dx e^{-N(\phi(x) - yx)} \quad (12)$$

Como N es muy grande, la integral es abrumadoramente dominada por la región próxima al valor x^* que minimiza el exponente. Haciendo una aproximación gaussiana alrededor de ese valor

$$e^{W[y]} = e^{-N(\phi(x^*) - yx^*)} \sqrt{\frac{2\pi N}{\phi''(x^*)}} \quad (13)$$

Tomando el logaritmo

$$W[y] = -N\psi(y) + \frac{1}{2} \ln N + O(1) \quad (14)$$

donde

$$\psi(y) = \min_x [\phi(x) - yx] \quad (15)$$

Con $N \approx 10^{23}$, cualquier término excepto el primero es completamente despreciable.

Hay una propiedad que nos interesa subrayar

1.3.1. Un funcional generador es siempre una función convexa

Esto se deduce de la *desigualdad de Hölder*: si $1/p + 1/q = 1$, entonces (asumimos $f, g \geq 0$, si no, tomamos los módulos)

$$\int dx \, fg \leq \left[\int dx \, f^p \right]^{1/p} \left[\int dx \, g^q \right]^{1/q} \quad (16)$$

(ver Apéndice) Entonces

$$e^{W\left[\frac{y_1}{p} + \frac{y_2}{q}\right]} = \int dX \, e^{-\frac{1}{p}(\Phi(X) - y_1 X) - \frac{1}{q}(\Phi(X) - y_2 X)} \leq e^{\frac{1}{p}W[y_1] + \frac{1}{q}W[y_2]} \quad (17)$$

de modo que

$$W\left[\frac{y_1}{p} + \frac{y_2}{q}\right] \leq \frac{1}{p}W[y_1] + \frac{1}{q}W[y_2] \quad (18)$$

lo que establece la convexidad. En términos de la función ψ

$$\psi\left[\frac{y_1}{p} + \frac{y_2}{q}\right] \geq \frac{1}{p}\psi[y_1] + \frac{1}{q}\psi[y_2] \quad (19)$$

1.4. LDT y transformadas de Legendre

Si la función ϕ es diferenciable, para hallar el mínimo en la ecuación 15 planteamos la ecuación

$$\frac{d\phi}{dx}(x^*) = y \quad (20)$$

y entonces

$$\psi(y) = \phi(x^*) - yx^* \quad (21)$$

De esto se deduce que

$$\frac{d\psi}{dy}(y) = -x^* \quad (22)$$

Por lo tanto, podemos pensar a ϕ como la transformada de Legendre de ψ

$$\phi(x) = \psi(y^*) + xy^* \quad (23)$$

donde y^* es la solución de la ecuación 22 con x en el lado derecho. Ahora

$$1 = \frac{dy}{dx} = \frac{dx}{dy} \frac{dy}{dx} = -\frac{d^2\psi}{dy^2} \frac{d^2\phi}{dx^2} \quad (24)$$

Por lo tanto, si $\phi - yx$ es un mínimo en x^* , entonces $\psi + xy$ es un *máximo* en y^* . Por lo tanto, si pensamos en 15 como una generalización de la transformada de Legendre para funciones no diferenciables y/o no convexas, entonces la transformada inversa se generaliza a

$$\tilde{\phi}(x) = \max_y [\psi(y) + xy] \quad (25)$$

Si ϕ es convexa, $\tilde{\phi} = \phi$, pero si no, no. Entonces vemos que transformar y antitransformar Legendre consecutivamente es una manera de convertir a cualquier función en una función convexa, la *envolvente convexa*. Entonces, podemos usar ese truco para ver de dónde sale la regla de Maxwell, como veremos a continuación.

1.5. LDT y regla de Maxwell

Volvamos a la regla de Maxwell. El problema que teníamos era que la curva $F = F(V)$ que obteníamos de integrar $(-P)$, dada por la ecuación de Van der Waals, por debajo de la temperatura crítica, no puede ser la energía libre de nadie, porque no es convexa. Entonces la pregunta era: ¿Cómo es la verdadera energía libre?

Para simplificar las cuentas vamos a considerar el caso en que (ver fig. 3)

$$\phi(x) = \lambda(x^2 - a^2)^2 \quad (26)$$

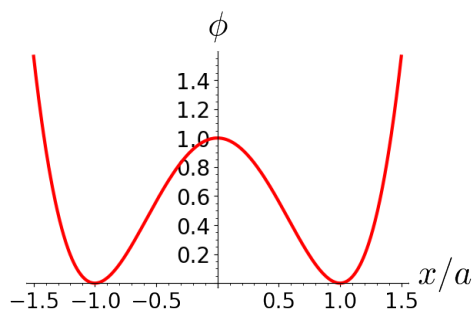


Figura 3: La función ϕ .

Para transformar Legendre tenemos que resolver (ver fig. 4)

$$4\lambda x(x^2 - a^2) - y = 0 \quad (27)$$

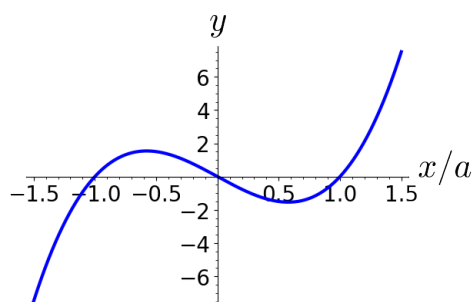


Figura 4: $y = d\phi/dx$

Lo cual es posible pero engorroso, y además innecesario, porque podemos arreglarnos con la representación paramétrica

$$\begin{aligned} \psi &= \lambda \left[(x^2 - a^2)^2 - 4x(x^2 - a^2) \right] \\ y &= 4\lambda x(x^2 - a^2) \end{aligned} \quad (28)$$

Ahora vemos el problema: definida de esta forma, ψ no es univaluada. Existe un rango de valores de y para el cual las tres raíces del polinomio 27 son reales, resultando en tres valores distintos posibles para ψ (ver fig. 5).

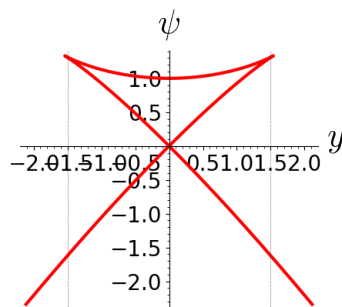


Figura 5: La función $\psi(y)$.

Sin embargo, la generalización 15 de la transformación de Legendre resuelve este problema: en cada caso, nos debemos quedar con la raíz que hace que ψ sea mínima. De esa manera obtenemos la forma definitiva de la función ψ (ver fig. 6).

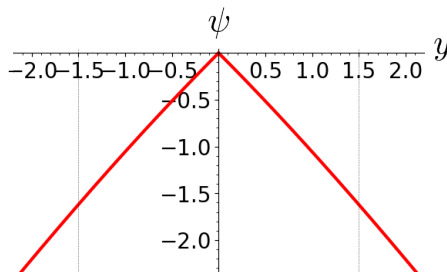


Figura 6: La función ψ según la ecuación 15.

El principio de conservación de la dificultad se expresa en el hecho de que ψ no es diferenciable: en $y = 0$ las derivadas laterales existen, pero no son iguales. De hecho, $d\psi/dy(0^-) = a$, y $d\psi/dy(0^+) = -a$. Entonces, cuando antitransformamos para encontrar $\tilde{\phi}$, que ya sabemos que no va a ser igual a ϕ , encontramos que si $|x| > a$, lo podemos encontrar de la manera usual, derivando ψ . En este rango, efectivamente recuperamos la función original ϕ (ver fig. 7).

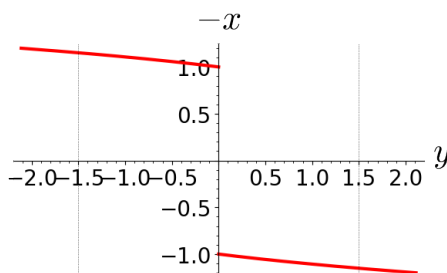


Figura 7: $d\psi/dy = -x$ en el rango en que ψ es derivable.

Ahora, si $-a \leq x \leq a$, entonces tenemos que buscar el máximo de $\psi + xy$ a pulso, y es fácil ver que ese máximo está en $y = 0$ (ver fig. 8), de donde obtenemos $\tilde{\phi} = 0$ para $|x| < a$ (ver fig. 9).

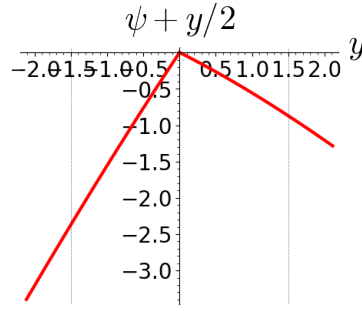


Figura 8: Si $|x| < a$, el máximo de $\psi + xy$ está en $y = 0$.

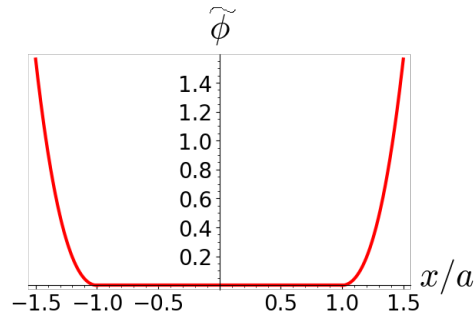


Figura 9: La función $\tilde{\phi}$.

Para terminar, si $\tilde{\phi}$ es la verdadera “energía libre”, entonces la verdadera “presión” es $\tilde{y} = d\tilde{\phi}/dx$. El resultado es que $\tilde{y} = y$ si $|x| > a$, pero $\tilde{y} = 0$ si $|x| < a$. Eso excede el rango de la “región espinodal” (ver fig. 10).

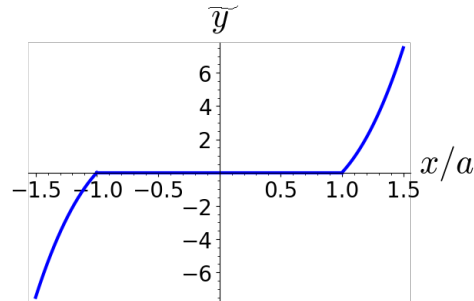


Figura 10: La verdadera “presión” \tilde{y} .

Efectivamente, la región espinodal es aquella donde $dy/dx < 0$, violando la Segunda Ley para este problema. De 27 vemos que

$$\frac{dy}{dx} = 12\lambda \left(x^2 - \frac{a^2}{3} \right) \quad (29)$$

de manera que la región espinodal se limita a $|x| < a/\sqrt{3}$.

1.6. LDT y sistemas fuera de equilibrio

Ahora podemos volver al tema de este curso. Nos interesan especialmente los estados estacionarios fuera de equilibrio (*Non equilibrium steady states*, NESS), estados en los cuales el sistema está fuera de equilibrio pero sus características no varían en el tiempo; la barra de hierro con sus extremos a dos temperaturas fijas es el ejemplo paradigmático. Dado que estos estados no parecen mucho más complejos que los de equilibrio, aparece la pregunta de si no

es posible extender a ellos el esquema de la termodinámica. En particular, si existe un potencial termodinámico cuyos mínimos identificaran los NESS, como la energía libre caracteriza los estados de un sistema en equilibrio en contacto con una fuente térmica; ver la sección 6.9 del libro. Como vamos a ver, en ciertos casos la LDT da herramientas para buscar tales potenciales.

Tenemos un sistema descrito por variables $\vec{X} = (X_1, \dots, X_d)$, que pueden ejecutar transiciones etiquetadas por parámetros α : en la transición α , tenemos que $\vec{X} \rightarrow \vec{X} + \vec{\Delta}_\alpha$. Para cada transición existe su inversa $-\alpha$, es decir $\vec{\Delta}_{-\alpha} = -\vec{\Delta}_\alpha$.

La probabilidad de que ocurra la transición α por unidad de tiempo, cuando el sistema se encuentra en el estado \vec{X} es $\Gamma_\alpha(\vec{X})$, que asumimos no depende explícitamente del tiempo. Por las relaciones de trabajo, tenemos que

$$\frac{\Gamma_\alpha(\vec{X} - \vec{\Delta}_\alpha)}{\Gamma_{-\alpha}(\vec{X})} = e^{-[F(\vec{X}) - F(\vec{X} - \vec{\Delta}_\alpha) + W_\alpha(\vec{X})]} \quad (30)$$

donde F es la energía libre termodinámica, W_α es el trabajo realizado durante la transición, y ponemos $k_B T = 1$ por simpleza.

La probabilidad $P[\vec{X}, t]$ de que el sistema se encuentre en el estado \vec{X} en el instante t evoluciona según la ecuación maestra

$$\frac{\partial}{\partial t} P[\vec{X}, t] = \sum_\alpha \left[\Gamma_\alpha(\vec{X} - \vec{\Delta}_\alpha) P[\vec{X} - \vec{\Delta}_\alpha, t] - \Gamma_{-\alpha}(\vec{X}) P[\vec{X}, t] \right] \quad (31)$$

y buscamos una solución de la forma

$$P[\vec{X}, t] = e^{-\Phi(\vec{X}, t)} \quad (32)$$

Ahora nos metemos en el radar de la LDT. Asumimos que existe un parámetro N tal que $\vec{X} = N\vec{x}$, y cuando $N \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{X}, t) &= N\phi(\vec{x}, t) \\ F(\vec{X}, t) &= Nf(\vec{x}, t) \\ \Gamma_\alpha(\vec{X}) &= N\gamma_\alpha(\vec{x}) \\ W_\alpha(\vec{X}) &= w_\alpha(\vec{x}) \end{aligned} \quad (33)$$

La cuarta hipótesis es quizás la más controvertida. Pensemos en un sistema de capacitores donde las \vec{X} son las cargas en cada capacitor y cada α consiste en agregar o quitar una carga de un número finito de capacitores - sólo transiciones “elementales” van a tener una probabilidad de transición en un intervalo dt que es $O(dt)$. Cuanto más capacitores tengo más probable es que alguno intercambie carga con otro, pero el trabajo necesario para hacer el intercambio permanece finito. En todo caso, los artículos en la bibliografía contienen ejemplos concretos en que estas leyes de escala se satisfacen.

En todo caso, cuando N es grande encontramos

$$-\frac{\partial}{\partial t} \phi[\vec{x}, t] = \sum_\alpha \left[\gamma_\alpha(\vec{x} - \vec{\Delta}_\alpha/N) e^{-N[\phi(\vec{x} - \vec{\Delta}_\alpha/N, t) - \phi(\vec{x}, t)]} - \gamma_{-\alpha}(\vec{x}) \right] \quad (34)$$

Quedándonos sólo con el término principal cuando $N \rightarrow \infty$, y usando que por las relaciones de trabajo, en este límite

$$\frac{\gamma_\alpha(\vec{x})}{\gamma_{-\alpha}(\vec{x})} = e^{-[(\vec{\Delta}_\alpha \cdot \nabla)f(\vec{x}) + w_\alpha(\vec{x})]} \quad (35)$$

obtenemos

$$-\frac{\partial}{\partial t} \phi[\vec{x}, t] = \sum_\alpha \gamma_{-\alpha}(\vec{x}) \left[e^{[(\vec{\Delta}_\alpha \cdot \nabla)(\phi - f)(\vec{x}, t) - w_\alpha(\vec{x})]} - 1 \right] \quad (36)$$

Es curioso que esta ecuación tiene la misma estructura que la ecuación de Hamilton-Jacobi de la mecánica

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H [\nabla S, \vec{x}] \quad (37)$$

En todo caso, si los $\omega_\alpha = 0$, recuperamos los estados de equilibrio exactos, $\phi = f$.

Hubiera sido posible modelar el sistema como una ecuación tipo Fokker-Planck, pero no hubiera dado tan bien. Para eso, expandemos la ecuación 31 en potencias de las componentes de las Δ_α

$$\frac{\partial}{\partial t} P [\vec{X}, t] = \sum_{\alpha} \left[-\Delta_{\alpha}^j \frac{\partial}{\partial X^j} \Gamma_{\alpha} P [\vec{X}, t] + \frac{1}{2} \Delta_{\alpha}^j \Delta_{\alpha}^k \frac{\partial^2}{\partial X^j \partial X^k} \Gamma_{\alpha} P [\vec{X}, t] \right] \quad (38)$$

En el límite de grandes desviaciones

$$\frac{\partial}{\partial t} P [\vec{X}, t] = \sum_{\alpha} \left[-\Delta_{\alpha}^j \frac{\partial}{\partial x^j} \gamma_{\alpha} P [\vec{x}, t] + \frac{1}{N} \frac{1}{2} \Delta_{\alpha}^j \Delta_{\alpha}^k \frac{\partial^2}{\partial x^j \partial x^k} \gamma_{\alpha} P [\vec{x}, t] \right] \quad (39)$$

Supongamos que las Δ_{α}^j no dependen de \vec{x} . Entonces

$$\frac{\partial}{\partial t} P [\vec{X}, t] = \frac{\partial}{\partial x^j} \sum_{\alpha > 0} \left[-\Delta_{\alpha}^j [\gamma_{\alpha} - \gamma_{-\alpha}] P [\vec{x}, t] + \frac{1}{N} \frac{1}{2} \Delta_{\alpha}^j \Delta_{\alpha}^k \frac{\partial}{\partial x^k} [\gamma_{\alpha} + \gamma_{-\alpha}] P [\vec{x}, t] \right] \quad (40)$$

Y usando las relaciones de trabajo en el límite de grandes desviaciones 35

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P [\vec{X}, t] = \\ \frac{\partial}{\partial x^j} \sum_{\alpha > 0} \left[-\Delta_{\alpha}^j \gamma_{\alpha} \left[1 - e^{[(\vec{\Delta}_{\alpha} \cdot \nabla) f(\vec{X}) + \omega_{\alpha}(\vec{x})]} \right] P [\vec{x}, t] + \frac{1}{2N} \Delta_{\alpha}^j \Delta_{\alpha}^k \frac{\partial}{\partial x^k} \gamma_{\alpha} \left[1 + e^{[(\vec{\Delta}_{\alpha} \cdot \nabla) f(\vec{X}) + \omega_{\alpha}(\vec{x})]} \right] P [\vec{x}, t] \right] \end{aligned} \quad (41)$$

que para una solución del tipo $P = e^{-N\phi}$ se convierte es

$$\begin{aligned} P \frac{\partial}{\partial t} \phi [\vec{X}, t] = \\ \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial x^j} P \sum_{\alpha > 0} \Delta_{\alpha}^j \gamma_{\alpha} \left[\left[1 - e^{[(\vec{\Delta}_{\alpha} \cdot \nabla) f(\vec{X}) + \omega_{\alpha}(\vec{x})]} \right] + \frac{1}{2} \left[1 + e^{[(\vec{\Delta}_{\alpha} \cdot \nabla) f(\vec{X}) + \omega_{\alpha}(\vec{x})]} \right] (\vec{\Delta}_{\alpha} \cdot \nabla) \phi \right] \end{aligned} \quad (42)$$

Aún en el caso en que los $\omega_{\alpha} = 0$, la solución exacta sólo se recupera a primer orden en los Δ_{α}^j .

Apéndice: la desigualdad de Hölder

Recordemos que el logaritmo es una función convexa

$$\frac{1}{p} \ln x + \frac{1}{q} \ln y \leq \ln \left[\frac{1}{p} x + \frac{1}{q} y \right] \quad (43)$$

de manera que

$$x^{1/p} y^{1/q} \leq \frac{1}{p} x + \frac{1}{q} y \quad (44)$$

ahora tenemos

$$\frac{\int f g}{(\int f^p)^{1/p} (\int g^q)^{1/q}} = \int \left(\frac{f^p}{\int f^p} \right)^{1/p} \left(\frac{g^q}{\int g^q} \right)^{1/q} \leq \int \left[\frac{1}{p} \frac{f^p}{\int f^p} + \frac{1}{q} \frac{g^q}{\int g^q} \right] = 1 \quad (45)$$

que es la desigualdad que buscamos.

Referencias

- [1] Nahuel Freitas, Gianmaria Falasco and Massimiliano Esposito, Linear response in large deviations theory: a method to compute non-equilibrium distributions, *New J. Phys.* 23 (2021) 093003.
- [2] Nahuel Freitas, Jean-Charles Delvenne, and Massimiliano Esposito, Stochastic Thermodynamics of Nonlinear Electronic Circuits: A Realistic Framework for Computing Around kT , *PHYSICAL REVIEW X* 11, 031064 (2021).
- [3] Nahuel Freitas, Karel Proesmans, and Massimiliano Esposito, Reliability and entropy production in non-equilibrium electronic memories, *Phys. Rev. E* 105, 034107 (2022).
- [4] Ashwin Gopal, Massimiliano Esposito, and Nahuel Freitas, Large deviations theory for noisy nonlinear electronics: CMOS inverter as a case study, *PHYSICAL REVIEW B* 106, 155303 (2022).
- [5] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, Física Estadística, Vol V del Curso de Física Teórica, Reverté, Barcelona (1986).