

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Aspetti termodinamici e cinetici dell’inversione di
popolazione nei sistemi classici

Relatore

Prof. Gianmaria Falasco

Laureando

Stefano Pagnin

Anno Accademico 2023/2024

Indice

| | |
|--|-----------|
| Abstract | ii |
| 1 Introduzione | 1 |
| 1.1 Stati fuori equilibrio e stati stazionari | 1 |
| 1.2 Inversione di popolazione | 1 |
| 1.3 L'energia libera di non equilibrio | 2 |
| 2 Un sistema a tre stati: modello di inversione di popolazione | 5 |
| 2.1 Ricavare la master equation | 5 |
| 2.2 Condizione d'equilibrio | 6 |
| 2.3 Condizione di stazionarietà | 7 |
| 2.4 Modello semplificato | 8 |
| 3 Studio del limite termodinamico all'inversione di popolazione massima | 15 |
| Conclusioni | 18 |
| Bibliografia | 19 |

Abstract

Come descritto dalla meccanica statistica classica, sistemi all'equilibrio favoriscono l'occupazione di stati poco energetici, e l'occupazione di stati a livelli energetici superiori è esponenzialmente meno probabile. Spesso però in natura è necessario che stati sfavoriti all'equilibrio vengano popolati per permettere, ad esempio, la sintesi di specie chimiche altamente energetiche. Perché questo accada deve avvenire il fenomeno fisico che prende il nome di "inversione di popolazione": il sistema viene portato lontano dallo stato di equilibrio, tramite l'iniezione costante di energia, fino a raggiungere uno stato stazionario, nel quale l'energia immessa nel sistema è utilizzata per favorire l'occupazione degli stati più energetici.

La tesi si propone di individuare, in un semplice modello a tre stati, come dev'essere effettuato il lavoro sul sistema e quali condizioni cinetiche devono essere soddisfatte per popolare lo stato più energetico. Inoltre si vuole studiare quanta sia l'energia libera accumulata durante un'inversione di popolazione e quanto sia distante dal massimo valore fisicamente accumulabile. E' interessante, in particolare, verificare se un'inversione di popolazione completa corrisponda anche alla condizione in cui il sistema ha accumulato tutta l'energia libera possibile. In ultimo si vuole ricavare esplicitamente il valore massimo di energia libera.

L'analisi elaborata in questa tesi conclude che per un'inversione di popolazione completa è necessario un lavoro entrante positivo nel sistema verso lo stato ad energia maggiore, necessariamente accompagnato da un'adeguata asimmetria cinetica che renda lenta la dinamica in uscita dallo stato che si desidera popolare. Infine è verificato che una completa inversione di popolazione coincide con la condizione in cui c'è massimo accumulo di energia libera nel sistema.

Introduzione

In questo primo paragrafo saranno date le definizioni fondamentali per trattare gli argomenti della tesi.

1.1 Stati fuori equilibrio e stati stazionari

Un sistema fisico si trova in uno stato fuori equilibrio quando, a seguito della formazione di una differenza di potenziali termodinamici tra il sistema e i reservoir con i quali è a contatto, si sviluppa una forza termodinamica generalizzata che tende a riportare il sistema in una situazione di equilibrio. Queste forze alimentano correnti, ovvero flussi netti di materia, energia, carica, etc. tra gli stati occupabili del sistema.

In particolare in questo lavoro di tesi viene trattato un sistema fuori equilibrio nel quale viene compiuto un costante lavoro dall'esterno, rappresentato da un parametro w , che permette di manipolare dall'esterno l'energia interna del sistema, e portare così il sistema in uno stato fuori equilibrio.

Un' ipotesi da fare è che il sistema trattato, portato fuori dall'equilibrio, si stabilizzi in uno stato che si dice stazionario, ovvero uno stato in cui esistono correnti non nulle tra gli stati del sistema, ma la probabilità di occupare un certo stato rimane costante nel tempo. Questo ha come conseguenza che la funzione di densità di probabilità non sarà più unicamente determinata dall'energia interna, come succede all'equilibrio, ma si dovrà ricavare una diversa distribuzione di probabilità a partire dalla master equation del sistema considerato.

1.2 Inversione di popolazione

Nella teoria classica della meccanica statistica elaborata da Boltzmann [5] la distribuzione di Boltzmann è una distribuzione di probabilità che descrive la probabilità P_i^e che un sistema occupi un certo stato in funzione dell'energia E_i dello stato stesso e la temperatura T del sistema:

$$P_i^e = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-E_i}{k_b T}\right) \quad (1.1)$$

dove Z è la funzione di partizione canonica:

$$Z = \sum_{j=1}^n \exp\left(\frac{-E_j}{k_b T}\right) \quad (1.2)$$

e k_b è la costante di Boltzmann. Questa distribuzione ha la caratteristica di descrivere la distribuzione di probabilità di un sistema all'equilibrio.

E' chiaro che, a parità di temperatura, diventa esponenzialmente meno probabile occupare stati più energetici e che quindi gli stati più popolati saranno quelli ad energie più basse. Questo fatto ha come conseguenza che all'equilibrio è altamente improbabile ottenere sistemi energeticamente elevati, fenomeno però fondamentale per numerosi processi fisici, biologici o chimici.

Ad esempio, in una reazione chimica, la sintesi di specie molto energetiche è sfavorita all'equilibrio, ma le loro concentrazioni possono aumentare notevolmente se il sistema viene portato fuori dall'equilibrio, generando ad esempio una differenza di potenziale chimico positiva tra i reservoir con cui il sistema è a contatto. Questo fenomeno è alla base di processi fondamentali nei sistemi viventi, come reazioni chimiche endoergoniche, in cui cioè la variazione standard

di energia libera è positiva. In questi sistemi una rete aperta di reazioni chimiche opera fuori equilibrio per permettere la sintesi di specie chimiche energetiche attraverso processi dissipativi [1][7]. Un sistema vivente aperto, come una cellula, è sempre in contatto con dei chemostati, ovvero dei reservoir di particelle che sono in grado di controllare le concentrazioni di alcune specie interne al sistema. Quando tra questi viene fissata una differenza di potenziale chimico positivo, aumenta la concentrazione di una certa specie chimica, solitamente chiamata "fuel", e diminuisce invece la concentrazione di un'altra specie, chiamata "waste". Questo processo corrisponde a fare lavoro sul sistema, che il sistema può sfruttare per aumentare la concentrazione di specie ad alta energia. In questo modo i sistemi viventi sono capaci di immagazzinare molta energia sotto forma di legami chimici per poi utilizzarla come combustibile per fenomeni come l'autoassemblaggio [8][9].

Anche nei laser è necessario, per lo stesso motivo, lavorare fuori equilibrio. Un laser è un mezzo attivo, ovvero un materiale capace di emettere radiazione elettromagnetica tramite il fenomeno dell'emissione stimolata. L'emissione stimolata è un fenomeno nel quale un atomo che si trova in uno stato eccitato M viene colpito da un fotone di frequenza ν di radiazione esterna e, a seguito dell'interazione con esso, diseccita, emettendo due fotoni della stessa lunghezza d'onda.



Questo fenomeno, all'equilibrio, non è molto probabile, perché in queste condizioni la maggior parte degli atomi del mezzo si trovano in uno stato fondamentale e quindi non possono diseccitare, ma anzi, quando colpiti da radiazione assorbono i fotoni e vanno ad occupare uno stato energetico più alto. Quest'altro fenomeno prende il nome di assorbimento. Il fatto che l'assorbimento sia, all'equilibrio, un fenomeno molto più probabile dell'emissione stimolata, richiede che, perché un laser possa amplificare la radiazione che lo colpisce per emettere la radiazione monocromatica desiderata, venga in qualche modo aumentata la popolazione di atomi eccitati.

Perché in natura avvengano i fenomeni appena descritti, c'è bisogno che si verifichi una "inversione di popolazione". In generale in fisica si definisce inversione di popolazione una qualsiasi condizione per cui un sistema possiede una popolazione più elevata nei suoi livelli energetici più alti rispetto a quelli ad energie minori. Ad esempio nei laser l'inversione di popolazione è raggiunta immettendo energia dall'esterno tramite un processo chiamato "pompaggio", che può essere di natura luminosa, elettrica, chimica, etc.

Il primo obiettivo della tesi è di capire, tramite l'analisi di un generico toy model a tre stati, quale può essere la massima occupazione dello stato più energetico e sotto quali condizioni si ottiene.

1.3 L'energia libera di non equilibrio

Si prende in esame un sistema che può trovarsi in un ensemble di stati, di equilibrio e non, in un dominio X : $\{x, P(x)\}_{x \in X}$. Ad ognuno di essi è associata una distribuzione di probabilità $P(x)$. Si ipotizza che ogni stato sia descritto da un'hamiltoniana $H(x)$ da cui si definisce l'energia interna del sistema:

$$U = \int_X P(x)H(x)dx \quad (1.4)$$

Si introduce inoltre l'entropia di Shannon del sistema:

$$S = -k_b \int_X P(x) \log(P(x))dx \quad (1.5)$$

In particolare, per un ensemble discreto di n stati $\{x_i, p_i\}_{i \in [1, n]}$:

$$U = \sum_{i=1}^n E_i P_i \quad (1.6)$$

$$S = -k_b \sum_{i=1}^n P_i \log(P_i) \quad (1.7)$$

Si definisce infine l'energia libera come [3]:

$$F = U - TS \quad (1.8)$$

dove T è la temperatura di un bagno termico ideale con il quale il sistema è in contatto.

Nel caso particolare in cui la distribuzione di probabilità $P(x)$ (o equivalentemente P_i) sia quella data dalla (1.1), si ottengono le definizioni della meccanica statistica di energia interna, entropia ed energia libera all'equilibrio, che verranno indicate con un apice "e". Quando invece si farà riferimento a sistemi descritti da una generica distribuzione di non equilibrio $P(x)$ o P_i , le grandezze termodinamiche (1.4), (1.5), (1.6), (1.7), (1.8) verranno indicate con un apice "ne".

Dalla (1.8) calcolata rispetto a una distribuzione di non equilibrio $P(x)$ e alla corrispondente distribuzione di equilibrio $P(x)^e$ si può ricavare [3]:

$$F^{ne}(t) - F^e(t) = k_b T I(t) = k_b T D[P(x)|P^e(x)] = k_b T \int_X P(x) \log \frac{P(x)}{P^e(x)} dx \quad (1.9)$$

che nel caso discreto diventa:

$$F^{ne}(t) = F^e(t) + k_b T \sum_{i=1}^n P_i \log \frac{P_i}{P_i^e} \quad (1.10)$$

dove k_b è la costante di Boltzmann.

L'informazione I necessaria per specificare uno stato fuori equilibrio rispetto al suo corrispondente stato di equilibrio si misura con la divergenza di Kullback-Leibler [3]: $D[P(x)|P^e(x)]$, che altro non è che il valor medio di $\log \left[\frac{P(x)}{P^e(x)} \right]$ rispetto alla distribuzione $P(x)$, e che è sempre non negativo. Allora per questa proprietà si può affermare che l'energia interna di un sistema in uno stato fuori equilibrio è sempre maggiore di (o al più uguale a) quella del corrispondente stato d'equilibrio, e la differenza è data dall'informazione necessaria per specificare lo stato di non equilibrio.

Usando l'equazione (1.9) si può scrivere:

$$\exp \left(\frac{F^{ne} - F^e}{k_b T} \right) = \exp \left[\left\langle \log \left(\frac{P(x)}{P^e(x)} \right) \right\rangle \right] \quad (1.11)$$

dove $\left\langle \log \left(\frac{P(x)}{P^e(x)} \right) \right\rangle = \int P(x) \log \left(\frac{P(x)}{P^e(x)} \right) dx$.

Si utilizza inoltre la disuguaglianza di Jensen [4]: se una funzione $f(x)$ è una funzione convessa di una variabile aleatoria x , allora:

$$f(\langle x \rangle) \leq \langle f(x) \rangle \quad (1.12)$$

e quindi, poiché l'esponenziale è una funzione convessa, si può scrivere:

$$\exp \left(\frac{F^{ne} - F^e}{k_b T} \right) \leq \left\langle \exp \left[\log \left(\frac{P(x)}{P^e(x)} \right) \right] \right\rangle = \left\langle \frac{P(x)}{P^e(x)} \right\rangle \quad (1.13)$$

Se il sistema ha un numero discreto di stati si ottiene:

$$e^{\frac{F^{ne} - F^e}{k_b T}} \leq \left\langle \frac{P_i}{P_i^e} \right\rangle \leq \max \left(\frac{P_i}{P_i^e} \right) \quad (1.14)$$

dove è stata utilizzata la proprietà che il massimo di una distribuzione è sempre maggiore o al più uguale alla media.

Questa disequazione vincola la popolazione massima, normalizzata al valore di equilibrio, all'aumento di energia libera dovuto al passaggio dallo stato di equilibrio allo stato fuori equilibrio. Una volta ricavata la massima occupazione dello stato più energetico, andando a studiare quanto sia stretta questa disuguaglianza, si potrà calcolare quanto sia distante l'energia interna di non equilibrio dal suo valore massimo. Il secondo obiettivo della tesi è infatti di verificare se le condizioni che massimizzano l'occupazione dello stato più energetico siano adeguate per rendere la disuguaglianza (1.14) un'uguaglianza, ovvero se un'inversione di popolazione completa corrisponda anche alla condizione in cui il sistema ha accumulato tutta l'energia libera possibile, e a seguire ricavare il valore massimo di energia libera.

Un sistema a tre stati: modello di inversione di popolazione

In questo paragrafo viene proposto un semplice modello fisico a tre stati per studiare il fenomeno di inversione di popolazione. In particolare si vuole trovare, se esiste, un valore massimo per la probabilità di occupare lo stato ad energia più alta nel momento in cui il sistema si trova in uno stato stazionario di non equilibrio.

2.1 Ricavare la master equation

Consideriamo un sistema di $n = 3$ stati che si trovano a livelli energetici differenti ($E_1 > E_2 > E_3$), in contatto con un bagno termico che si ipotizza essere sempre all'equilibrio. Diamo delle definizioni:

- $P_i(t)$ con $i = 1, 2, 3$ indica la (distribuzione di) probabilità di occupare lo stato i -esimo all'istante t ;
- si identifica con "particella" una generica entità fisica che può occupare un qualsiasi stato del sistema, secondo le distribuzioni di probabilità $P_i(t)$. La particella non può occupare più di uno stato contemporaneamente e si fa l'ipotesi che ogni particella sia indipendente dalle altre particelle del sistema.
- M_{ij} rate di transizione: sono delle grandezze che esprimono la frequenza con la quale una particella passa dal livello energetico j -esimo al livello energetico i -esimo;
- La corrente di probabilità tra lo stato i -esimo e lo stato j -esimo è una grandezza definita come:

$$J_{ij}(t) = M_{ij}P_j(t) - M_{ji}P_i(t) \quad (2.1)$$

che si ottiene dalla probabilità di transire dallo stato j allo stato i detta "capture rate", a cui sottraggo la probabilità di transizione inversa, dallo stato i allo stato j detta "escape rate". Essa indica qual è il flusso di probabilità tra due specifici stati del sistema. Se è zero, il flusso netto di probabilità è nullo, ovvero è ugualmente probabile passare dallo stato i -esimo allo stato j -esimo o viceversa. Se invece la corrente è positiva, è più probabile passare dallo stato i -esimo allo stato j -esimo, infine se è negativa vale il viceversa.

E' interessante ora studiare come variano nel tempo le densità di probabilità. Si utilizza l'approssimazione di Markov, secondo la quale la probabilità di transizione che determina il passaggio a uno stato dipende solo dallo stato del sistema immediatamente precedente e non da come si è giunti a questo stato [3]. Se il sistema si trova nello stato i -esimo all'istante t , dopo un intervallo infinitesimo di tempo dt ha una probabilità $\sum_{j \neq i}^n M_{ji} \cdot dt$ di uscire da questo stato e una probabilità $1 - \sum_{j \neq i}^n M_{ji} \cdot dt$ di rimanerci. Al contempo, possono esserci altre particelle che occupino lo stato i -esimo, e la probabilità che ci sia un salto nello stato i -esimo da uno qualsiasi degli altri $N-1$ stati, in un intervallo di tempo dt è $\sum_{j \neq i}^n M_{ij} \cdot dt$. Allora la probabilità di occupare lo stato i -esimo dopo un tempo dt è:

$$P_i(t + dt) = P_i(t) \cdot \left(1 - \sum_{j \neq i}^n M_{ji} dt \right) + \sum_{j \neq i}^n P_j(t) M_{ij} dt \quad (2.2)$$

Allora prendendo il limite per $dt \rightarrow 0$ si ottiene:

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (2.3)$$

Quindi in particolare per lo stato 1:

$$\frac{dP_1}{dt} = J_{12} + J_{13} \quad (2.4)$$

dove:

$$J_{12} = M_{12}P_2 - M_{21}P_1 \quad (2.5)$$

$$J_{13} = M_{13}P_3 - M_{31}P_1 \quad (2.6)$$

quindi esplicitamente si ottiene:

$$\frac{dP_1}{dt} = M_{12}P_2 - M_{21}P_1 + M_{13}P_3 - M_{31}P_1 \quad (2.7)$$

che è la master equation del sistema per lo stato 1.

2.2 Condizione d'equilibrio

La condizione di equilibrio è quella in cui ognuna delle correnti è annullata:

$$J_{ij} = 0 \quad \forall i, j = 1, \dots, n \quad (2.8)$$

e quindi le probabilità dei tre stati sono fissate, infatti:

$$J_{ij} = 0 \quad \longrightarrow \quad M_{ij}P_j(t) - M_{ji}P_i(t) = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{M_{ij}}{M_{ji}} = \frac{P_i^e}{P_j^e} \quad (2.9)$$

Poiché, per ipotesi, il bagno termico con cui il sistema a contatto è sempre all'equilibrio, vale la condizione di bilancio dettagliato globale¹:

$$\frac{M_{ij}}{M_{ji}} = \frac{P_i^e}{P_j^e} = e^{-\beta(\Delta_{ij}E)} \quad (2.10)$$

Dove $\Delta_{ij}E = E_i - E_j$ e dove si è usato $\beta = 1/k_bT$. D'ora in avanti, per semplificare la notazione, si pone per convenzione $\beta = 1$.

A partire dall'ipotesi di bilancio dettagliato si possono ricavare delle espressioni esplicite per le probabilità di occupare ognuno dei tre stati in funzione delle energie:

$$P_3^e = \frac{1}{1 + e^{-\Delta_{13}E} + e^{-\Delta_{23}E}} \quad (2.11)$$

$$P_2^e = \frac{e^{-\Delta_{23}E}}{1 + e^{-\Delta_{13}E} + e^{-\Delta_{23}E}} \quad (2.12)$$

$$P_1^e = \frac{e^{-\Delta_{13}E}}{1 + e^{-\Delta_{13}E} + e^{-\Delta_{23}E}} \quad (2.13)$$

¹L'ipotesi di bilancio dettagliato è necessaria perché il sistema raggiunga lo stato di equilibrio. Se si volesse ricavare da principi primi si può ottenere in vari modi, ad esempio [2].

Queste tre relazioni sono in realtà le distribuzioni di Boltzmann: se si moltiplica e divide per e^{-E_3} si ottiene infatti:

$$P_3^e = \frac{e^{-E_3}}{Z} \quad (2.14)$$

$$P_2^e = \frac{e^{-E_2}}{Z} \quad (2.15)$$

$$P_1^e = \frac{e^{-E_1}}{Z} \quad (2.16)$$

con $Z = e^{-E_3} + e^{-E_2} + e^{-E_1}$ la funzione di partizione del sistema, a riprova del fatto che la distribuzione di Boltzmann è consistente con il bilancio dettagliato globale e le distribuzioni di probabilità all'equilibrio.

2.3 Condizione di stazionarietà

La condizione per ottenere uno stato stazionario è che le probabilità $P_i(t)$ di occupare gli stati non varino nel tempo, ovvero:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = 0 \quad \forall i = 1, \dots, n \quad (2.17)$$

Anche in questo caso si impone l'ipotesi che valga il bilancio dettagliato, questa volta nella sua versione "locale". Se si ipotizza di fare sul sistema un lavoro W_{ij} tra lo stato i e lo stato j , indotto da una generica forza esterna, il bilancio dettagliato si scrive allora:

$$\frac{M_{ij}}{M_{ji}} = e^{-\Delta_{ij}S_{bath}} = e^{-(\Delta_{ij}E - W_{ij})} \quad (2.18)$$

Dove $\Delta_{ij}S_{bath} = S_{bath}^i - S_{bath}^j$ è il flusso di entropia del bagno termico dovuto alla transizione dallo stato i allo stato j .

Trovare una soluzione alla master equation sotto queste condizioni è meno immediato rispetto al caso di equilibrio. Per farlo si definiscono i parametri di attività, delle grandezze simmetriche relative ad ogni coppia di stati del sistema. Si definisce il parametro di attività tra due generici stati i e j attraverso la formula:

$$\psi_{ij} = \sqrt{M_{ij}M_{ji}} = \psi_{ji} \quad (2.19)$$

Questi parametri possono dipendere non solo dalla temperatura del reservoir ma anche, come S_{bath} , da parametri manipolabili dall'esterno come forze, differenze in potenziali chimici o temperature dei reservoir esterni [6]. In questo modo è possibile riscrivere i rate di transizione:

$$M_{ij} = \sqrt{M_{ij}M_{ji}} \cdot \sqrt{\frac{M_{ij}}{M_{ji}}} = \psi_{ij} e^{-\frac{\Delta_{ij}S_{bath}}{2}} \quad (2.20)$$

e di conseguenza:

$$M_{ji} = \psi_{ij} e^{+\frac{\Delta_{ij}S_{bath}}{2}} \quad (2.21)$$

Ora è possibile riscrivere le master equation per le densità di probabilità P_i in funzione dei parametri di attività e dei flussi di entropia dovuti alle transizioni tra stati. L'obiettivo è di ricavare la distribuzione di probabilità P_1 a partire dalle master equation vincolate dalla condizione di stazionarietà (2.17) e, ovviamente, dal fatto che la somma delle probabilità dev'essere normalizzata ad 1. A sistema si scrive:

$$\begin{cases} \frac{dP_1}{dt} = M_{12}P_2 - M_{21}P_1 + M_{13}P_3 - M_{31}P_1 = 0 \\ \frac{dP_2}{dt} = M_{21}P_1 - M_{12}P_2 + M_{23}P_3 - M_{32}P_2 = 0 \\ 1 = P_1 + P_2 + P_3 \end{cases} \quad (2.22)$$

Dopo alcuni passaggi algebrici si ottiene un'espressione esplicita per P_1 :

$$P_1 = \frac{M_{12}(M_{13} + M_{23}) + M_{13}M_{32}}{N} \quad (2.23)$$

Dove il fattore di normalizzazione è:

$$N = M_{12}(M_{13} + M_{31} + M_{23}) + M_{21}(M_{13} + M_{23} + M_{32}) + M_{31}(M_{32} + M_{23}) + M_{13}M_{32} \quad (2.24)$$

Si possono scrivere in forma compatta tutte le formule esplicite delle densità di probabilità:

$$NP_i = M_{ij}(M_{jk} + M_{ik}) + M_{ik}M_{kj} \quad (2.25)$$

Per studiare l'andamento di P_1 è stato semplificato il modello per analizzare solamente i parametri fondamentali.

2.4 Modello semplificato

Si è scelto di studiare un semplice modello per l'inversione di popolazione formato da tre livelli di energia equispaziati, in cui $E_3 = 0$, $E_2 = E$, $E_1 = 2E$, con $E > 0$, e in cui viene compiuto lavoro solo tra lo stato fondamentale 3 e lo stato più energetico 1: $w_{13} = -w_{31} = w$.

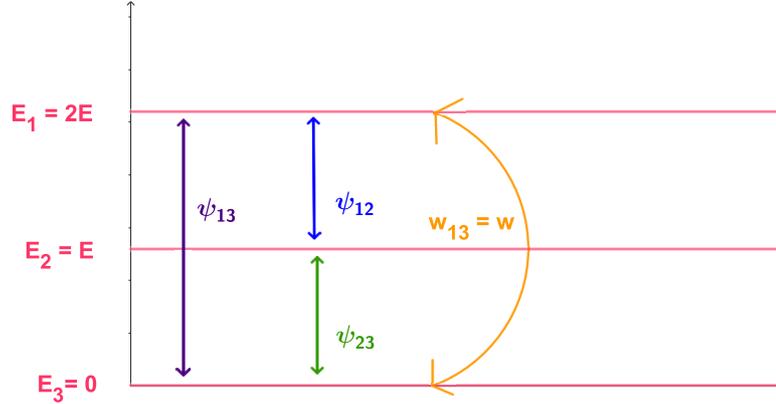


Figura 1: Disegno semplificato del toy model a tre livelli.

Poiché i parametri di attività hanno le dimensioni di una frequenza, si può fare un'ulteriore semplificazione scegliendo l'unità di misura del tempo tale che $\psi_{13} = 1$. Con queste semplificazioni è possibile scrivere:

$$\begin{aligned} M_{12} &= \psi_{12}e^{-E/2} \\ M_{21} &= \psi_{12}e^{+E/2} \\ M_{23} &= \psi_{23}e^{-E/2} \\ M_{32} &= \psi_{23}e^{+E/2} \\ M_{13} &= e^{-E+w/2} \\ M_{31} &= e^{E-w/2} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Andando a sostituire questi valori nelle equazioni (2.25) si ottiene:

$$P_1 = \frac{e^{+w/2}e^{-E/2}(\psi_{12}e^{-E} + \psi_{23}) + \psi_{23}\psi_{12}e^{-E}}{N} \quad (2.27)$$

$$P_2 = \frac{\psi_{12}e^{+w/2}e^{-E/2} + \psi_{23}e^{-w/2}e^{E/2} + \psi_{23}\psi_{12}}{N} \quad (2.28)$$

$$P_3 = \frac{e^{-w/2}e^{E/2}(\psi_{12} + \psi_{23}e^E) + \psi_{23}\psi_{12}e^E}{N} \quad (2.29)$$

dove N diventa:

$$\begin{aligned} N = & \psi_{12}e^{-E/2}(e^{-E+w/2} + e^{E-w/2} + \psi_{23}e^{-E/2}) + \\ & \psi_{12}e^{E/2}(e^{-E+w/2} + \psi_{23}e^{-E/2} + \psi_{23}e^{E/2}) + \\ & e^{E-w/2}(\psi_{23}e^{E/2} + \psi_{23}e^{-E/2}) + \psi_{23}e^{-E/2+w/2} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Si intende sempre $\beta = 1$.

Come ci si aspetterebbe, si verifica che per $w = 0$ le distribuzioni sono quelle osservate all'equilibrio, ovvero:

$$P_3(w = 0) = P_3^e = \frac{e^{-E_3}}{Z} = \frac{1}{e^{-2E} + e^{-E} + 1} \quad (2.31)$$

$$P_2(w = 0) = P_2^e = \frac{e^{-E_2}}{Z} = \frac{e^{-E}}{e^{-2E} + e^{-E} + 1} \quad (2.32)$$

$$P_1(w = 0) = P_1^e = \frac{e^{-E_1}}{Z} = \frac{e^{-2E}}{e^{-2E} + e^{-E} + 1} \quad (2.33)$$

Ricavata l'espressione di P_1 in funzione dei parametri w e ψ_{ij} , si cercano ora i valori di questi parametri che massimizzino P_1 .

2.4.1 Dipendenza da w

L'andamento rispetto a w può essere schematizzato dalle seguenti equazioni:

$$NP_1(w) = Ae^{w/2} + B \quad (2.34)$$

$$NP_2(w) = Ce^{-w/2} + De^{w/2} + F \quad (2.35)$$

$$NP_3(w) = Ge^{-w/2} + K \quad (2.36)$$

Dove A, B, C, D, F, G, K sono parametri reali che dipendono dai parametri di attività ψ_{ij} e dall'energia E .

Dalla figura 2 si osserva che, al crescere di w , dopo una prima fase di transizione in cui crescono P_1 e P_2 e decresce P_3 , si raggiunge una fase di mantenimento in cui tutto il lavoro immesso nel sistema non è più sfruttato per modificare le popolazioni degli stati, ma invece è utilizzato per mantenere il sistema nello stato stazionario fuori equilibrio e per mantenere costante l'energia libera accumulata, come si vede nella figura 3.

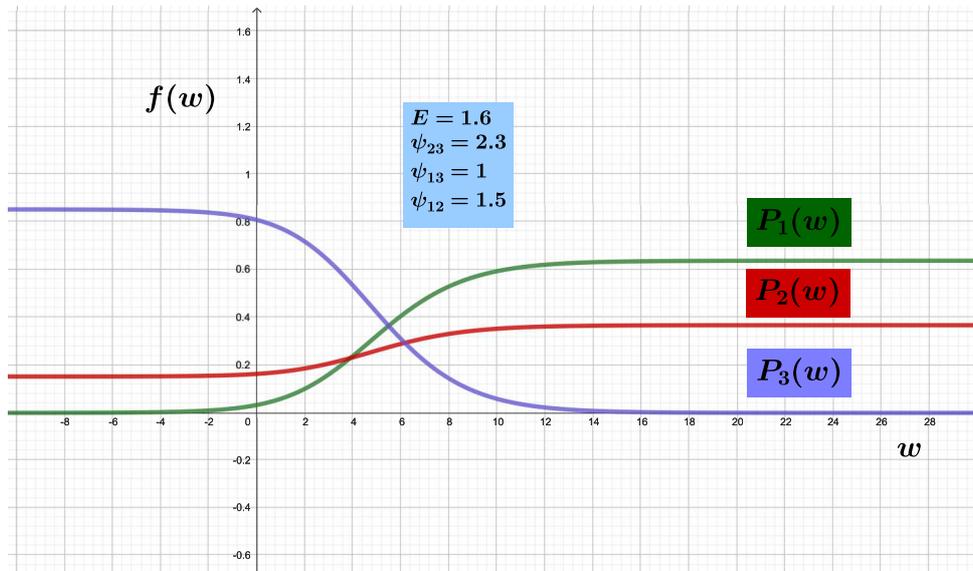


Figura 2: Grafico delle densità di probabilità in funzione di w a ψ_{ij} ed E fissati. $w = 0$ indica la distribuzione all'equilibrio.

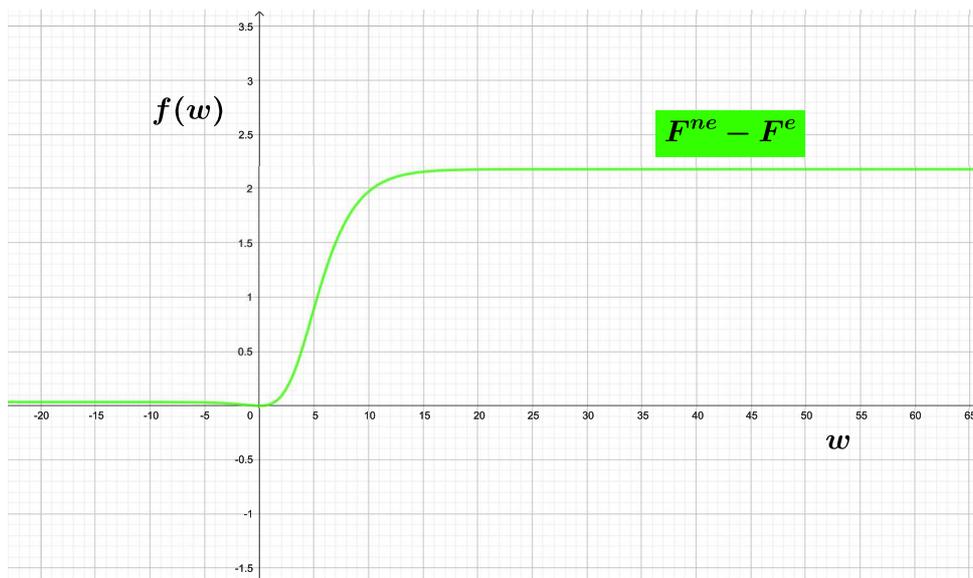


Figura 3: Grafico della differenza tra energia libera di non equilibrio ed energia libera di equilibrio in funzione di w a ψ_{ij} ed E fissati. La differenza è calcolata con la formula (1.10).

Per semplificare il fattore di normalizzazione N conviene studiare l'andamento dei rapporti di probabilità $\frac{P_1}{P_2}$, $\frac{P_1}{P_3}$ e $\frac{P_2}{P_3}$. Dai grafici riportati si osserva chiaramente che né le distribuzioni di probabilità, riportati in figura 2, né i rapporti tra distribuzioni, figure 4, 5, 6, ammettono massimi o minimi relativi, ma solo assoluti, per $w \rightarrow \pm\infty$.

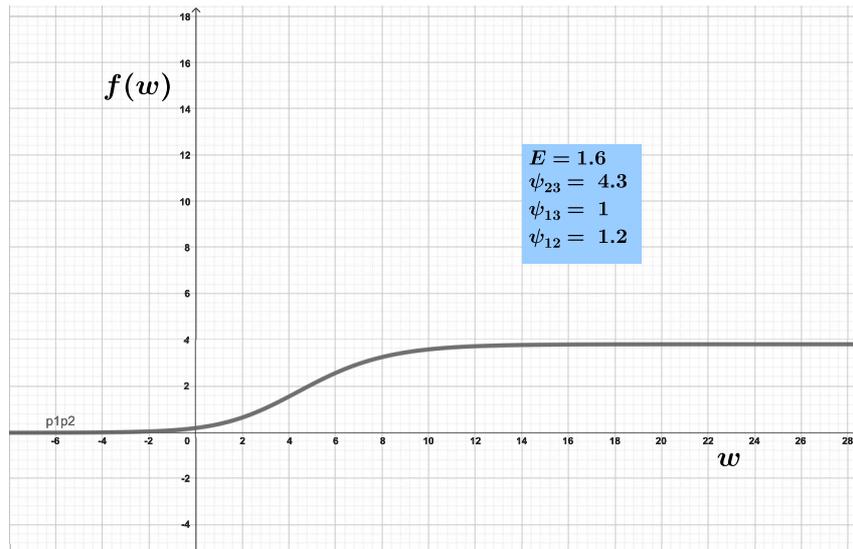


Figura 4: Grafico del rapporto P_1/P_2 in funzione di w a ψ_{ij} ed E fissati.

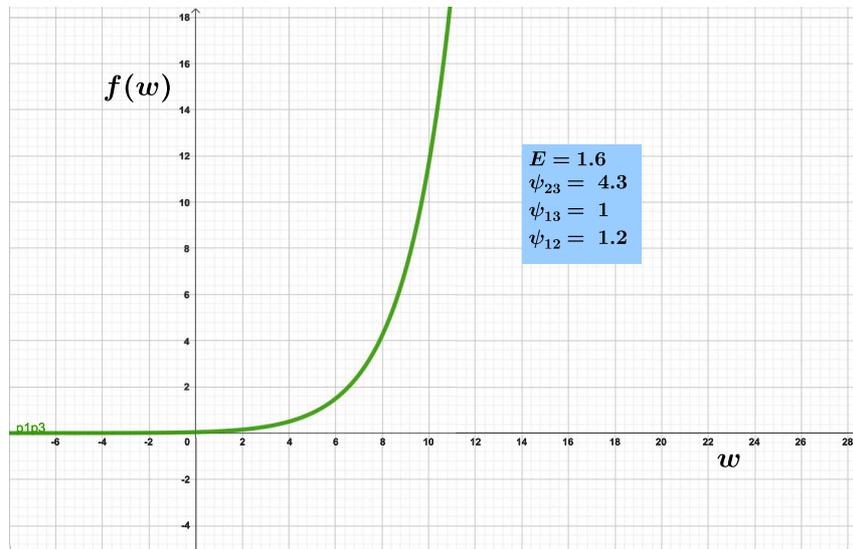


Figura 5: Grafico del rapporto P_1/P_3 in funzione di w a ψ_{ij} ed E fissati.

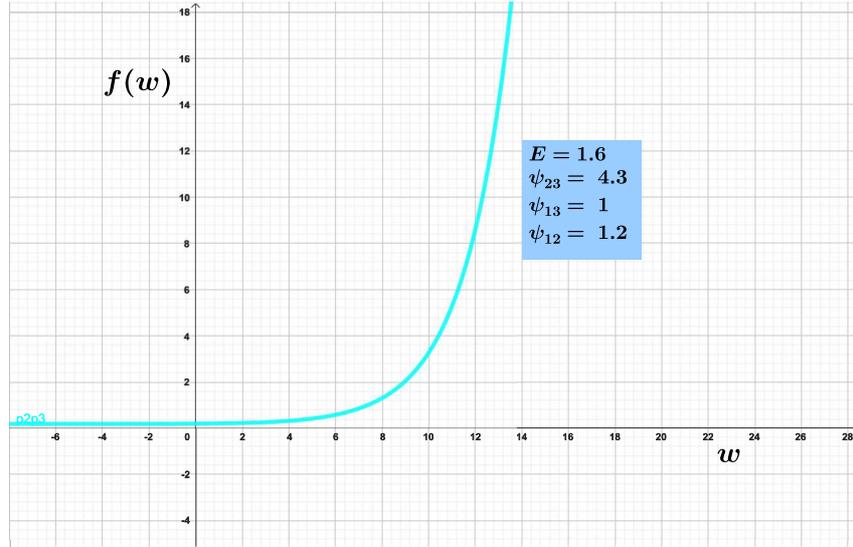


Figura 6: Grafico del rapporto P_2/P_3 in funzione di w a ψ_{ij} ed E fissati.

Si studiano allora i limiti a $\pm\infty$ dei rapporti di probabilità.

1. $w \rightarrow +\infty$:

$$(a) \lim_{w \rightarrow +\infty} \frac{P_1}{P_2} = e^{-E} + \frac{\psi_{23}}{\psi_{12}}$$

$$(b) \lim_{w \rightarrow +\infty} \frac{P_1}{P_3} = +\infty$$

$$(c) \lim_{w \rightarrow +\infty} \frac{P_2}{P_3} = +\infty$$

Innanzitutto si osserva che facendo lavoro sul sistema verso lo stato più energetico ($w \rightarrow +\infty$) cresce la probabilità di occupare P_1 e P_2 e diminuisce quella di occupare P_3 , come ci si aspetterebbe. Inoltre si nota che la probabilità di occupare lo stato 1 cresce alla stessa velocità di quella di occupare lo stato 2. Questo comportamento è giustificato dal fatto che hanno entrambe lo stesso andamento esponenziale all'infinito, come si vede da (2.34) e (2.35), e infatti il loro rapporto tende a un coefficiente finito (1a). Per massimizzare questo rapporto, con l'obiettivo di massimizzare P_1 , il limite suggerisce di modificare i parametri di attività, aumentando ψ_{23} e diminuendo ψ_{12} : in questo modo sarà sfavorita la transizione, molto comune all'equilibrio, dallo stato 1 allo stato 2, che causa una corrente uscente dallo stato più energetico, e sarà invece favorita una corrente dallo stato 2 allo stato 3, che, grazie al lavoro compiuto sul sistema, favorisce a sua volta l'occupazione dello stato più energetico.

Si può calcolare esplicitamente il limite per $w \rightarrow +\infty$ di $P_1(w)$ ottenendo:

$$\lim_{w \rightarrow +\infty} P_1(w) = \frac{\psi_{12}e^{-E} + \psi_{23}}{\psi_{12} + \psi_{12}e^{-E} + \psi_{23}} \quad (2.37)$$

Si osserva che nel limite di $\frac{\psi_{12}}{\psi_{23}} \rightarrow 0$ si ottiene $P_1 \rightarrow 1$. Questo limite verrà trattato nel dettaglio nel prossimo paragrafo.

2. $w \rightarrow -\infty$:

$$(a) \lim_{w \rightarrow -\infty} \frac{P_1}{P_2} = 0$$

$$(b) \lim_{w \rightarrow -\infty} \frac{P_1}{P_3} = 0$$

$$(c) \lim_{w \rightarrow -\infty} \frac{P_2}{P_3} = \frac{1}{e^E + \frac{\psi_{12}}{\psi_{23}}}$$

L'effetto è simmetrico se si compie lavoro sul sistema nella transizione da 1 a 3: aumenta ovviamente P_3 e diminuiscono P_1 e P_2 . Anche in questo caso si osserva che P_2 e P_3 decrescono con la stessa velocità e quindi non è possibile, solamente estraendo lavoro, occupare solamente lo stato 3 e azzerare la popolazione dello stato 2, ma si può invece azzerare quella dello stato 1.

Dallo studio di questi limiti si conclude che non basta compiere lavoro sul sistema verso lo stato 1 per occupare completamente lo stato più energetico, perché aumentare il parametro w fa aumentare alla stessa velocità P_1 e P_2 , ed è quindi impossibile ottenere, sul livello 2, una popolazione trascurabile rispetto a quella sul livello 1 senza modificare i parametri di attività.

Il rapporto tra P_1 e P_3 invece si comporta diversamente. Infatti P_1 cresce esponenzialmente più veloce rispetto a P_3 all'aumentare di w , come d'altronde ci si aspetta: il lavoro compiuto sul sistema è stato definito in maniera tale da favorire la transizione dallo stato meno energetico allo stato più energetico. Ci si accorge però che nel favorire questa transizione viene favorita allo stesso modo anche la transizione dallo stato 3 allo stato 2. Allora virtualmente si può considerare lo stato fondamentale 3 vuoto rispetto agli stati eccitati 2 e 3 che diventano i più popolati.

Da questa analisi si può concludere che per implementare un'inversione di popolazione consistente, massimizzando cioè solamente l'occupazione dello stato più energetico, non solo è necessario portare il sistema fuori dall'equilibrio, facendo lavoro positivo verso lo stato ad energia maggiore, ma bisogna anche implementare un'asimmetria cinetica che renda lenta la dinamica di uscita dallo stato che si vuole popolare.

2.4.2 Dipendenza da ψ_{ij}

Per riuscire a massimizzare P_1 rispetto a P_3 è necessario lavoro positivo verso lo stato 1, ma per farlo rispetto a P_2 questo non basta, bisogna implementare un'asimmetria cinetica, chiamando in causa i parametri di attività e massimizzando il rapporto ψ_{23}/ψ_{12} , prendendo il limite per $\psi_{23} \rightarrow +\infty$ o per $\psi_{12} \rightarrow 0$. A seguire verranno analizzati uno per volta.

- $\psi_{12} \rightarrow 0$:

P_1 diventa:

$$P_1(\psi_{12} \rightarrow 0) = \frac{e^{w/2} e^{-E/2}}{e^{-w/2} \cdot (e^{3E/2} + e^{E/2}) + e^{w/2} e^{-E/2}} \quad (2.38)$$

Che tende a 1 se $w \rightarrow +\infty$.

Allora P_2 dovrà per forza tendere a 0 per rispettare (1a), e infatti:

$$P_2(\psi_{12} \rightarrow 0) = \frac{e^{-w/2} e^{E/2}}{e^{-w/2} \cdot (e^{3E/2} + e^{E/2}) + e^{w/2} e^{-E/2}} \quad (2.39)$$

tende a 0 per $w \rightarrow +\infty$.

Di conseguenza P_3 sarà:

$$P_3(\psi_{12} \rightarrow 0) = 1 - P_1 - P_2 = \frac{e^{-w/2} e^{3E/2}}{e^{-w/2} \cdot (e^{3E/2} + e^{E/2}) + e^{w/2} e^{-E/2}} \quad (2.40)$$

Che anch'esso tende a 0 per $w \rightarrow +\infty$.

$P_1 = 1$ è la miglior condizione che si possa ottenere: tutte le particelle escono dallo stato 3 al crescere di w e, sopprimendo le transizioni da 1 a 2, le particelle non possono scendere dallo stato 1 allo stato 2, occupando quindi solo lo stato più eccitato.

Si può ora dare una spiegazione al fenomeno descritto dal limite (1a): se esiste un canale di transizione da 1 a 2, le particelle possono sia salire che scendere tra i livelli 1 e 2. Allora, crescendo w , quasi tutte le particelle in 3 passano in 1, e, se c'è un canale tra 1 e 2, queste si distribuiscono anche nel livello intermedio alla stessa velocità con cui si distribuiscono sullo stato più eccitato. Non si distribuiscono invece nel livello 3 perché, anche se il canale di transizione 1-3 non è vietato, la transizione dal livello 3 al livello 1 è estremamente più probabile rispetto ad occupare il livello 3 stabilmente, a causa del lavoro compiuto sul sistema, come si vede dalle espressioni dei rate di transizione (2.26) nel regime in cui $w \gg E$. Se invece $\psi_{12} \rightarrow 0$ sono possibili solamente le transizioni tra 3 ed 1 e quelle tra 3 e 2, ma le prime sono estremamente più probabili quando si aumenta il lavoro, come si vede dalle formule (2.26).

- $\psi_{23} \rightarrow +\infty$:

$$P_1(\psi_{23} \rightarrow +\infty) = \frac{e^{w/2}e^{-E/2} + \psi_{12}e^{-E}}{\psi_{12}e^{-E} + e^{w/2}e^{-E/2} + \psi_{12}(1 + e^E) + e^{-w/2}(e^{3E/2} + e^{E/2})} \quad (2.41)$$

Anche qui si osserva che per $w \rightarrow +\infty$, P_1 tende di nuovo ad 1.

L'interpretazione fisica da dare a questo limite è che si favorisce la transizione dallo stato 2 allo stato 3 e, aumentando il lavoro, le particelle nello stato 3 hanno bassa probabilità di occupare stabilmente lo stato ma alta probabilità di transire allo stato 1, quindi è indirettamente favorita l'occupazione dello stato 1.

Terminato lo studio dei limiti notevoli per P_1 si conclude che il valore massimo di P_1 si ottiene per:

- $w \rightarrow +\infty$
- $\psi_{12} \rightarrow 0$
- $\psi_{23} \rightarrow +\infty$

e vale:

$$\max(P_1) = 1 \quad (2.42)$$

Si può concludere che il sistema, raggiunta la fase di mantenimento, può trovarsi nello stato più energetico con certezza ($P_1 = 1$) solo se si massimizzano le transizioni dallo stato intermedio allo stato fondamentale ($\psi_{23} \rightarrow +\infty$) o se si chiude il canale di transizione tra lo stato intermedio e lo stato più energetico ($\psi_{12} \rightarrow 0$).

Studio del limite termodinamico all'inversione di popolazione massima

Una volta trovate le condizioni che massimizzano il valore di P_1 in termini di parametri di attività e lavoro, in questo paragrafo l'obiettivo è di capire quanto sia stretta la disuguaglianza (1.14) nel regime in cui P_1 è massimo, per capire se un'inversione completa di popolazione ($P_1 = 1$) comporti il massimo accumulo di energia interna possibile.

Il primo passo è di riscrivere la disuguaglianza:

$$e^{\frac{F^{ne}-F^e}{k_b T}} \leq \max \left(\frac{P_i}{P_i^e} \right) \quad (3.1)$$

Il membro a destra corrisponde al massimo tra P_1/P_1^e , P_2/P_2^e e P_3/P_3^e . Per come è stato costruito il modello, nel regime stazionario (con w positivo) il massimo sarà sempre P_1/P_1^e perché lo stato che si popola di più immettendo lavoro è quello più energetico.

Si osserva inoltre dalle equazioni (2.34), (2.35) e (2.36) che P_1 dipende più fortemente dalla crescita di w rispetto a P_2 e P_3 , a parità di parametri di attività. Allora si pone $\max \left(\frac{P_i}{P_i^e} \right) = \frac{P_1}{P_1^e}$. Usando poi l'equazione (1.10), la disuguaglianza si può riscrivere ottenendo:

$$\exp \left[P_1 \log \left(\frac{P_1}{P_1^e} \right) + P_2 \log \left(\frac{P_2}{P_2^e} \right) + P_3 \log \left(\frac{P_3}{P_3^e} \right) \right] \leq \frac{P_1}{P_1^e} \quad (3.2)$$

che è equivalente a:

$$\left(\frac{P_1}{P_1^e} \right)^{P_1} \exp \left[P_2 \log \left(\frac{P_2}{P_2^e} \right) + P_3 \log \left(\frac{P_3}{P_3^e} \right) \right] \leq \frac{P_1}{P_1^e} \quad (3.3)$$

Si studia la disequazione (3.3) nel limite in cui P_1 è massimo, ovvero per $\psi_{12} \rightarrow 0$, $\psi_{23} \rightarrow +\infty$ e nel regime $w \rightarrow +\infty$. E' stato dimostrato che in questo caso $P_1 \rightarrow 1$. Allora, scelto $\varepsilon \in \mathbb{R}$ molto piccolo tale che $0 < \varepsilon \ll 1$, si può scrivere:

$$\begin{aligned} P_1 &= 1 - \varepsilon \\ P_2 &= \varepsilon \\ P_3 &= 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

che permette la seguente riscrittura:

$$\left(\frac{P_1}{P_1^e} \right)^{1-\varepsilon} \exp \left[\varepsilon \cdot \log \left(\frac{\varepsilon}{P_2^e} \right) + 0 \right] \leq \frac{P_1}{P_1^e} \quad (3.5)$$

dove è stato usato il limite notevole $\lim_{x \rightarrow 0} [x \ln(x)] = 0$. Calcolando ora il limite per $\varepsilon \rightarrow 0$ ed utilizzando lo stesso limite notevole si ottiene:

$$\left(\frac{P_1}{P_1^e} \right)^{1-0} \exp [0 + 0] = \left(\frac{P_1}{P_1^e} \right) \leq \frac{P_1}{P_1^e} \quad (3.6)$$

Che è sempre un'uguaglianza, e quindi vale:

$$e^{\frac{F^{ne}-F^e}{k_b T}} = \frac{P_1}{P_1^e} \quad \text{per } P_1 \rightarrow 1 \quad (3.7)$$

Allora se il sistema si trova nelle condizioni per cui è massima l'occupazione dello stato più energetico, ovvero quando viene implementata una completa inversione di popolazione, il sistema raggiunge anche il maggior accumulo di energia libera possibile, data dal vincolo imposto da (3.1).

Le figure 7 e 8 sotto riportate mostrano l'andamento dei due membri della disequazione (3.1) in funzione di w e di ψ_{23} . Si osserva che nel limite di $P_1 \rightarrow 1$, ovvero al crescere di w (figura 7) e di ψ_{23} (figura 8) le due curve si avvicinano asintoticamente, mostrando che la disuguaglianza satura ad uguaglianza quando avviene un'inversione di popolazione completa.

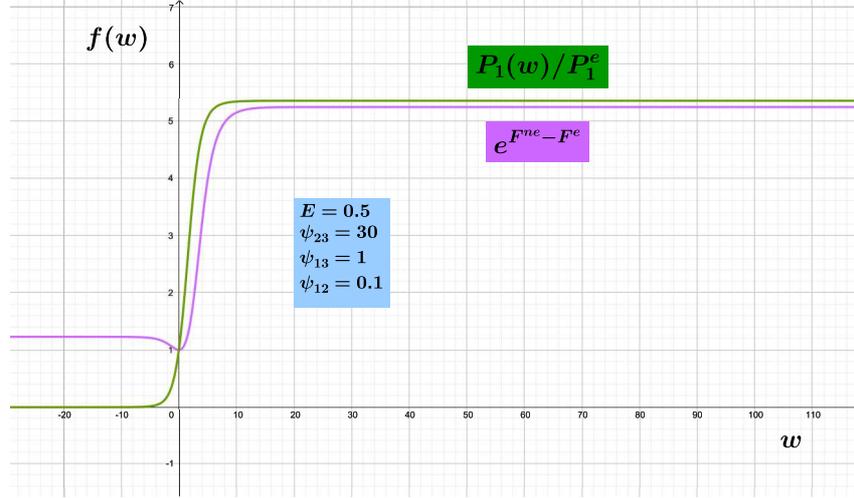


Figura 7: Grafico del rapporto P_1/P_1^e e dell'esponenziale di $F^{ne} - F^e$ in funzione di w a ψ_{ij} ed E fissati, nel regime di $P_1 \rightarrow 1$. Si nota che a valori negativi di w la disuguaglianza non è rispettata, perché lo stato 1 non è lo stato più popolato.

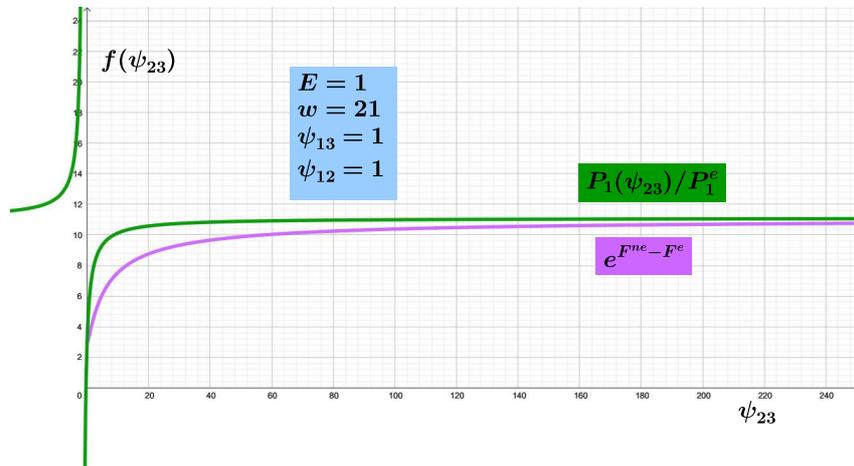


Figura 8: Grafico del rapporto P_1/P_1^e e dell'esponenziale di $F^{ne} - F^e$ in funzione del parametro di attività ψ_{23} a ψ_{12} , ψ_{13} ed E fissati, w fissato grande, nel regime di $P_1 \rightarrow 1$.

A questo punto, a partire dalla (3.7), si può affermare che l'energia interna del sistema fuori equilibrio è maggiore rispetto a quella di equilibrio di un fattore che al massimo vale:

$$F^{ne} - F^e = \log\left(\frac{1}{P_1^e}\right) = \log\left(Z \cdot \frac{1}{e^{-2E}}\right) = \log Z + 2E = \log Z + E_1 \quad (3.8)$$

Dove il valore di P_1^e è dato dalla formula (2.33). Utilizzando le definizioni (1.6), (1.7) e (1.8) calcolate rispetto alla densità di probabilità di equilibrio e utilizzando i valori delle densità di probabilità all'equilibrio riportati in (2.31), (2.32) e (2.33) si ottiene che l'energia interna di equilibrio vale:

$$F^e = U^e - TS^e = \sum_{i=1}^3 E_i P_i^e + \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^3 P_i^e \log(P_i^e) = -\log Z \quad (3.9)$$

posto $\beta = 1$. Allora si ottiene:

$$F^{ne} = F^e + \log Z + E_1 = E_1 \quad (3.10)$$

Ovvero l'energia interna coincide con l'energia dell'unico stato occupato, il più energetico. Questo risultato è coerente dal punto di vista termodinamico, infatti nel limite in cui $P_1 \rightarrow 1$ e $P_2, P_3 \rightarrow 0$, l'entropia, ricavabile anche dalla (1.7), tende a zero, perché tutta l'energia è concentrata in un solo stato, e l'energia interna, e quindi anche l'energia libera, coincide con l'energia dell'unico stato occupato. Si scrive:

$$\lim_{P_1 \rightarrow 1} (F^{ne}) = \lim_{P_1 \rightarrow 1} (U^{ne} - TS^{ne}) = \lim_{P_1 \rightarrow 1} \left(\sum_{i=1}^3 E_i P_i - \sum_{i=1}^3 P_i \log(P_i) \right) = E_1 \cdot 1 - 0 = E_1 \quad (3.11)$$

Si nota infine che si può scrivere la disuguaglianza (3.3) come:

$$\left(\frac{P_1}{P_1^e} \right)^{P_1} \prod_{j \neq 1} \left(\frac{P_j}{P_j^e} \right)^{P_j} \leq \left(\frac{P_1}{P_1^e} \right) \quad (3.12)$$

da cui si deduce che i risultati riportati in questa sezione valgono in generale in un sistema con numero arbitrario, ma finito, di stati, fintantoché $P_1 \rightarrow 1$ e $P_{j \neq 1} \rightarrow 0$.

Conclusioni

Come descritto dalla meccanica statistica classica, sistemi all'equilibrio favoriscono l'occupazione di stati poco energetici, e l'occupazione di stati a livelli energetici superiori è esponenzialmente meno probabile. Spesso però in natura è necessario che la popolazione di stati sfavoriti all'equilibrio venga aumentata. Nei sistemi viventi, ad esempio, svolge un ruolo fondamentale la capacità di immagazzinare energia sotto forma di legami chimici, per poi poterla utilizzare come combustibile. Questo è possibile solamente se, attraverso dei fenomeni dissipativi di non equilibrio, vengono favorite reazioni chimiche endoergoniche, ovvero sintesi di specie chimiche altamente energetiche [1][7][8][9]. Perché questo accada, deve avvenire il fenomeno fisico che prende il nome di "inversione di popolazione": il sistema viene portato lontano dallo stato di equilibrio, tramite l'iniezione costante di energia, fino a raggiungere uno stato stazionario nel quale l'energia entrata nel sistema è stata utilizzata per favorire l'occupazione degli stati più energetici.

L'obiettivo della tesi è stato di individuare come dev'essere effettuato il lavoro sul sistema e quali condizioni cinetiche devono essere soddisfatte per popolare lo stato più energetico. Infine è stato verificato se sia vero che un'inversione di popolazione completa corrisponda anche alla condizione in cui il sistema ha accumulato tutta l'energia libera possibile, e a seguire si è ricavato il suo valore massimo. Per rispondere a queste domande nella tesi è stato proposto un modello a tre stati, equispaziati energeticamente di E , dove lo stato più energetico è stato chiamato 1.

Lo studio del modello ha rivelato innanzitutto che il sistema, per massimizzare l'occupazione dello stato più energetico, richiede che ci sia lavoro entrante nel sistema verso lo stato ad energia maggiore. Questo però non è abbastanza per una completa inversione di popolazione, infatti raggiunta la fase di mantenimento, il sistema può trovarsi nello stato più energetico con certezza ($P_1 = 1$) solo se si implementa un'asimmetria cinetica in cui si massimizzano le transizioni tra lo stato intermedio e lo stato fondamentale ($\psi_{23} \rightarrow +\infty$) o se si chiude il canale di transizione tra lo stato intermedio e lo stato più energetico ($\psi_{12} \rightarrow 0$). Dall'analisi effettuata si è concluso allora che per implementare un'inversione di popolazione consistente non solo è necessario portare il sistema fuori dall'equilibrio, ma bisogna anche implementare un'asimmetria cinetica che renda lenta la dinamica di uscita dallo stato che si vuole popolare. Successivamente è stato provato che la disuguaglianza:

$$e^{\frac{F^{ne}-F^e}{k_b T}} \leq \max\left(\frac{P_i}{P_i^e}\right) \quad (3.13)$$

che vincola la popolazione massima, normalizzata al valore di equilibrio, all'aumento di energia libera fuori equilibrio, satura ad uguaglianza quando il sistema si trova nello stato fuori equilibrio che massimizza l'occupazione di P_1 :

$$e^{\frac{F^{ne}-F^e}{k_b T}} = \frac{\max(P_1)}{P_1^e} = \frac{1}{P_1^e} = 1 + e^E + e^{2E} \quad (3.14)$$

Questo dimostra il fatto che quando viene implementata una completa inversione di popolazione non solo lo stato più energetico diventa il più popolato, e asintoticamente l'unico stato occupato, ma il sistema raggiunge anche, contemporaneamente, il maggior accumulo di energia libera possibile. Questo valore massimo di energia libera si può calcolare e vale:

$$F^{ne} = F^e + \log\left[\frac{\max(P_1)}{P_1^e}\right] = E_1 = 2E \quad (3.15)$$

che coincide con l'energia dell'unico stato occupato.

Bibliografia

- [1] AL SHEHIMY, S., LE, H.-D., DI NOJA, S., AMANO, S., MONARI, L., AND RAGAZZON, G. Endergonic synthesis of Diels-Alder adducts enables non-equilibrium adaptive behaviors in chemical reaction networks. Jan. 2024.
- [2] BAUER, M., AND CORNU, F. Local detailed balance: a microscopic derivation. *J. Phys. A Math. Theor.* 48, 1 (Jan. 2015), 015008.
- [3] ESPOSITO, M., AND DEN BROECK, C. V. Second law and landauer principle far from equilibrium. *Europhysics Letters* 95, 4 (aug 2011), 40004.
- [4] JENSEN, J. L. W. V. Sur les fonctions convexes et les inégalités entre les valeurs moyennes. *Acta Math.* 30, 0 (1906), 175–193.
- [5] KARDAR, M. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [6] MAES, C. Non-dissipative effects in nonequilibrium systems, Mar. 2016.
- [7] OLIVIERI, E., GALLAGHER, J. M., BETTS, A., MRAD, T. W., AND LEIGH, D. A. Endergonic synthesis driven by chemical fuelling. *Nat. Synth.* 3, 6 (Mar. 2024), 707–714.
- [8] PENOCCHIO, E., RAO, R., AND ESPOSITO, M. Thermodynamic efficiency in dissipative chemistry. *Nature Communications volume* (2019).
- [9] RAGAZZON, G., AND PRINS, L. J. Energy consumption in chemical fuel-driven self-assembly. *Nat. Nanotechnol.* 13, 10 (Oct. 2018), 882–889.