

# 小系统的非平衡统计力学与随机热力学

涂展春<sup>†</sup>

(北京师范大学物理学系 北京 100875)

2014-06-22 收到

<sup>†</sup> email: tuzc@bnu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20140704

## Nonequilibrium statistical mechanics and stochastic thermodynamics of small systems

TU Zhan-Chun<sup>†</sup>

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**摘要** 热力学是一个古老的课题, 古典热力学以宏观的具有大粒子数的系统为研究对象, 自17世纪以来, 科学家们构建了热力学的完备公理化体系。将热力学推广至小系统是近三十年来的研究前沿。文章介绍小系统的非平衡统计力学以及小系统的随机热力学。作为研究案例, 利用时间依赖的谐振子势场控制单个粒子来构造随机热机的类卡诺循环, 并发现该热机最大功率对应的效率等于  $1 - \sqrt{T_c/T_h}$ , 其中  $T_c$  和  $T_h$  分别对应于低温热库和高温热库的温度。

**关键词** 小系统, 涨落定理, Jarzynski 等式, 随机热力学, 随机热机

**Abstract** Thermodynamics is an old subject. The research objects in conventional thermodynamics are macroscopic systems with huge number of particles. In recent 30 years, thermodynamics of small systems is a frontier topic in physics. Here we introduce nonequilibrium statistical mechanics and stochastic thermodynamics of small systems. As a case study, we construct a Carnot-like cycle of a stochastic heat engine with a single particle controlled by a time-dependent harmonic potential. We find that the efficiency at maximum power is  $1 - \sqrt{T_c/T_h}$ , where  $T_c$  and  $T_h$  are the temperatures of cold bath and hot bath, respectively.

**Keywords** small system, fluctuation theorem, Jarzynski identity, stochastic thermodynamics, stochastic heat engine

## 1 古典热力学

古典热力学起源于对气体的各种性质的研究。1662年, 玻意尔利用自己发明的抽气机, 研究了气体的压强、温度和体积之间的关系, 发现在给定温度下, 一定量气体的压强与体积的乘积是常数, 此即著名的玻意尔定律。在随后一个多世纪中, 科学家们发现了另外两条经验定律: 一条是盖吕萨克定律, 即在给定压强下, 一定量气

体的体积与温度成线性关系; 另一条是查理定律, 即在给定体积下, 一定量气体的压强与温度成线性关系。只要温度不太低, 气体粒子数密度不太高, 以上三条规律与气体的具体分子组成无关, 具有非常强的普适性。这种极限情况下的规律被总结为理想气体的物态方程<sup>[1]</sup>:  $pV=Nk_B T$ , 其中  $p$ ,  $V$ ,  $T$  分别表示气体的压强、体积和开氏温度,  $N$  表示气体包含的分子数目,  $k_B$  是玻尔兹曼常数。注意, 开氏温度与我们日常生活中常用的

摄氏温度只是零点不同而已,即 $0\text{ K}=-273.15^{\circ}\text{C}$ 。

需要指出的是,古典热力学默认的研究系统的粒子数或自由度非常多,通常在阿伏伽德罗常数的量级。另外,为了能够定义温度,要求研究体系处于平衡态。为了将热力学公理化,直到1930年代,才由福勒补充了大家熟知的热力学第零定律<sup>[2]</sup>:在与外界影响隔绝的条件下,如果两个物体分别与处于确定状态的第三个物体达到热平衡,则这两个物体也是相互热平衡。达到热平衡的物体有一个相同的强度量——温度,因此第零定律也是我们制造温度计来测量温度的理论基础。

事实上,在热力学发展早期,人们在很长一段时间内混淆了“温度”和“热量”的概念。直到1760年,布莱克才澄清温度体现热的强度而热量表明热的多少。18世纪80年代,量热学趋于成熟,促进了热学理论的巨大发展。随之而来的是关于热的本质的探讨。由于量热学的巨大成就,18世纪80年代起,人们普遍相信热质说<sup>[1]</sup>:热是由没有重量的微粒组成,可以从一个物体流到另一个物体,其数量是守恒的。在此基础上,傅里叶、拉普拉斯和泊松等人甚至建立了正确的热传导方程。18世纪末期,伦福德和戴维认为热质说难以解释摩擦生热现象,主张18世纪之前牛顿等人提出的热动说<sup>[1]</sup>:热是组成物质的微观粒子(原子或分子)运动的表现,可以通过机械运动转化而来。1840到1878年期间,焦耳采用各种不同方法,进行了多次实验,证明热和功的当量换算关系:1卡约等于4.2焦耳。至此正式确立了热动说,并由此奠定了热力学第一定律的基础。热力学第一定律的狭义表述为:热力学系统的内能增量( $\Delta U$ )等于外界对系统做的功( $W$ )与系统从外界吸收的热量( $Q$ )之和,即 $\Delta U=W+Q$ 。其广义形式被称为能量的转化和守恒定律。能量守恒定律被认为是19世纪最伟大的发现之一,它是自然界中最普遍的规律,其适用范围不限于热力学系统,适用于自然界的一切过程。

热力学第一定律建立以后,物理学家很快观察到,实际的物理过程具有方向性,沿某些方向

是自发的,而反过来尽管仍旧遵循能量守恒定律,也不能发生。一个典型的例子是气体向真空中膨胀是自发的,而充满箱子的气体不能自发地收缩到一个小区域。1850年,克劳修斯认为,在热力学第一定律之外存在另外一条独立的定律,即热力学第二定律<sup>[2]</sup>:热量不可能从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。次年,开尔文(即汤姆孙)提出另外一种等价表述:不可能从单一热源吸热,完全转化为有用功而不引起其他变化。写成数学表达式,热力学第二定律可以统一表述为:对于孤立系统,其熵的改变 $dS\geq 0$ 。

热力学第一定律和第二定律最直接和最重要的推论是卡诺定理,尽管卡诺1824年是基于热质说论证其著名定理的。卡诺指出<sup>[1, 2]</sup>:工作在高温热库(温度 $T_h$ )和低温热库(温度 $T_c$ )之间,任何可逆热机的效率都等于 $\eta_c=1-T_c/T_h$ ,与工质无关;而不可逆热机的效率均小于 $\eta_c$ 。

历史上,热力学第三定律被认为是第二定律的推论<sup>[1, 2]</sup>。1909年,能斯特假定,当温度接近绝对零度时,在给定温度下一个系统的不同状态之间的自由能差和内能差及其随温度的改变率均趋于零,由此得出,当温度趋于零时,熵变趋于零,因此通过可逆过程只能无限趋近而不可能达到绝对零度。为保证热力学公理化体系的简洁性和完备性,抛弃能斯特的假定,直接将热力学第三定律作为公理是恰当的和必须的。

古典热力学基于上述四个公理,对平衡态问题以及准静态过程进行了充分讨论,得到了十分丰硕的成果。对于偏离平衡态的问题则进展缓慢,直到二十世纪上半叶,以普利高津为代表的学者发展了线性不可逆热力学<sup>[3]</sup>。其中关键的物理量是(不可逆)熵产生而不是熵本身。熵产生总是大于等于零,等号仅对可逆过程成立。单位时间的熵产生被称为熵产生率,它也是非负的。熵产生率能够写成广义热力学流和广义热力学力的乘积之和的形式,广义热力学流和广义热力学力呈线性关系。线性系数组成的矩阵是正定的,且满足昂萨格倒易关系式。由此可进一步导出最小熵产生原理:稳态过程熵产生最小。值得注意的是,

由于线性关系一般在广义热力学力很小时才成立，因此线性不可逆热力学仅适用于研究近平衡过程。

在古典热力学渐趋完善的同时，科学家们正在思考这样一个问题：构成热力学系统的分子运动满足牛顿力学，怎样在微观的牛顿力学与宏观的热力学之间架设一个桥梁呢？玻尔兹曼和吉布斯等人开创了一门新的学科——统计力学<sup>[4]</sup>，将热力学变量视为相应的微观随机变量的统计平均（系综平均），能够很好地理解平衡态热力学问题。之所以能够取得很好的效果，其原因在于热力学系统由数量巨大的微观粒子组成，各随机变量的涨落非常之小，以致于可以忽略。因而对于处于平衡态的系统，任何时刻测量其热力学量，都不会出现可观察的差别。

但是，从统计力学的观点理解非平衡过程存在许多困难。特别是，如果将熵定义成  $S = \int d\Gamma P \ln P$ ，吉布斯注意到<sup>[4]</sup>，孤立系统的微观运动满足哈密顿方程，其熵不会改变，这与热力学第二定律矛盾。此外，描述物理系统的微观运动方程（如牛顿力学方程）是时间反演不变的（简称为微观可逆性）。从可逆的微观运动方程如何导致宏观上不可逆的规律（如热力学第二定律）是一个长期困扰物理学家的难题，此即著名的洛施密特佯谬。麦克斯韦<sup>[5]</sup>认为，通过长时间观察宏观的热力学系统，热力学第二定律绝对正确，但若系统足够小，只包含少量分子，短时间观察该系统，能够出现“违反”热力学第二定律的事例，因此，热力学第二定律在统计意义上成立。对于小系统的非平衡过程，完全有可能对热力学第二定律进行更精细的统计阐释。

## 2 小系统的非平衡统计力学

小系统包含的粒子数或自由度较少，涨落十分显著，系统受外场作用经历的过程通常不可能是准静态的，而是非平衡过程。对于非平衡过程，第二定律在古典热力学中表示为不等式的形式。20世纪90年代以来，物理学家逐渐发现了一些等式（如涨落定理和Jarzynski等式），不仅加深

了对热力学第二定律的理解，同时也在一定程度上解决了洛施密特佯谬。

### 2.1 Evans—Searles 涨落定理

1993年，Evans、Cohen和Morris<sup>[6]</sup>通过分子动力学模拟方法研究了稳态剪切流的熵产生，发现当观察时间段比较短时，会出现违反热力学第二定律的事例，并且熵产生取某一正值和其相反数的概率之比等于对该数值取e指数。2002年，Evans和Searles<sup>[7]</sup>将涨落定理统一表示为

$$\frac{p(\Omega_t = A)}{p(\Omega_t = -A)} = e^A,$$

其中  $\Omega_t$  表示在观测时段  $t$  内的耗散泛函（亦称为熵产生泛函）， $p(\Omega_t = A)$  和  $p(\Omega_t = -A)$  分别表示观察到耗散泛函取值为  $A$  和  $-A$  的轨迹概率。

对于微观运动满足时间反演不变性的系统，如果在一条轨迹上  $\Omega_t = A$ ，则其时间反演的共轭轨迹恰好满足  $\Omega_t = -A$ 。Evans—Searles 涨落定理描述了  $\Omega_t$  取值为  $A(>0)$  的轨迹与其共轭轨迹的相对观测概率按指数规律增长，表明  $\Omega_t$  取值为  $A(>0)$  的轨迹概率更大。由于熵产生泛函  $\Omega_t$  是广延量，于是对于宏观体系， $\Omega_t$  取值为  $A(>0)$  的轨迹概率占压倒性的优势，这是宏观上表现出不可逆性的根源。这在一定程度上解决了洛施密特佯谬。

另外，由涨落定理可以导出耗散泛函的系综平均值对于任意观测时段和任意大小的系统总是非负的，即

$$\langle \Omega_t \rangle \geq 0.$$

如果将  $\langle \Omega_t \rangle$  阐释成系统的熵产生，则该不等式可视为热力学第二定律的推广。

2002年，Wang等人利用光阱捕获胶体粒子从实验上对Evans—Searles涨落定理进行了验证<sup>[8]</sup>。他们发现，在观察时间很短的情况下，确实有一些轨迹上观察到了负的熵产生，并且熵产生的概率分布与Evans—Searles涨落定理吻合得非常好。

值得一提的是，1977—1984年，Bochkov和Kuzovlev等人<sup>[9, 10]</sup>就已经推导出了涨落定理，但他们的原创性工作并没有引起学术界的广泛关

注。Evans 等人在其提出涨落定理的论文<sup>[6]</sup>中对 Bochkov 和 Kuzovlev 的工作没有给予恰当的评价, Jarzynski 在很长一段时间内甚至完全不知道 Bochkov 和 Kuzovlev 的工作。由于这些原因, Bochkov 和 Kuzovlev 的原创性工作的影响远远不及 Evans—Searles 涨落定理和 Jarzynski 等式。

## 2.2 Jarzynski 等式

1996 年, Jarzynski 考虑初始处于平衡态的孤立系统, 当外场参数从 0 变为 1 时, 外场对系统做功为  $W$ , 功依赖于系统的演化轨迹, 是个随机变量, 而自由能差  $\Delta F$  只依赖于始末状态, 经过简单分析, Jarzynski 提出了如下等式<sup>[11]</sup>:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F},$$

其中  $\beta$  为初始平衡态的温度与玻尔兹曼常数乘积的倒数,  $\langle \rangle$  表示系综平均。此外, 他还进一步证明, 该等式对于初始处于平衡态的封闭系统和开放系统的任意做功方案均成立<sup>[12]</sup>。

利用 Jarzynski 等式和 Jensen 不等式不难证明

$$\langle W \rangle \geq \Delta F,$$

与热力学第二定律相容。

2002 年, Liphardt 等人<sup>[13]</sup>通过光镊以有限速度拉伸 RNA 发夹结构验证了 Jarzynski 等式。他们发现, 利用平均功、涨落耗散定理、Jarzynski 等式这三种方法估算自由能, Jarzynski 等式给出的结果与十分缓慢的拉伸过程中算出的可逆功最为接近, 且误差在热运动能量范围内。

## 2.3 Crooks 功涨落定理

1999 年, Crooks 发现涨落定理与 Jarzynski 等式之间存在密切联系<sup>[14]</sup>。他首先证明了如下涨落定理对于随机的、微观可逆的动力学成立:

$$\frac{P_F(+\omega)}{P_U(-\omega)} = e^{+\omega},$$

其中  $\omega$  表示某一非平衡过程的熵产生,  $P_F(+\omega)$  表示该过程的熵产生为  $\omega$  的概率分布,  $P_U(-\omega)$  表示该过程的时间反演过程的熵产生为  $-\omega$  的概率

分布。

当初始处于平衡态的系统受外力作用偏离平衡态, 最终到达另外一个具有相同温度的平衡态时, 利用  $\omega = \beta(W - \Delta F)$ , 可得到 Crooks 功涨落定理<sup>[14]</sup>:

$$\frac{P_F(+\beta W)}{P_U(-\beta W)} = e^{\beta(W - \Delta F)}.$$

通过上式可求得  $\langle e^{-\beta(W - \Delta F)} \rangle = 1$ , 由于自由能的变化与过程无关, 于是可导出 Jarzynski 等式。另外, 上式表明功的概率分布曲线  $P_F(+\beta W)$  和  $P_U(-\beta W)$  交点在  $W^* = \Delta F$  处, 与外力加载速度无关。2005 年, Collin 等人<sup>[15]</sup>利用光镊研究 RNA 的折叠和去折叠过程中功的分布情况, 发现去折叠过程中功的分布函数与折叠过程中功的相反数的分布函数之交点与外力加载速率无关, 间接验证了 Crooks 功涨落定理。

## 3 随机热力学

涨落定理和 Jarzynski 等式形式上很漂亮, 但由于它们是恒等式而不是动力学方程, 在实际应用中难以用它们作为出发点处理问题。Sekimoto<sup>[16]</sup>和 Seifert<sup>[17]</sup>等人基于朗之万方程发展出的随机热力学在非平衡过程中有很好的实用价值。下面我们以温度为  $T$  的媒介中的布朗粒子为例阐述随机热力学的基本思想。

考虑时间依赖的势场  $U(x, \lambda(t))$  中的布朗粒子, 其中  $x$  代表一维运动的空间坐标,  $t$  表示时间变量, 函数  $\lambda = \lambda(t)$  代表对势场的控制方案。用  $p$  表示粒子的动量。为了方便, 令粒子的质量和玻尔兹曼常数均为 1。粒子的运动方程可以表示为朗之万方程:

$$\dot{x} = p, \quad \dot{p} = -\frac{\partial U(x, \lambda(t))}{\partial x} - \gamma p + \xi(t),$$

其中  $\gamma$  表示阻尼系数,  $\xi(t)$  代表高斯白噪音形式的随机力, 满足  $\langle \xi(t) \rangle = 0$  和  $\langle \xi(t)\xi(0) \rangle = 2\gamma T\delta(t)$ 。由于随机力的作用, 在相空间中, 粒子的分布函数  $\rho(x, p, t)$  满足 Kramers 方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad \mathbf{J} = p\rho\mathbf{x} - \rho\left(\gamma p + \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\gamma T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p}\right)\mathbf{p},$$

其中  $\mathbf{x}$  和  $\mathbf{p}$  分别是空间坐标和动量坐标的单位向量, 梯度算符可表示为  $\nabla = \mathbf{x}\partial/\partial\mathbf{x} + \mathbf{p}\partial/\partial\mathbf{p}$ 。

考察单个粒子构成的系统, 其总能量可以表示为  $H = p^2/2 + U(x, \lambda(t))$ ,  $dt$  时间内能量的改变量为  $dH = \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla H dt + (\dot{\lambda} \partial U / \partial \lambda) dt$ , 其中  $\dot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbf{x}}\mathbf{x} + \dot{\mathbf{p}}\mathbf{p}$  代表相速度。因此在  $t_i$  到  $t_f$  时刻之间, 沿着粒子运动的相轨迹可以分别定义能量的改变量  $\Delta e = H(t_f) - H(t_i)$ , 外界的输入功  $w = \int_{t_i}^{t_f} dt \lambda \frac{\partial U}{\partial \lambda}$ , 以及从媒介吸收的热量  $q = \int_{t_i}^{t_f} dt \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla H$ 。不难证明, 沿着相轨迹满足能量守恒方程  $\Delta e = w + q$ 。

在给定初态  $(x_i, p_i)$  和末态  $(x_f, p_f)$  时,  $w$  和  $q$  依赖于具体的轨迹, 因此由单条轨迹得到的  $w$  和  $q$  没有实际意义, 在随机热力学中, 有意义的是这些微观量的系综平均。能量改变量的均值、平均输入功和平均吸热可分别表示为

$$\Delta E = \langle \Delta e \rangle = \int d\Gamma (H\rho) \Big|_{t_i}^{t_f},$$

$$W = \langle w \rangle = \int_{t_i}^{t_f} dt \int d\Gamma \left( \rho \lambda \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right),$$

$$Q = \langle q \rangle = \int_{t_i}^{t_f} dt \int d\Gamma (\mathbf{J} \cdot \nabla H) = - \int_{t_i}^{t_f} dt \int d\Gamma \left[ \gamma \rho \left( p + \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \right].$$

不难证明, 在系综平均的层面, 能量守恒定律  $\Delta E = W + Q$  仍旧成立。

随机热力学中的熵被定义为轨迹熵  $-\ln \rho$  的系综平均<sup>[18, 19]</sup>, 即  $S = \langle -\ln \rho \rangle = - \int d\Gamma (\rho \ln \rho)$ 。利用 Kramers 方程, 可计算熵的增量为<sup>[20]</sup>

$$\Delta S = \int_{t_i}^{t_f} dt \int d\Gamma \left[ \gamma \frac{\partial \rho}{\partial p} \left( p + \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \right].$$

于是能量耗散可以表示为

$$R = T \Delta S - Q = \int_{t_i}^{t_f} dt \int d\Gamma \left[ \gamma \rho \left( p + \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)^2 \right],$$

它显然是非负的, 与热力学第二定律相容。

作为研究案例, 下面考虑时间依赖的谐振子势场  $U = \frac{1}{2} [\lambda(t)x]^2$ , 不难验证分布函数

$$\rho = \frac{\beta(t)\lambda(t)}{2\pi} \exp \left[ -\beta(t) \left( \frac{p^2}{2} + \frac{\lambda^2(t)x^2}{2} \right) \right]$$

是 Kramers 方程的特解, 只要  $\beta(t)\lambda^2(t) = \text{常量}$  和  $\frac{d\beta(t)}{dt} = 2\gamma\beta(t)[1 - T\beta(t)]$

同时得以满足<sup>[20]</sup>。这个特解使得动能和势能恰好满足“能量均分”定理的形式:  $\left\langle \frac{p^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{\lambda^2(t)x^2}{2} \right\rangle =$

$\frac{1}{2\beta(t)}$ , 因此, 可以将  $\frac{1}{\beta(t)}$  理解成系统的等效温度。另外, 根据这个特解, 可以将热力学量写成更简洁的形式, 例如:

$$\Delta E = 1/\beta(t_f) - 1/\beta(t_i),$$

$$Q = -\gamma \int_{t_i}^{t_f} dt [1/\beta(t) - T],$$

$$\Delta S = \frac{1}{2} \ln \frac{\beta(t_i)}{\beta(t_f)},$$

$$R = \gamma \int_{t_i}^{t_f} dt [1 - \beta(t)T]^2 / \beta(t).$$

需要指出的是, 在过阻尼情形, 可以忽略惯性效应, 随机热力学变得更简洁, 具体形式在此不再赘述, 有兴趣的读者可参阅文献[16]。

## 4 随机热机

热机是古典热力学的重要研究对象, 下面我们将在随机热力学和绝热捷径<sup>[21]</sup>的基础上, 通过控制谐振子势中的布朗粒子, 构造如图 1 所示的类卡诺循环<sup>[20]</sup>。绝热捷径指的是, 利用辅助哈密顿量使得系统在有限时间内沿着原哈密顿量的绝热子流形演化, 该问题的具体讨论超出本文范围, 读者可参阅文献[21]。

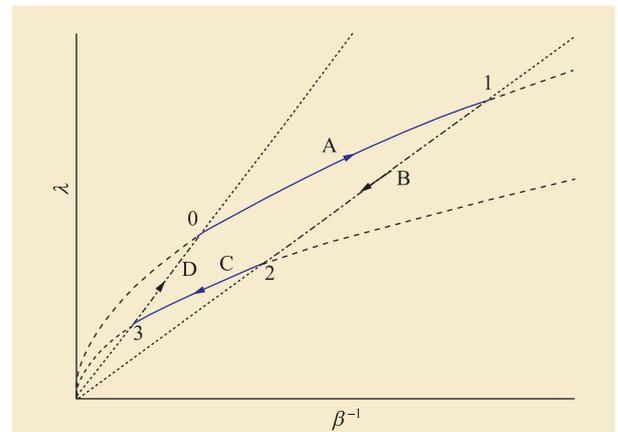


图 1 随机热机的类卡诺循环<sup>[20]</sup>。字母 A、B、C、D 分别代表 4 个过程。虚线和点线分别满足  $\beta(t)\lambda^2(t) = \text{常量}$  和  $\beta(t)\lambda(t) = \text{常量}$

### 4.1 “等温”膨胀

这里“等温”加引号表示布朗粒子与媒介接触，且媒介的温度为常数，记为  $T_h$ ，布朗粒子(系统)的等效温度不要求是常数。此过程对应于图1中连接0态和1态的实线。在时间段  $0 < t \leq t_1$ ，外部控制参数  $\lambda(t)$  从  $\lambda_0$  变为  $\lambda_1 > \lambda_0$ 。根据上一节的“能量均分”定理，这代表分布函数在动量空间展宽了，正是在这个意义上我们说该过程是一个膨胀过程。

根据上一节特解成立的前提条件，可以给出等效温度按  $1/\beta(t) = T_h(1 - c_h e^{-2\gamma t})$  规律变化，其中  $c_h > 0$  是待定积分常数。根据随机热力学，可以计算出此过程中系统(单个布朗粒子)从热库(媒介)中吸收热量为

$$Q_A = T_h c_h (1 - \tau_h) / 2,$$

其中  $\tau_h = e^{-2\gamma t_1}$  是对应于  $t_1$  的约化时间。

### 4.2 绝热压缩

此过程对应于图1中连接1态和2态的虚线。在时间段  $t_1 < t \leq t_2$ ，粒子与热库脱离，利用绝热捷径，外部控制参数  $\lambda(t)$  从  $\lambda_1$  变为  $\lambda_2 < \lambda_1$ 。需要注意的是，在此过程中，等效温度无法定义，但是在1态和2态仍旧可以定义等效温度。由于2态的动量分布比1态的动量分布更窄，在这个意义上我们说此过程是压缩过程。另外，由于与热库没有接触，系统演化符合哈密顿方程，因此无热交换也无熵产生。

### 4.3 “等温”压缩

与“等温”膨胀过程类似，这里布朗粒子与温度  $T_c (< T_h)$  为常数的媒介接触，布朗粒子的等效温度不要求是常数。此过程对应于图1中连接2态和3态的实线。在时间段  $t_2 < t \leq t_3$ ，外部控制参数  $\lambda(t)$  从  $\lambda_2$  变为  $\lambda_3 < \lambda_2$ 。根据上一节的“能量均分”定理，这代表分布函数在动量空间变窄

了，正是在这个意义上我们说该过程是一个压缩过程。

根据上一节特解成立的前提条件，可以给出等效温度按  $1/\beta(t) = T_c [1 + c_c e^{-2\gamma(t-t_2)}]$  规律变化，其中  $c_c > 0$  是待定积分常数。根据随机热力学，可以计算出此过程中系统(单个布朗粒子)从低温热库(媒介)中吸收热量为

$$Q_c = -T_c c_c (1 - \tau_c) / 2,$$

其中  $\tau_c = e^{-2\gamma(t_3-t_2)}$  是对应于  $t_3 - t_2$  的约化时间，上式中负号代表放热。

### 4.4 绝热膨胀

与绝热压缩过程相似，此过程对应于图1中连接3态和0态的虚线。在时间段  $t_3 < t \leq t_4$ ，粒子与热库脱离，利用绝热捷径，外部控制参数  $\lambda(t)$  从  $\lambda_3$  变为  $\lambda_0 > \lambda_3$ 。值得注意的是，在此过程中，等效温度无法定义，但是在4态和0态仍旧可以定义等效温度。由于0态的动量分布相对于4态的动量分布展宽了，在这个意义上我们说此过程是膨胀过程。由于粒子与热库没有接触，系统演化符合哈密顿方程，因此无热交换也无熵产生。

要构成一个封闭的循环过程，参数  $c_c$ 、 $c_h$ 、 $\tau_c$ 、 $\tau_h$  需要满足如下额外的约束方程：

$$(1 + c_c)(1 - c_h) = (1 + c_c \tau_c)(1 - c_h \tau_h) .$$

### 4.5 功率和效率

由能量守恒可知整个循环的输出功为

$$W_{out} = Q_A + Q_c = T_h c_h (1 - \tau_h) / 2 - T_c c_c (1 - \tau_c) / 2 .$$

因此输出功率和效率分别为

$$P_{out} = \frac{W_{out}}{t_4} = \frac{T_h c_h (1 - \tau_h) - T_c c_c (1 - \tau_c)}{2t_4}$$

和

$$\eta = \frac{W_{out}}{Q_A} = 1 - \frac{T_c c_c (1 - \tau_c)}{T_h c_h (1 - \tau_h)} .$$

非常有趣的是，考虑到构成循环的约束方程，将输出功率对参数  $c_c$  和  $c_h$  进行优化，最终可以得到随机热机最大功率对应的效率为

$$\eta_{\max P} = 1 - \sqrt{T_c/T_h} .$$

它恰好等于有限时间热力学中著名的Curzon—Ahlborn热机<sup>[22]</sup>最大功率对应的效率，尽管上述随机热机与Curzon—Ahlborn热机看起来非常不同：Curzon—Ahlborn热机在“等温”过程中，工质的等效温度被假定为常量；而上述随机热机在“等温”过程中，工质(单个粒子)的等效温度是随时间改变的。

## 5 总结

本文从古典热力学出发，引出小系统具有典型的非平衡和大涨落特征，因而可以对热力学第二定律进行更精细地刻画。本文着重介绍了小系统的非平衡统计力学(包括涨落定理和Jarzynski等式)以及小系统的随机热力学。作为研究案例，我们利用时间依赖的谐振子势场控制单个粒子来构造随机热机的类卡诺循环，并发现该热机最大功率对应的效率等于

$$\eta_{\max P} = 1 - \sqrt{T_c/T_h} .$$

## 参考文献

- [1] 赵凯华, 罗蔚茵. 热学. 高等教育出版社, 2005
- [2] 吴大猷. 热力学、气体运动论及统计力学. 科学出版社, 2010
- [3] Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. New York: John Wiley & Sons, 1955
- [4] Gibbs J W. Elementary Principles in Statistical Mechanics, Developed with Especial Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics. New York: Charles Scribner's Sons, 1902
- [5] Maxwell J C. Nature, 1878, 17: 278
- [6] Evans D J, Cohen E D G, Morris G P. Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 2401
- [7] Evans D J, Searles D J. Adv. Phys., 2001, 51: 1529
- [8] Wang G M, Sevick E M, Mittag E *et al.* Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 050601
- [9] Bochkov G N, Kuzovlev Y E. Sov. Phys. JETP, 1977, 45: 125
- [10] Bochkov G N, Kuzovlev Y E, Troitskii V S. Sov. Phys. Dokl., 1984, 29: 458
- [11] Jarzynski C. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2690
- [12] Jarzynski C. Phys. Rev. E, 1997, 56: 5018
- [13] Liphardt J, Dumont S, Smith S B *et al.* Science, 2002, 296: 1832
- [14] Crooks G E. Phys. Rev. E, 1999, 60: 2721
- [15] Collin D, Ritort F, Jarzynski C *et al.* Nature, 2005, 437: 231
- [16] Sekimoto K. Stochastic Energetics. Berlin: Springer, 2010
- [17] Seifert U. Rep. Prog. Phys., 2012, 75: 126001
- [18] Qian H, Qian M, Tang X. J. Stat. Phys., 2002, 107: 1129
- [19] Seifert U. Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 040602
- [20] Tu Z C. Phys. Rev. E, 2014, 89: 052148
- [21] Deffner S, Jarzynski C, del Campo A. Phys. Rev. X, 2014, 4: 021013
- [22] Curzon F L, Ahlborn B. Am. J. Phys., 1975, 43: 22

## Cryostats for Low Temperature Physics



**ARS Manufactured  
Closed Cycle  
3 K — 800 K**



**Top Loading  
Fast Sample  
Change**



**Micro Raman  
Ultra Low Vibration  
3 - 5 nm**



**Cryogenic  
Probe Station  
Helium Free**

## Advanced Research Systems

Tel: +1 610 967 2120  
Fax: +1 610 967 2395  
www.arscryo.com ars@arscryo.com