

等温捷径的理论和实验

李 耿¹ 涂展春²

(1. 中国工程物理研究院研究生院 100193; 2. 北京师范大学物理系 100875)

温度是热力学中核心的物理量,也是我们日常生活中最常接触的物理量之一。简单来说,温度是我们对物体冷热程度的度量^①。如果我们进一步追溯温度的定义和测量过程,就会接触到另一个我们熟知的重要概念——热平衡。考虑一个如图1(a)所示的带有活塞的气缸,气缸内部封闭一定量的理想气体。我们假设气缸具有导热性,理想气体可以通过气缸与外界环境交换热量。如果气缸内的气体分布均匀,并且整体与外界环境热交换为零的话,那么我们就可以认为气缸内的气体与外界环境处于热平衡状态。热平衡的概念为我们测量物体的温度提供了理论基础。当两个接触的物体达到热平衡后,相互之间的热量交换为零,可以认为这两个物体冷热程度相同,温度相等,也就是说理想气体和外界环境温度相同。在上面的讨论中,我们假设了气缸上的活塞处于静止状态。下面我们考虑以一定的速率推动活塞向左移动,压缩缸内气体。在有限的压缩速率下,气缸中的气体分布将不再均匀,气体和外界环境也将发生热量传递,气体不再

处于热平衡状态。但是,如果我们以非常缓慢的速率推动活塞压缩气体;这个过程足够的缓慢以至于气体可以有充足的时间适应活塞位置的变化。在这种情况下,气体将时刻与外界环境保持热平衡状态。我们把这样的一个非常缓慢变化的过程称为准静态过程,对应的移动活塞的方案称作准静态控制方案。在准静态过程中,气体与外界环境保持热平衡,热量交换仍然为零,气体的温度始终保持不变。我们把这样一个物体状态发生变化,但物体与外界环境处于热平衡且温度保持恒定的过程称作等温过程。在这个过程中理想气体的体积(V)随压强(P)的变化服从著名的波义耳定律^①。如图1(b)所示,我们把这样一条系统温度保持不变的状态曲线称作等温线。

等温过程在经典热力学中具有至关重要的地位,是帮助我们理解热力学第二定律的重要工具。热力学第二定律的一个重要推论是功-自由能不等式关系: $W \geq \Delta F$ 。我们仍然以图1(a)中的理想气体为例。如果我们通过有限速率推动活塞,气缸中的

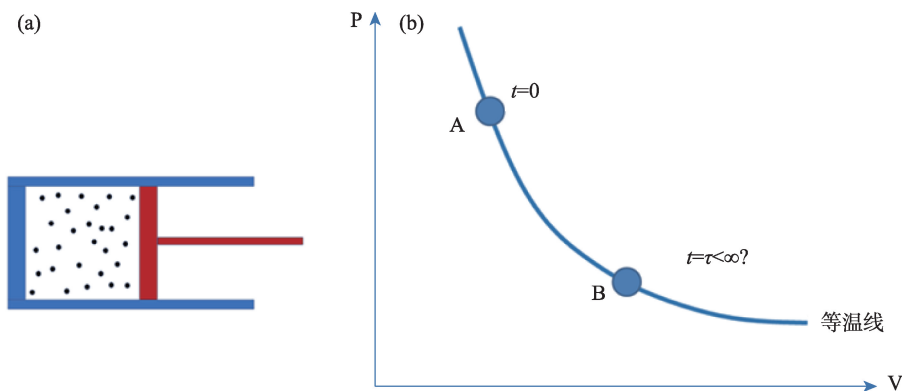


图1 (a)带有活塞的气缸内封闭一定量的理想气体;(b)压强(P)—体积(V)曲线。A和B代表处于等温线上的两个平衡态。我们的目的是寻找一个有限速率的控制方案,能够在有限时间内将系统从一个平衡态A转换到另一个等温平衡态B。驱动过程中外界热源温度不发生改变

气体将处于非平衡状态。此时我们推动活塞所做的功 W 将总是大于气体初末状态的自由能差 ΔF 。当且仅当我们通过准静态方案推动活塞,也就是气体经历等温过程时,活塞所做的功 W 才会等于气体初末状态的自由能差 ΔF 。功-自由能不等式关系 $W \geq \Delta F$ 是热力学第二定律在非平衡驱动过程的直观体现;等温过程则为我讨论做功的下界 $W = \Delta F$ 提供了理论上可行的方案。值得注意的是,计算系统在驱动过程的自由能差 ΔF 是物理、生物乃至化学领域中十分重要的问题。在等温过程成立的功-自由能等式 $W = \Delta F$ 被普遍认为是一种能够精确计算自由能差 ΔF 的可行方案。

从上面的讨论可以看出,等温过程在热力学理论和实际应用中都扮演着至关重要的角色。然而要实现等温过程需要无限长的驱动时间(准静态方案)。这限制了等温过程在实际热力学过程中的广泛应用。如图1(b)所示,一个非常自然而又与应用紧密相关的问题是:我们是否可以构造一种方案,能够加速实现等温过程,在有限时间内将系统从一个平衡态转换到另一个等温平衡态?

为了达到加速等温过程的目的,实现等温平衡态之间的有限速率转换,本文作者和合作者共同提出了等温捷径的概念和构造方案^②。我们将等温捷径和最近新兴发展起来的随机热力学领域相结合,具体讨论了等温捷径在小系统中的实施方案。我们还着重分析了等温捷径方案控制下小系统做功的统计性质,并给出了三个描述系统热力学量统计性质的严格等式关系——涨落关系式^②。等温捷径的概念一经提出就引起国际同行的关注。田溶根和黎璧贤等人通过操控布朗粒子的运动,在实验上成功验证了等温捷径方案及其相关理论预言^{③④}。等温捷径的思想还被推广应用到有限时间热机的优化^{⑤⑥}和生物演化过程的控制^⑦。接下来我们将详细介绍等温捷径理论框架及其实验验证结果。

1. 等温捷径理论框架

传统的等温过程需要通过准静态方案无限缓

慢的改变系统的状态。那么要想实现加速等温过程的目的,我们就需要改变原来的准静态方案,将它替换为有限速率的控制方案。不同于图1所示的用活塞改变气体的状态,等温捷径方案需要从更细致的角度控制系统的状态。如图2所示,我们考虑系统可以通过哈密顿量 $H_0(t)$ 来描述;系统周围被一个温度为 T 的恒温热源包裹。如果我们对系统不做额外的干涉,仅以有限速率改变系统的哈密顿量 $H_0(t)$,那么系统将逐渐偏离平衡态,并最终到达一个非平衡态,如图2所示。系统此时的状态可以通过系统中粒子的统计分布函数 $\rho(t)$ 来描述。如果系统处于平衡态,那么系统的分布函数就是我们熟知的玻尔兹曼分布: $\rho_{ieq}(t) \propto e^{-\beta H_0(t)}$, 其中 $\beta = 1/(k_B T)$, k_B 表示玻尔兹曼常数。在有限速率的驱动下,系统将经历非平衡过程;此时系统的分布函数将偏离对应的瞬时平衡态分布 $\rho_{ieq}(t)$, 我们用 $\rho_{neq}(t)$ 来表示系统的非平衡状态。

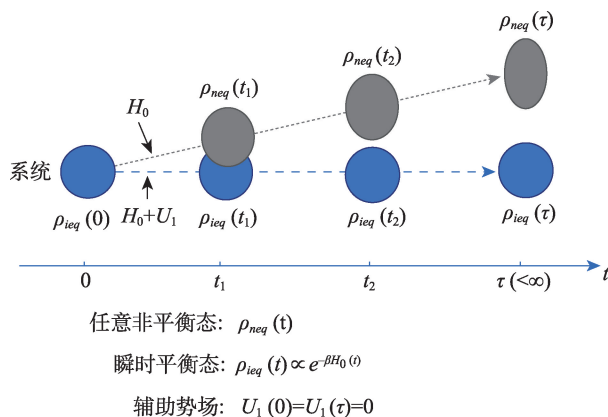


图2 等温捷径示意图

等温捷径的基本想法是在系统原始驱动的基础上引入辅助控制,将原系统拓展为新的系统。具体实施过程主要可以分成以下两个步骤:

(1) 首先我们在原系统哈密顿量 $H_0(t)$ 的基础上,引入辅助势场 $U_1(t)$,将原系统拓展为新的系统 $H_0(t) + U_1(t)$ 。引入辅助势场 $U_1(t)$ 目的是将扩展系统的分布函数 $\rho(t)$ “按”在原系统哈密顿量 $H_0(t)$ 对应的瞬时平衡分布上: $\rho(t) = \rho_{ieq}(t)$ 。需要说明的是

这里的 $\rho_{\text{eq}}(t)$ 仍然是原系统哈密顿量 $H_0(t)$ 对应的平衡态分布。作为对比,单独由 $H_0(t)$ 控制的原系统只有在准静态控制方案下才能保证系统分布函数始终处于 $H_0(t)$ 对应的瞬时平衡分布上。

(2) 在起始和末了时刻将辅助势场 $U_1(t)$ 撤除: $U_1(0) = U_1(\tau) = 0$ 。这样可以使得扩展系统的哈密顿量 $H_0(t) + U_1(t)$ 在驱动过程的开始和结束时刻恰好回到原系统的哈密顿量 $H_0(t)$ 。因为第一步的辅助控制令系统的分布函数始终处于瞬时平衡分布,所以在驱动过程的初始和末了时刻,系统分布函数恰好就是系统此时的哈密顿量对应的平衡态分布,系统处于真实的平衡状态。

如图2所示,通过以上两个步骤的操作,我们可以实现驱动系统从一个平衡态出发,在有限时间内沿着“等温线”演化,最终到达另外一个等温平衡态。我们把这套理论框架就称作等温捷径(Shortcuts to Isothermality)^②。

2. 基于等温捷径方案的非平衡做功关系式

在传统的等温过程中,由于系统与外界恒温热源始终保持热平衡,外界对系统做功的平均值 W 和驱动过程的自由能差 ΔF 之间存在着严格的等式关系: $W = \Delta F$ 。由于形式简单并且收敛较快,功-自由能等式在自由能计算问题中有着实际的应用。然而,准静态控制方案需要花费很高的时间成本。这个因素使得功-自由能等式的应用价值大打折扣。为了提高有限时间内估算自由能的能力,Jarzynski在1997年导出了下面著名的等式关系^⑧:

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

其中 $\langle \dots \rangle$ 表示对系统轨道的系综平均。这个等式将驱动过程的自由能差 ΔF 和外界在单个轨道上对系统做的轨道功 w 联系起来。其中轨道功的系综平均 $\langle w \rangle$ 就对应于上面提到的平均功 W 。利用 Jarzynski 等式和 Jessen 不等式不难证明 $\langle w \rangle \geq \Delta F$,

这与热力学第二定律是相容的。因此, Jarzynski 等式可以看作是对热力学第二定律更精细的刻画。这里我们仅对 Jarzynski 等式做了简单的介绍,这个等式的实际意义远不止于此。对此感兴趣的读者可以参考文献^⑧。Jarzynski 本人因为此项成就获得了昂萨格奖,并当选为美国科学院院士。Jarzynski 等式在自由能计算方面曾被寄予很高的期待。然而随后的研究发现,基于 Jarzynski 等式的估算自由能的方案虽然时间成本有所降低,但是精度也降低了不少^⑨。有限时间内精确估算自由能仍然是计算物理领域的难题之一。

比较等温过程和等温捷径驱动的过程,我们可以发现两者之间存在诸多对应。等温过程通过准静态的控制方案驱动系统沿着等温线演化。等温捷径则是在有限时间内加速实现了等温过程;在辅助势场 $U_1(t)$ 的帮助下,等温捷径可以将原系统按在“等温线”上演化。在这两种驱动方案中,系统的分布函数始终保持在与 $H_0(t)$ 对应的瞬时平衡分布上。面对以上这些相似之处,我们不禁要问:在等温捷径中是否存在与等温过程类似的功-自由能等式呢?如果存在类似的等式关系,将会为我们计算自由能提供新的思路。

分析等温捷径控制方案可以发现,外界对系统做的功可以分成两个部分:

$$W = W_0 + W_1$$

其中 W_0 代表外界通过哈密顿量 $H_0(t)$ 对系统做功的平均值, W_1 代表外界通过辅助势场 $U_1(t)$ 对系统做功的平均值。我们通过分析等温捷径过程中的轨道功的统计性质可以证明这两部分做功分别满足下列涨落关系式^②:

$$W_0 = \Delta F$$

和

$$W_1 \propto \frac{1}{\tau}$$

前者表明,等温捷径方案中与 $H_0(t)$ 对应的平均功 W_0 等于驱动过程的自由能差 ΔF ;后者表明,与 $U_1(t)$ 对应的平均功 W_1 与驱动过程的总时间 τ 存

在反比关系。由于平均功 W_0 与系统原始哈密顿量 $H_0(t)$ 直接相关,我们把这部分功称作内禀功。图3中的漫画可以帮助我们更好的理解内禀功-自由能等式。热力学第二定律告诉我们,在有限时间的驱动过程中,外界对系统做功的平均值要大于系统的自由能变化 $W \geq \Delta F$ 。但是,如果有一个超人搞了一个恶作剧;他在实验人员不知情的情况下,依据等温捷径方案对实验系统添加一个辅助势场 $U_1(t)$ 。由于等温捷径在有限时间内加速实现了等温过程,实验者会依据实验结果得出违反热力学第二定律的实验结论——有限时间做的平均功等于自由能的变化: $W = \Delta F$ 。实际上,这个实验者只计算了与原始哈密顿量 $H_0(t)$ 相关的内禀功 W_0 ,而不是计算驱动过程的总功 W 。通过以上分析可以发现,内禀功-自由能等式并没有违反热力学第二定律,内禀功 W_0 实际上只是计算了外界做的总功 W 的一部分。

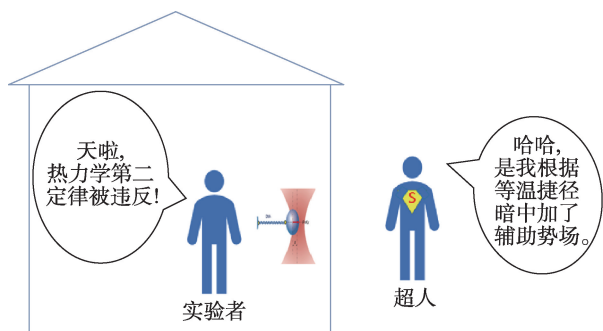


图3 内禀功-自由能等式

内禀功-自由能等式为我们估算自由能变化提供了新的方案。为了具体考察这个等式在估算自由能方面的表现,我们数值模拟了布朗粒子在受拖拽谐振子势场中的运动。模拟结果如图4所示:我们将内禀功-自由能等式估算自由能的结果与平均功和 Jarzynski 等式的估算结果进行了比较。可以发现,内禀功-自由能等式在不同的驱动时间范围内都能给出精确的估算结果。特别是在驱动时间较短的时候,内禀功估算自由能的表现远优于平均功和 Jarzynski 等式。因而,内禀功-自由能等式有望为我们精确高效地估算自由能提供新的方案。

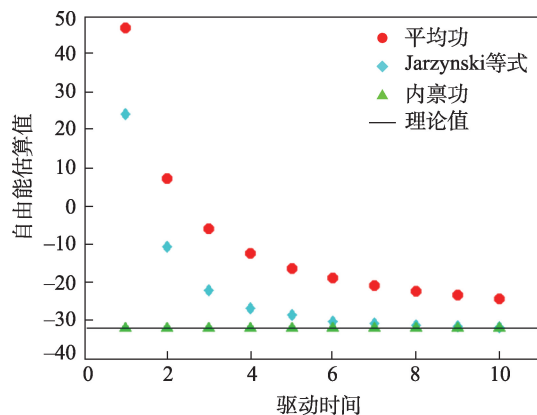


图4 自由能估算(图片源自参考文献②)

3. 等温捷径的实验验证

近年来,随着光镊、磁镊等技术的发展,人们得以精确的操控纳米尺寸小系统。同宏观尺寸的系统相比,纳米尺寸的小系统包含的分子数远小于阿伏伽德罗常数。这导致小系统对周围环境的涨落效应非常敏感,很容易被驱动远离平衡态。布朗粒子的不规则运动轨迹就是纳米尺寸小系统受到涨落效应影响的最直观体现。最近,田溶根及黎璧贤等人通过光镊拖拽布朗粒子运动,在实验上验证了等温捷径方案^③。

在具体的实验过程中,他们分别执行了两种不同的驱动方案,并进行了对比。第一种是未加干预的驱动方案,即布朗粒子受到原始势场 $U_0(t)$ 的驱动,从初始平衡态出发,逐渐远离平衡态;驱动过程结束后,处于非平衡态的布朗粒子会通过弛豫过程最终到达另一个等温平衡态。第二种方案是等温捷径方案,布朗粒子受到原始势场和辅助势场的叠加作用: $U_0(t) + U_1(t)$;此时,布朗粒子从平衡态出发,沿着“等温线”演化,系统分布函数始终保持在瞬时平衡分布上;驱动方案结束时,辅助势场 $U_1(t)$ 消失,布朗粒子在有限时间内到达另一个等温平衡态。

图5展示了实验的结果。其中图5(a)比较了等温捷径驱动过程的任一个中间时刻,布朗粒子分布函数和对应的瞬时平衡分布。可以看出实验测量的分布函数与理论给出的瞬时平衡分布吻合的非

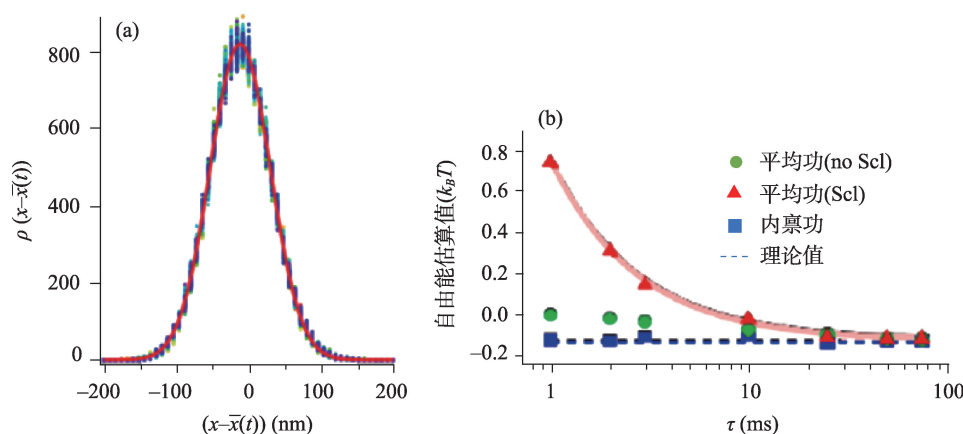


图5 实验结果(图片源自参考文献③)

常好。这验证了系统在等温捷径方案中是沿着“等温线”演化的,分布函数始终保持在瞬时平衡分布上。图5(b)检验了基于等温捷径理论得出的两个涨落关系式。其中圆点表示的是未加干涉的驱动过程的平均功;三角形表示的是等温捷径驱动过程的平均功;正方形表示等温捷径驱动过程的内禀功。通过比较可以发现,在不同的驱动时间内,内禀功都可以给出精确的自由能估算结果。此外,图中的实线是根据我们理论上给出的涨落关系 $W_1 \propto 1/\tau$ 画出的拟合曲线。可以发现我们理论上预言的曲线和实验吻合的非常好。这一系列的实验结果验证了等温捷径方案及其预言的做功关系式。

4. 展望

随着纳米尺寸操控技术的不断进步,人们对于研究布朗粒子构成的循环热机模型产生了浓厚的兴趣。布朗热机可以作为探究分子马达和微型机器人的简化模型。目前,讨论在有限时间内优化布朗热机的功率和效率是国际上的热点问题^⑩。等温捷径方案已经在实验上被证实是切实可行的。接下来,我们将进一步探究如何将等温捷径方案应用于布朗热机的构造。鉴于等温捷径方案在数值模拟和实验中的高效表现,我们相信基于等温捷径方案构造的布朗热机会极大提高现有热机模型在功率和效率方面的上限。

参考文献

- ① 赵凯华, 罗蔚茵, 热学, 高等教育出版社, 2005
- ② G. Li, H. T. Quan, and Z. C. Tu, Shortcuts to isothermality and non-equilibrium work relations, *Physical Review E* 96, 012144 (2017)
- ③ J. A. C. Albay, S. R. Wulaningrum, C. Kwon, P. Y. Lai, and Y. Jun, Thermodynamic cost of a shortcuts-to-isothermal transport of a Brownian particle, *Physical Review Research* 1, 033122 (2019)
- ④ J. A. C. Albay, P. Y. Lai, and Y. Jun, Realization of finite-rate isothermal compression and expansion using optical feedback trap, *Applied Physics Letters* 116, 103706 (2020)
- ⑤ K. Nakamura, J. Matrasulov, and Y. Izumida, Fast-forward approach to stochastic heat engine, *Physical Review E* 102, 012129 (2020)
- ⑥ C. A. Plata, D. Guéry-Odelin, E. Trizac, and A. Prados, Building an irreversible Carnot-like heat engine with an overdamped harmonic oscillator, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* (2020) 093207
- ⑦ S. Iram, E. Dolson, J. Chiel, J. Pelesko, N. Krishnan, Ö. Güngör, B. Kuznets-Speck, S. Deffner, E. Ilker, J. G. Scott, and M. Hinczewski, Controlling the speed and trajectory of evolution with counterdiabatic driving, *Nature Physics* (2020). <https://doi.org/10.1038/s41567-020-0989-3>
- ⑧ C. Jarzynski, Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences, *Physical Review Letters* 78, 02690 (1997)
- ⑨ C. Jarzynski, Rare events and the convergence of exponentially averaged work values, *Physical Review E* 73, 046105 (2006)
- ⑩ 涂展春, 小系统的非平衡统计力学和随机热力学, 物理 43 卷 7 期 (2014)