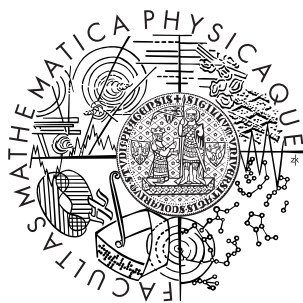


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Artem Ryabov

Energetika molekulárních motorů

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Petr Chvosta, CSc.
Studijní program: obecná fyzika.

2008

Rád bych poděkoval vedoucímu mé práce Doc. RNDr. Petru Chvostovi, CSc. za jeho podporu, neocenitelné rady a pomoc při zpracování této práce.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 29. května 2008

Artem Ryabov

Obsah

1	Úvod	5
2	Nerovnovážná dynamika dvouhadinového systému	7
2.1	Řídicí rovnice, základní vlastnosti	7
2.2	Řešení řídicí rovnice	9
2.3	Řešení pro lineární protokol	11
3	Dvoudobý tepelný motor	13
3.1	Popis motoru	13
3.2	Reprezentace odezvy v p - E diagramu	17
4	Termodynamická analýza	24
4.1	Zavedení termodynamických veličin	24
4.2	Práce	25
4.3	Výkon	27
4.4	Účinnost	27
4.5	Entropie	30
5	Závěr	34
	Literatura	35

Název práce: Energetika molekulárních motorů
Autor: Artem Ryabov
Katedra: Katedra makromolekulární fyziky
Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Petr Chvosta, CSc.
e-mail vedoucího: chvosta@kmf.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt: V práci je uvažován model dvoudobého tepelného motoru založený na manipulaci dvouhladinovým systémem. Dynamika pravděpodobnosti obsazení energetických hladin je řízená Pauliho řídicí rovnicí. Periodickým vnějším působením je dvouhladinový systém uveden do stabilního periodického režimu - tzv. limitní cyklus. Limitní cyklus (pracovní cyklus našeho motoru) je složen ze dvou *inherentně nerovnovážných* izotermických větví. V průběhu jednotlivých větví předpokládáme lineární změny energií obou hladin v čase. Předkládáme analytické vztahy popisující dynamiku motoru a diskutujeme jeho termodynamické charakteristiky jako funkce kontrolních parametrů. Těmi jsou: teploty kontaktních rezervoárů, maxima a minima dosahovaných energií hladin během cyklu, perioda cyklu, alokace periody mezi jednotlivé větve.

Klíčová slova: Dvouhladinový systém, nerovnovážný cyklus, molekulární motor.

Title: Energetics of Molecular Motors
Author: Artem Ryabov
Department: Department of Macromolecular Physics
Supervisor: Doc. RNDr. Petr Chvosta, CSc.
Supervisor's e-mail address: chvosta@kmf.troja.mff.cuni.cz

Abstract: We propose a model of two-stroke heat engine whose operation is based on manipulation with two-level system. The cycle of operation consists of two *inherently irreversible* isothermal branches. Within the branches we suppose linear changes of the both levels energies. Dynamics of the state occupation is governed by the Pauli master equation. Asymptotically the system is shown to settle down to a stable periodic regime – the limit cycle. In the work we treat analytically dynamics of the motor and we discuss thermodynamic properties of limit cycle (the work per period, the average power output, the efficiency, the entropy, the entropy production) depending up control parameters (the temperatures of the both contact reservoirs, the period of the cycle, the allocation of the cycle-period between the two branches).

Keywords: Two level system, heat engine, molecular motor, nonequilibrium time thermodynamics.

1 Úvod

Ve fyzice se často setkáváme se situací, kdy potřebujeme teoreticky popsat systém, který se v daném okamžiku s určitou pravděpodobností může nacházet v jednom ze dvou možných stavů. Velká abstraktnost takového problému a jeho relativní matematická jednoduchost při konkrétním řešení přispěly k četnému výskytu podobného teoretického modelu – *dvouhladinového systému* – v mnoha různých odvětvích fyziky [1]. V naší práci se zaměříme na zkoumání vlastnosti dvouhladinového systému na tzv. *mezoskopické* úrovni.

Jako inspirace pro tuto práci posloužil teoretický popis pokusů, v nichž se s použitím moderních metod mechanicky manipulovalo s jednotlivými makromolekulami (single molecule pulling experiments). Typickým příkladem takového pokusu je natahování makromolekuly RNA. Během pokusu se měří síla, kterou makromolekula působí proti natahování na úchyty její konců. Experiment se zpravidla skládá ze dvou fází. Během první z nich je zvětšována relativní vzdálenost konců makromolekuly. Závislosti naměřené síly na relativní vzdálenosti konců ukazují, že v určitém okamžiku dochází ke skokovému zvětšení relativní vzdálenosti konců a poklesu síly. Tento jev se interpretuje jako přechod makromolekuly z tzv. sbaleného stavu (folding) do stavu rozbaleného (unfolding). V druhé fázi experimentu jsou konce rozbalené makromolekuly přibližovány k sobě. Pozoruje se zpětné sbalení makromolekuly. Díky tepelnému pohybu molekul okolního prostředí jsou pozorované přeskoky náhodné. Představíme-li si první fázi experimentu jako energetické zvýhodňování jinak nevýhodného rozbaleného stavu, druhou fázi jako návrat energii obou stavů na původní hodnoty, můžeme celý pokus modelovat pomocí dvouhladinového systému. Pravděpodobnosti nalezení systému v jednom ze dvou stavů budou záviset na okamžitým rozdílu energii jednotlivých stavů, který se během experimentu mění. Dále se touto problematikou zabývat nebudeme. Pro přesné informace o výsledcích takových experimentů, konkrétním provedení a teoretickém popisu odkazujeme čtenáře na přehledné články [2, 3, 4].

V naší práci, stejně jako ve výše zmíněném případě, budeme uvažovat dvoustavový systém, který je v neustálém kontaktu s tepelným rezervoárem. Jak bývá častým zvykem, budeme místo výrazu *energetický stav* používat výraz *energetická hladina*. Nalézá-li se systém ve stavu termodynamické rovnováhy s tepelným rezervoárem, jsou pravděpodobnosti obsazení jednotlivých energetických hladin počítány pomocí metod rovnovážné statistické fyziky [5]. Jakkoliv je i tento případ z termodynamického hlediska zajímavý, zaměříme se na jiný problém. Na problém, k jehož řešení jsou metody rovnovážné teorie nepoužitelné. Náš systém bude vystaven neustále se měnícímu vnějšímu působení. To zabrání vzniku termodynamické rovnováhy mezi systémem a rezervoárem. O vnějším působení budeme předpokládat následující: a) jediným bezprostředním důsledkem vnějšího působení na vlastnosti systému je časová změna energií obou energetických hladin, b)

vnější působení je plně řízeno experimentátorem. Tyto předpoklady nám umožňují předepsat přesný průběh změn energií obou hladin během experimentu – tzv. *experimentální protokol*. Odezvou systému na změny energií hladin budou změny pravděpodobnosti obsazení hladin. Abychom tuto odezvu vypočítali uděláme další předpoklad, a to že dynamika systému je markovovská. V takovém případě, jak je ukázáno v [6], je evoluční rovnici pro pravděpodobnosti obsazení energetických hladin tzv. *řídící rovnice*. Řešením řídicí rovnice získáme přesnou odezvu systému na předepsaný protokol.

Pozoruhodnou vlastností našeho modelu je časově asymptotický průběh odezvy. V práci předepíšeme periodický experimentální protokol skládající se ze dvou lineárních větví, tzn. energie obou hladin budeme měnit lineárně v čase. Během první větve budeme zvětšovat konstantní rychlostí rozdíl energií hladin, během druhé větve se obecně jinou ale opět konstantní rychlostí vrátíme na původní hodnotu rozdílu energií. Zmíněnou pozoruhodnou vlastností je fakt, že po dost dlouhé době periodického působení přejde systém do režimu, ve kterém odezva systému bude periodická. Takovému režimu budeme říkat *limitní cyklus*. Právě limitní cyklus bude pracovním cyklem našeho motoru. Pracovní cyklus tedy sestává ze dvou nerovnovážných izotermických větví. V souladu s druhou větou termodynamickou takový stroj bez dalších předpokladů není schopen konat práci na okolí. Proto zavádíme možnost různých teplot kontaktních rezervoárů v průběhu jednotlivých větví. O jednotlivých větvích budeme stále předpokládat, že jsou izotermické, ale na začátku každé z nich skokem změním teplotu kontaktního rezervoáru. Tento fakt vnáší do modelu další nerovnovážný prvek a znemožňuje jakékoliv úvahy o rovnovážném provedení cyklu – *neexistuje žádná limita rovnovážného provedení pracovního cyklu*.

Opomineme-li Úvod a Závěr, je práce tématicky rozdělena do tří na sebe navazujících kapitol. V KAP. 2 se zabýváme dynamikou dvouhladinového systému. Dynamikou zde rozumíme odezvu systému na změny energií energetických hladin. Hlavním výsledkem této kapitoly je explicitní výraz pro evoluční operátor pro pravděpodobnosti obsazení energetických hladin. Evoluční operátor je nejprve nalezen pro obecný protokol – výraz (17), následně upraven pro protokol lineární – výraz (19). V KAP. 3 je ze dvou lineárních izotermických větví zkonstruován periodický protokol. Systém je uveden do režimu limitního cyklu. Matematická část této kapitoly se zabývá nalezením *stacionárních počátečních podmínek*. Jsou to pravděpodobnosti obsazení energetických hladin na začátku (a tedy také na konci) každé periody limitního cyklu. Dále jsou v této kapitole diskutovány typické realizace limitního cyklu: 1) cyklus v jehož průběhu my konáme práci na systém, 2) cyklus, v jehož průběhu koná systém práci na okolí, 3) kvazistatická limita pro limitní cyklus. Čtvrtou realizaci je názorný přechod mezi případy 1) a 2). V KAP. 4 zavádíme termodynamické veličiny charakterizující limitní cyklus. Definicí těchto veličin a diskusí chování každé z nich je věnována samostatná

podkapitola této kapitoly.

2 Nerovnovážná dynamika dvouhladinového systému

2.1 Řídící rovnice, základní vlastnosti

Řídící rovnice¹ (*master equation*) je ústřední evoluční rovnicí našeho modelu. V této podkapitole uvedeme její základní vlastnosti a vysvětlíme významy veličin, které v ní vystupují. S použitím maticového formalismu můžeme řídící rovnici zapsat ve tvaru

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} p_1(t, t') \\ p_2(t, t') \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \lambda_1(t) & -\lambda_2(t) \\ -\lambda_1(t) & \lambda_2(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1(t, t') \\ p_2(t, t') \end{pmatrix} . \quad (1)$$

Z čistě matematického hlediska se jedná o soustavu dvou obyčejných lineárních diferenciálních rovnic s časově proměnnými koeficienty. Systém (1) musí být doplněn o počáteční podmínku. Tou je předpokládané obsazení jednotlivých v jistém libovolném, ale pevném čase t' . Speciálně nechť tedy $p_1(t', t')$ a $p_2(t', t')$ mají hodnoty

$$\pi_1 \equiv p_1(t', t') , \quad \pi_2 \equiv p_2(t', t') . \quad (2)$$

Všimněme si, že díky speciálnímu tvaru matice koeficientů – součet elementů ve sloupci je roven nule – je normování normování pravděpodobností invariantní vůči časové evoluci. Jinými slovy, jestliže $\pi_1 + \pi_2 = 1$, pak nutně

$$p_1(t, t') + p_2(t, t') = 1 \quad (3)$$

v každém čase t .

Časově závislé koeficienty $\lambda_1(t), \lambda_2(t)$ udávají okamžité rychlosti „přelévání“ pravděpodobnosti z jedné energetické hladiny na druhou. Budeme jim říkat *rychlosti přeskoků*. V celé práci volíme specificky:

$$\lambda_1(t) = \nu \frac{1}{1 + e^{-\beta[E_1(t) - E_2(t)]}} , \quad (4)$$

$$\lambda_2(t) = \nu \frac{e^{-\beta[E_1(t) - E_2(t)]}}{1 + e^{-\beta[E_1(t) - E_2(t)]}} . \quad (5)$$

Zájemce o hlubší porozumění teorii rychlosti přeskoků (angl. rate theory) odkazujeme na [7, 8].

Jak vidíme z ROV. (4) a ROV. (5), v rychlostech přeskoků je obsažen celý fyzikální popis modelovaného systému. Speciálně zdůrazňujeme tyto jejich elementární vlastnosti:

¹V literatuře se vykytují různé názvy této rovnice např. *Pauliho řídící rovnice*, *Pauliho mistrovská rovnice*, *mistrovská rovnice*.

1. Rychlosti přeskoků závisí na okamžité teplotě $T = 1/k_B\beta$ rezervoáru s nímž je systém v kontaktu (k_B je Boltzmannova konstanta).
2. Rychlosti přeskoků závisí na okamžité hodnotě rozdílu energie první hladiny minus energie druhé hladiny v čase t : $E_1(t) - E_2(t)$.
3. Rychlosti přeskoků závisí na parametru ν . Tento parametr má rozměr s^{-1} , interpretujeme ho jako převrácenou hodnotu relaxační doby systému.

Při teoretickém popisu odezvy systému má kardinální význam tzv. *podmínku detailní rovnováhy*

$$\frac{\lambda_1(t)}{\lambda_2(t)} = e^{\beta[E_1(t) - E_2(t)]} . \quad (6)$$

Fyzikální význam této důležité relace spočívá v tom, že přeskoky z hladiny s větší okamžitou energií na hladinu s menší okamžitou energií jsou preferovány oproti přeskokům opačným směrem. Preference je tím výraznější, čím větší je okamžitý rozdíl energií hladin a čím menší je absolutní teplota rezervoáru. Zároveň nám ROV. (6) zaručí, že v případě znehybnění² hladin v čase t^* na určitých hodnotách energie $E_1(t^*) = E_1$, $E_2(t^*) = E_2$ dojde v průběhu následné autonomní relaxace k ustanovení Boltzmannova rovnovážného rozdělení pravděpodobnosti obsazení obou hladin. Jinak řečeno po znehybnění hladin bude následná evoluce směřovat k hodnotám

$$p_1^{\text{eq}} \equiv \lim_{t \rightarrow +\infty} p_1(t, t^*) = \frac{e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_1} + e^{\beta E_2}} , \quad (7)$$

$$p_2^{\text{eq}} \equiv \lim_{t \rightarrow +\infty} p_2(t, t^*) = \frac{e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{\beta E_2}} . \quad (8)$$

Avšak, jak již bylo řečeno v úvodu, popsaná situace v našem modelu nikdy nenastane. Uvažujeme totiž neustálý pohyb energetických hladin, tj. systém je vystaven neustále se měnícímu vnějšímu působení.

Z hlediska teorie stochastických procesů [6] spadá náš proces do třídy nehomogenních Markovových procesů s diskrétním prostorem stavů a se spojitým časem. Řešením ROV. (1) s počáteční podmínkou (2) budou nezáporné spojité funkce definované pro $t \geq t'$ s oborem hodnot z intervalu $\langle 0, 1 \rangle$, splňující podmínku normování (3). V následující podkapitole uvedeme konkrétní tvar řešení ROV. (1), odvodíme evoluční operátor pro pravděpodobnosti obsazení hladin a ukážeme jeho nejdůležitější vlastnosti.

²Dále budeme často méně přesně říkat „pohyb hladiny“ a myslet tím „změna energie energetické hladiny v čase podle předepsaného protokolu“.

2.2 Řešení řídicí rovnice

Soustava (1) doplněná počáteční podmínkou (2) má jednoznačné řešení

$$p_1(t, t') = \pi_1 e^{-\int_{t'}^t [\lambda_1(t'') + \lambda_2(t'')] dt''} + \int_{t'}^t \lambda_2(t'') e^{-\int_{t'}^{t''} [\lambda_1(t''') + \lambda_2(t''')] dt'''} dt'' , \quad (9)$$

$$p_2(t, t') = \pi_2 e^{-\int_{t'}^t [\lambda_1(t'') + \lambda_2(t'')] dt''} + \int_{t'}^t \lambda_1(t'') e^{-\int_{t'}^{t''} [\lambda_1(t''') + \lambda_2(t''')] dt'''} dt'' . \quad (10)$$

Toto řešení využijeme při odvození evolučního operátoru popisujícího změny pravděpodobnosti obsazení hladin během časového intervalu $\langle t', t \rangle$. Evolučním operátorem je matice řádu 2. V dalším textu ji nazýváme *propagátor* a označujeme $\mathbb{R}(t, t')$. Argument v závorce určuje časový interval, na kterém daný propagátor popisuje vývoj pravděpodobnosti. „Zapůsobením“ operátoru $\mathbb{R}(t, t')$ na pravděpodobnosti v čase t' obdržíme pravděpodobnosti v čase t :

$$\begin{pmatrix} p_1(t, t') \\ p_2(t, t') \end{pmatrix} = \mathbb{R}(t, t') \begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{pmatrix} . \quad (11)$$

Po dosazení relace (11) do ROV. (1) obdržíme maticovou diferenciální rovnici pro propagátor $\mathbb{R}(t, t')$

$$\frac{d}{dt} \mathbb{R}(t, t') = - \begin{pmatrix} \lambda_1(t) & -\lambda_2(t) \\ -\lambda_1(t) & \lambda_2(t) \end{pmatrix} \mathbb{R}(t, t') \quad (12)$$

s počáteční podmínkou

$$\mathbb{R}(t', t') = \mathbb{I} , \quad (13)$$

kde \mathbb{I} označuje jednotkovou matici řádu 2.

Řešením maticové rovnice (12) s počáteční podmínkou (13) je tzv. *časově uspořádaná exponenciála* [9]. V obecném případě se zpravidla zapisuje ve tvaru iterativní řady, nebo ve tvaru limity uspořádaného součinu exponenciál. V našem případě díky skutečnosti, že systém má pouze dvě energetické hladiny, lze vypočítat časově uspořádanou exponenciálu *analyticky*, což nyní také uděláme.

Označme $r_{ij}(t, t')$, $i, j = 1, 2$, maticové elementy propagátoru $\mathbb{R}(t, t')$. S použitím normování počáteční podmínky $\pi_1 + \pi_2 = 1$ rozepíšeme ROV. (11) na rovnice

$$p_1(t, t') = [r_{11}(t, t') - r_{12}(t, t')] \pi_1 + r_{12}(t, t') , \quad (14)$$

$$p_2(t, t') = [r_{22}(t, t') - r_{21}(t, t')] \pi_2 + r_{21}(t, t') . \quad (15)$$

Porovnáním ROV. (14) s ROV. (9) a ROV. (15) s ROV. (10) odvodíme následující vztahy pro maticové elementy $r_{ij}(t, t')$:

$$\begin{aligned}
r_{11}(t, t') &= \int_{t'}^t \lambda_2(t'') e^{-\int_{t''}^t [\lambda_1(t''') + \lambda_2(t''')] dt'''} dt'' + e^{-\int_{t'}^t [\lambda_1(t'') + \lambda_2(t'')] dt''} , \\
r_{12}(t, t') &= \int_{t'}^t \lambda_2(t'') e^{-\int_{t''}^t [\lambda_1(t''') + \lambda_2(t''')] dt'''} dt'' , \\
r_{21}(t, t') &= \int_{t'}^t \lambda_1(t'') e^{-\int_{t''}^t [\lambda_1(t''') + \lambda_2(t''')] dt'''} dt'' , \\
r_{22}(t, t') &= \int_{t'}^t \lambda_1(t'') e^{-\int_{t''}^t [\lambda_1(t''') + \lambda_2(t''')] dt'''} dt'' + e^{-\int_{t'}^t [\lambda_1(t'') + \lambda_2(t'')] dt''} .
\end{aligned} \tag{16}$$

Všimněme si ještě, že součet rychlosti přeskoků, tj. ROV. (4) a ROV. (5), je roven ν a zapišme výsledný propagátor ve tvaru

$$\begin{aligned}
\mathbb{R}(t, t') &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} e^{-\nu(t-t')} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \int_{t'}^t \lambda_1(t'') e^{-\nu(t-t'')} dt'' + \\
&\quad + \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \int_{t'}^t \lambda_2(t'') e^{-\nu(t-t'')} dt'' .
\end{aligned} \tag{17}$$

Podmínka normování nám nyní umožňuje vyjádřit propagátor (17) také v jiných tvarech. Pomocí identity

$$e^{-\nu(t-t')} + \int_{t'}^t \lambda_1(t'') e^{-\nu(t-t'')} dt'' + \int_{t'}^t \lambda_2(t'') e^{-\nu(t-t'')} dt'' = 1 , \tag{18}$$

která bezprostředně plyne z normovací podmínky,³ přepíšeme $\mathbb{R}(t, t')$ do tvaru, který je velmi vhodný pro další výpočty:

$$\mathbb{R}(t, t') = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} [1 - e^{-\nu(t-t')}] + \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} c(t, t') . \tag{19}$$

³Pro důkaz stačí sečíst sloupcové elementy v propagátoru (17). Podmínka normování říká, že tento součet je roven jedné pro každý sloupec propagátoru.

V Rov. (19) jsme označili

$$c(t, t') \equiv \int_{t'}^t \lambda_2(t'') e^{-\nu(t-t'')} dt'' = \nu \int_{t'}^t \frac{e^{-\beta[E_1(t'')-E_2(t'')]} }{1 + e^{-\beta[E_1(t'')-E_2(t'')]} } e^{-\nu(t-t'')} dt'' . \quad (20)$$

Na závěr uvedeme důležitou vlastnost propagátoru, která je ekvivalentní s předpokladem markovovské dynamiky systému. Pro propagátor $\mathbb{R}(t, t')$ platí tzv. *Chapman-Kolmogorovova rovnost*

$$\mathbb{R}(t, t') = \mathbb{R}(t, t'') \mathbb{R}(t'', t') \quad \text{pro } \forall t'' \in \langle t, t' \rangle . \quad (21)$$

Její důsledkem je mimo jiné netriviální identita

$$\mathbb{R}^{-1}(t, t') = \mathbb{R}(t', t) , \quad (22)$$

kde $\mathbb{R}^{-1}(t, t')$ je matice inverzní k $\mathbb{R}(t, t')$.

V této podkapitole jsme vypočetli propagátor $\mathbb{R}(t, t')$ pro zcela obecný pohyb energetických hladin. Znamená to, že jsme nyní schopni vypočíst odezvu systému na libovolný experimentální protokol, tj. pro zcela libovolné funkce $E_1(t)$, $E_2(t)$. V následující podkapitole aplikujeme doposud získané obecné výsledky na konkrétní způsob pohybu energetických hladin.

2.3 Řešení pro lineární protokol

Nechť se energetické hladiny pohybují podle předpisu

$$E_1(t) = h_1 + v t , \quad (23)$$

$$E_2(t) = -E_1(t) ,$$

kde h_1 určuje polohu první hladiny v čase $t = 0$ s, v je rychlost pohybu hladin, $[v] = \text{Js}^{-1}$. Bez újmy na obecnosti budeme předpokládat, že parametr v je nezáporný.

Rychlosti přeskoků pro lineární protokol (23) obdržíme po dosazení Rov. (23) do Rov. (4) a do Rov. (5)

$$\lambda_1(t) = \nu \frac{1}{1 + e^{-2\beta E_1(t)}} = \nu \frac{1}{1 + u e^{-\Omega t}} , \quad (24)$$

$$\lambda_2(t) = \nu \frac{e^{-2\beta E_1(t)}}{1 + e^{-2\beta E_1(t)}} = \nu \frac{u e^{-\Omega t}}{1 + u e^{-\Omega t}} . \quad (25)$$

Označili jsme

$$u \equiv e^{-2\beta h_1} , \quad (26)$$

$$\Omega \equiv 2\beta v . \quad (27)$$

Důležitým symbolem, který dále budeme rovněž používat je

$$a \equiv \frac{\nu}{\Omega} = \frac{1}{2} k_B T \frac{\nu}{v} . \quad (28)$$

Tato kombinace, dále označovaná jako *parametr reverzibility* je významná jak z matematického, tak z fyzikálního hlediska. Jak je patrné z definice (28), parametr reverzibility představuje teplotně redukováný součin rychlosti pohybu hladin a časové konstanty autonomní relaxace systému $1/\nu$. Fyzikální význam tohoto parametru je úzce spjat s jeho názvem. Na velikosti a závisí do jaké míry je probíhající změna energií hladin dějem rovnovážným. V případě $0 < a < 1$ dochází k rychlému pohybu hladin vzhledem k rychlosti relaxace, takové procesy jsou silně nerovnovážné. Je-li $a \gg 1$, relaxace systému probíhá relativně rychle v porovnání s rychlostí změn energií hladin, takové procesy se blíží ke kvazistatickým a to tím více, čím je a větší. Matematický význam parametru reverzibility se ukáže při výpočtu propagátoru (19) pro protokol (23).

K nalezení explicitního tvaru propagátoru potřebujeme provést integrace výrazu (20). Nejdříve upravíme integrál (20) s ohledem na ROV. (23). S použitím ROV. (5) a substituce $x = \Omega t''$ máme

$$c(t, t') = \nu u \int_{t'}^t \frac{e^{-\Omega t''}}{1 + u e^{-\Omega t''}} e^{-\nu(t-t'')} dt'' = a u e^{-\nu t} \int_{\Omega t'}^{\Omega t} \frac{e^{(a-1)x}}{1 + u e^{-x}} dx . \quad (29)$$

V závislosti na specifických hodnotách parametru reverzibility a rozlišujeme tři případy. Ve dvou z nich lze integrál (29) vyjádřit pomocí Gaussovy hypergeometrické funkce ${}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; z)$ [10, 11], v jednom lze nalézt primitivní funkci k integrovanému výrazu.

Pro $a \in (0, 1)$:

$$c(t, t') = \frac{a}{1-a} u e^{-\nu t} \left[e^{(a-1)\Omega t'} {}_2F_1(1, 1-a; 2-a; -u e^{-\Omega t'}) - e^{(a-1)\Omega t} {}_2F_1(1, 1-a; 2-a; -u e^{-\Omega t}) \right] . \quad (30)$$

Pro $a = 1$:

$$c(t, t') = u e^{-\Omega t} \left[\Omega(t-t') + \ln \frac{1 + u e^{-\Omega t}}{1 + u e^{-\Omega t'}} \right] . \quad (31)$$

Pro $a > 1$:

$$c(t, t') = {}_2F_1(1, a; 1+a; -\frac{1}{u e^{-\Omega t}}) - e^{-a\Omega(t-t')} {}_2F_1(1, a; 1+a; -\frac{1}{u e^{-\Omega t'}}) . \quad (32)$$

Výrazy (30), (31) a (32) pokládáme za nejdůležitější matematické výsledky této podkapitoly. Podívejme se nyní, jak se budou měnit pravděpodobnosti obsazení energetických hladin při jejich pohybu podle experimentálního protokolu (23).

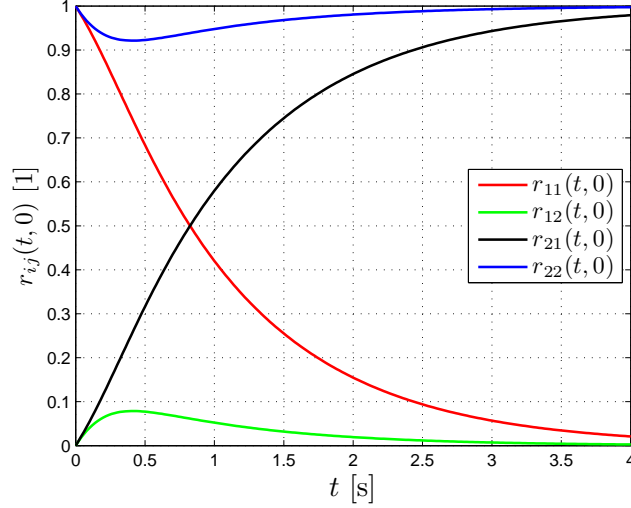
Názorný fyzikální vhled do situace nám poskytuje propagátor $\mathbb{R}(t, t')$. Význam jeho jednotlivých maticových elementů $r_{ij}(t, t')$, $i, j = 1, 2$ je patrný z ROV. (11). Element $r_{ij}(t, t')$ určuje pravděpodobnost s níž je v čase t obsazena i -tá energetická hladina za předpokladu, že pravděpodobnost obsazení j -té hladiny v čase t' byla rovna jedné. Časový vývoj všech čtyř elementů je znázorněn na OBR. 2.1 (zde klademe $t' = 0$). Na tomto obrázku jsou demonstrovány dva důležité rysy chování pravděpodobností obsazení hladin. Prvním z nich je fakt, že pro malé časy t jsou velikosti pravděpodobnosti obsazení hladin silně ovlivněny počáteční podmínkou. Skutečně vidíme, že pro malé časy (přibližně do 0,4 s) pravděpodobnost obsazení první energetické hladiny $p_1(t, 0) = r_{11}(t, 0)\pi_1 + r_{12}(t, 0)\pi_2$ může jak růst, tak i klesat v závislosti na počátečních podmínkách π_1, π_2 . Položíme-li $\pi_1 = 0$, pak $p_1(t, 0)$ pro malé časy klesá. Naopak při $\pi_2 = 0$ bude růst. Druhým rysem je fakt, že vliv počáteční podmínky na chování pravděpodobnosti s rostoucím časem velmi rychle slábne. Vidíme, že pro časy větší, než zhruba 0,5 s $p_1(t, 0)$ monotonně klesá ať už je počáteční podmínka jakákoliv. Další vlastnosti systému, kterou můžeme na OBR. 2.1 pozorovat je pokles pravděpodobnosti obsazení energetické hladiny, jejíž energie se s časem zvětšuje. V případě vyobrazeném na OBR. 2.1 není pro malé časy rozdíl energií hladin příliš velký, rychlosti přeskoků $\lambda_1(t)$ a $\lambda_2(t)$ jsou tedy srovnatelné. S rostoucím časem se rozdíl energií hladin zvětšuje lineárně, při tom poměr rychlosti přeskoků roste exponenciálně (viz podmínka detailně rovnováhy (6)), dochází dominantně k přeskokům z první na druhou hladinu. Pro větší časy dochází k výraznému poklesu pravděpodobnosti obsazení první energetické hladiny.

3 Dvoudobý tepelný motor

Tepelný motor je ústrojí schopné periodické přeměny tepla na práci. Základem každého tepelného motoru je termodynamický cyklický proces. V této kapitole vytvoříme pracovní cyklus našeho motoru a provedeme diskusi jeho různých realizací.

3.1 Popis motoru

Termodynamický cyklus je posloupnost procesů, na jejíž konci je systém přivezen do stejného stavu, v jakém byl na začátku cyklu. K určení stavu dvouhladinového systému v čase t je nutné znát energie energetických hladin $E_1(t)$, $E_2(t)$



Obrázek 2.1: Časový vývoj maticových elementů $r_{ij}(t, t')$ propagátoru $\mathbb{R}(t, t')$. Pohyb hladin začíná v čase $t' = 0$ s a probíhá podle protokolu (23). Při výpočtu byly použity hodnoty: $h_1 = 0$ J, $v = 3$ J s⁻¹, $\beta = 1$ J⁻¹, $\nu = 1$ s⁻¹.

a pravděpodobnosti jejich obsazení $p_1(t, t')$, $p_2(t, t')$. Chceme-li tedy v našem systému uskutečnit termodynamický cyklus s periodou t_{per} , potřebujeme, aby byly periodické jak energie hladin $E_1(t) = E_1(t + t_{\text{per}})$, $E_2(t) = E_2(t + t_{\text{per}})$, tak i pravděpodobnosti jejich obsazení $p_1(t, t') = p_1(t + t_{\text{per}}, t')$, $p_2(t, t') = p_2(t + t_{\text{per}}, t')$. Předepsáním periodického experimentálního protokolu jsme schopni splnit první předpoklad. Jak se však při takovém protokolu budou chovat pravděpodobnosti obsazení? Ukazuje se, že platí tvrzení:

Je-li

$$E_i(t) = E_i(t + t_{\text{per}}) \quad i = 1, 2, \quad (33)$$

položíme-li

$$p_i(t) \equiv \lim_{t' \rightarrow -\infty} p_i(t, t') \quad i = 1, 2, \quad (34)$$

potom

$$p_i(t) = p_i(t + t_{\text{per}}) \quad i = 1, 2. \quad (35)$$

Toto tvrzení zde nebudeme dokazovat, spíše se zaměříme na jeho význam. Tím je skutečnost, že po dostatečně dlouhé době periodického vnějšího působení systém „zapomene“ původní počáteční podmínku (2) a přejde do stacionárního režimu, v němž odezva systému vykazuje tutéž periodu, jako vnější působení. Tento režim periodické odezvy, jestliže jej nazíráme v průběhu jedné periody experimentálního protokolu, označujeme jako *limitní cyklus*, nebo také jako *pracovní cyklus* našeho

motoru. Naším bezprostředním úkolem bude nyní detailní specifikace pracovního cyklu, a to jak z hlediska experimentálního protokolu, tak z hlediska pravděpodobnosti (34).

Nechť

$$E_1(t) = \begin{cases} h_1 + \frac{h_2 - h_1}{t_+} t & \text{pro } t \in \langle 0, t_+ \rangle , \\ h_2 - \frac{h_2 - h_1}{t_-} (t - t_+) & \text{pro } t \in \langle t_+, t_+ + t_- \rangle , \end{cases} \quad (36)$$

$$E_2(t) = -E_1(t) \quad \text{pro } t \in \langle 0, t_+ + t_- \rangle ,$$

kde $t_{\text{per}} = t_+ + t_-$. Dále nechť platí $h_2 > h_1$.

Tím jsme určili, že se náš pracovní cyklus skládá ze dvou izotermických úseků, či *větví*. První větev trvá dobu t_+ . Během ní zvětšujeme energii první energetické hladiny z hodnoty h_1 na hodnotu h_2 konstantní rychlosti $v_+ = (h_2 - h_1)/t_+$. Současně stejně velkou rychlosti zmenšujeme energii druhé energetické hladiny z hodnoty $-h_1$ na hodnotu $-h_2$. Druhá větev, trvá dobu t_- . Během ní se opět konstantní rychlostí o velikosti $v_- = (h_2 - h_1)/t_-$ vracíme zpět z hodnoty energie h_2 resp. $-h_2$ na počáteční hodnotu h_1 resp. $-h_1$ energie první resp. druhé energetické hladiny. První perioda pracovního cyklu začíná v čase $t = 0$ s a trvá $t_{\text{per}} = t_+ + t_-$. Jak je již naznačeno použitými symboly, rychlosti pohybu energetických hladin v průběhu obou větví jsou obecně různé.

Pro výpočet pravděpodobnosti (34) v libovolném okamžiku t v průběhu limitního cyklu⁴ použijeme výsledků získaných v KAP. 2 – propagátoru (19) a rovnice analogické ROV. (11). K tomu však potřebujeme určit tzv. *stacionární počáteční podmínky*. Těmito podmínkami jsou známe pravděpodobnosti obsazení energetických hladin v jistém libovolném ale pevném okamžiku t'' periody limitního cyklu. Speciálně jsme zvolili $t'' = 0$ s. Nechť $\mathbb{R}_+(t_+, 0)$ je propagátor popisující evoluci pravděpodobnosti obsazení energetických hladin v první větvi limitního cyklu, $\mathbb{R}_-(t_{\text{per}}, t_+)$ propagátor popisující evoluci pravděpodobnosti obsazení energetických hladin v druhé větvi limitního cyklu, p_1^{stat} a p_2^{stat} hledané stacionární počáteční podmínky. Pak p_1^{stat} a p_2^{stat} musí splňovat rovnici

$$\begin{pmatrix} p_1^{\text{stat}} \\ p_2^{\text{stat}} \end{pmatrix} = \mathbb{R}_-(t_{\text{per}}, t_+) \mathbb{R}_+(t_+, 0) \begin{pmatrix} p_1^{\text{stat}} \\ p_2^{\text{stat}} \end{pmatrix}. \quad (37)$$

Z algebraického hlediska je ROV. (37) úlohou na nalezení vlastního vektoru matice $\mathbb{R}_{\text{per}}(t_{\text{per}}, 0) = \mathbb{R}_-(t_{\text{per}}, t_+) \mathbb{R}_+(t_+, 0)$ příslušejícího vlastnímu číslu 1. Uvedená

⁴Od této chvíle po zbytek práce bude vždy $t \in \langle 0, t_{\text{per}} \rangle$, nebude-li řečeno jinak.

rovnice určuje hledaný vlastní vektor až na násobek. K jeho jednoznačnému určení nám poslouží normovací podmínka $p_1^{\text{stat}} + p_2^{\text{stat}} = 1$.

Po zdlouhavém, leč přímočarém výpočtu nalezneme řešení:

$$p_1^{\text{stat}} = \frac{1}{1 - e^{-\nu t_{\text{per}}}} [1 - e^{-\nu t_-} (1 - c_+) - c_-] , \quad (38)$$

$$p_2^{\text{stat}} = \frac{1}{1 - e^{-\nu t_{\text{per}}}} [c_- + e^{-\nu t_-} (1 + c_+ - e^{-\nu t_+})] , \quad (39)$$

kde c_{\pm} jsou výrazy

$$c_+ = a_+ u_+ e^{-\nu t_+} \int_0^{\Omega_+ t_+} \frac{e^{-(1-a_+)x}}{1 + u_+ e^{-x}} dx , \quad (40)$$

$$c_- = a_- \frac{1}{u_-} e^{-\nu t_-} \int_0^{\Omega_- t_-} \frac{e^{-(1-a_-)x}}{1 + \frac{1}{u_-} e^{-x}} dx . \quad (41)$$

Zde jsme podobně jako v KAP. 2 označili konstanty

$$u_+ = e^{-2\beta_+ h_1} , \quad (42)$$

$$u_- = e^{-2\beta_- h_2} , \quad (43)$$

$$\beta_{\pm} = \frac{1}{k_B T_{\pm}} , \quad (44)$$

$$\Omega_{\pm} = 2\beta_{\pm} \frac{h_2 - h_1}{t_{\pm}} , \quad (45)$$

$$a_{\pm} = \frac{\nu}{\Omega_{\pm}} . \quad (46)$$

T_+ resp. T_- je absolutní teplota rezervoáru během první resp. druhé větve limitního cyklu. Jak je opět naznačeno použitými symboly, obecně předpokládáme $T_+ \neq T_-$. Jinak řečeno, v průběhu první větve je systém v termálním kontaktu s rezervoárem, jehož teplota T_+ se obecně liší od teploty rezervoáru T_- , se kterým si systém vyměňuje teplo v průběhu větve druhé. Pokud $T_+ \neq T_-$ můžeme hovořit o teplé (studené) lázni.

Otázku dynamiky limitního cyklu vytvořeného periodickým protokolem (36) pokládáme v tento okamžik za vyřešenou. Pravděpodobnosti obsazení energetických hladin v libovolném čase t během limitního cyklu se vypočtou prostým maticovým násobením s použitím rovnice analogické ROV. (11):

$$\begin{pmatrix} p_1(t) \\ p_2(t) \end{pmatrix} = \mathbb{R}(t, 0) \begin{pmatrix} p_1^{\text{stat}} \\ p_2^{\text{stat}} \end{pmatrix} , \quad (47)$$

kde za stacionární počáteční podmínky dosazujeme výrazy (38), (39), neboli pravděpodobnosti obsazení energetických hladin v čase $t = 0$ s.

Dříve než přistoupíme k termodynamické analýze činnosti motoru, uvedeme reprezentaci typických možnosti provedení limitního cyklu ve stavovém diagramu.

3.2 Reprezentace odezvy v p - E diagramu

Pracovní cyklus našeho motoru budeme zobrazovat v dvourozměrném grafu, který nazýváme p - E diagram. Na horizontální osu p - E diagramu vynášíme okamžitou energii první energetické hladiny $E_1(t)$. Na vertikální osu vynášíme veličinu $p(t)$ definovanou jako rozdíl pravděpodobnosti obsazení energetických hladin v čase t . To jest

$$p(t) \equiv p_1(t) - p_2(t) . \quad (48)$$

V p - E diagramu není explicitně uváděn čas, ten je pouze parametrem zobrazené křivky. Každý bod p - E diagramu jednoznačně reprezentuje určitý stav systému,⁵ z tohoto hlediska můžeme mluvit o p - E diagramu jako o stavovém diagramu pro náš systém.

Kromě samotného limitního cyklu vynášíme v p - E diagramu také tzv. *rovnovážné izotermy* definované vztahem

$$p^{\text{eq}}(E_1, T) \equiv p_1^{\text{eq}} - p_2^{\text{eq}} = -\tanh(\beta E_1) . \quad (49)$$

Z fyzikálního hlediska je rovnovážná izoterma (49) množinou stavů, ve kterých je systém ve stavu termodynamické rovnováhy s tepelným rezervoárem o teplotě T . Díky této úvaze můžeme systému v každém stavu přisoudit efektivní termodynamickou teplotu izotermy, která v p - E diagramu daným stavem prochází. Nechť mají například v daném okamžiku funkce $E_1(t)$, $E_2(t) = -E_1(t)$, $p_1(t)$ a $p_2(t) = 1 - p_1(t)$ hodnoty E_{1A} , E_{2A} , p_{1A} a p_{2A} . Potom můžeme daný (nerovnovážený) stav reprezentovat v p - E diagramu bodem $A = [E_{1A}, p_A]$, kde $p_A = p_{1A} - p_{2A}$, a můžeme navíc tomuto stavu přisoudit efektivní teplotu

$$T_A^{\text{eff}} = \frac{E_{1A}}{k_B \operatorname{argtanh}(-p_A)} . \quad (50)$$

Bude-li $T_A^{\text{eff}} < T$ (popřípadě $T_A^{\text{eff}} > T$), kde T je absolutní teplota rezervoáru, s nímž je systém v uvažovaném okamžiku v termálním kontaktu, lze říci, že nerovnovážený stav A je stavem podchlazeným (popřípadě přehřátým).

Jak ukážeme v následující kapitole orientace a velikost plochy uzavřené cyklem v p - E diagramu hrají důležitou roli při termodynamickém popisu limitního cyklu. Na OBR. 3.1 (c) je znázorněn typický průběh limitního cyklu v případě,

⁵Postačující podmínkou k tomu je rovnost $E_1(t) = -E_2(t)$.

kdy během celého cyklu ponecháváme konstantní teplotu rezervoáru. Plocha uzavřená cyklem je orientována kladně⁶. Zajímavou oblastí na OBR. 3.1 je oblast na začátku periody zhruba v časovém intervalu (0s, 0.25s). Porovnáme-li tuto oblast na OBR. 3.1 (a) a OBR. 3.1 (b), zjistíme, že dochází ke zvětšování pravděpodobnosti obsazení první energetické hladiny, jejíž energie je vyšší (a dále se zvětšuje), což nabízí zajímavé srovnání s průběhem autonomní relaxace při nehybných hladinách. Dále je v OBR. 3.1 (c) červeně vynesena rovnovážná izoterma odpovídající teplotě T kontaktního rezervoáru. Stav systému, které se nacházejí vpravo od izotermy interpretujeme jako stavy s vyšší efektivní teplotou T^{eff} , než je teplota T zobrazené rovnovážné izotermy. Nachází-li se systém během cyklu v takovém stavu, je jeho efektivní teplota vyšší než teplota rezervoáru. Naopak je-li systém ve stavu, který je nalevo od rovnovážné izotermy odpovídající teplotě rezervoáru, je efektivní teplota systému nižší, než teplota rezervoáru. V bodech, kdy cyklus protíná izotermu je efektivní teplota systému T^{eff} stejná, jako teplota rezervoáru T .

Na OBR. 3.2 (c) můžeme pozorovat křížení obou větví limitního cyklu. Tento fakt bezprostředně souvisí se zavedením různých teplot rezervoárů, s nimiž je systém v kontaktu v během jednotlivých větví. Rovnovážnou izotermu odpovídající teplotě teplejšího rezervoáru T_- značíme červeně, chladnějšího modře. Během první větve limitního cyklu zvětšujeme energetický rozdíl mezi hladinami a systém je ponechán v kontaktu s rezervoárem o nižší teplotě T_+ . Teploty (rezervoáry) měníme skokem vždy na počátku jednotlivých větví. V čase $t = 0$ s uvedeme systém do kontaktu s rezervoárem o teplotě T_+ , v čase $t = t_+$ s rezervoárem o teplotě T_- . Část plochy uzavřené cyklem je v tomto případě kladná, druhá část záporná. V p - E diagramu 3.2 (c) opět můžeme vidět několik zajímavých oblastí. Stejně jako v předchozím případě i zde na začátku periody dochází v jistém časovém intervalu k růstu pravděpodobnosti obsazení první energetické hladiny. Tato oblast je však mnohem menší, než v případě znázorněném na OBR. 3.1.

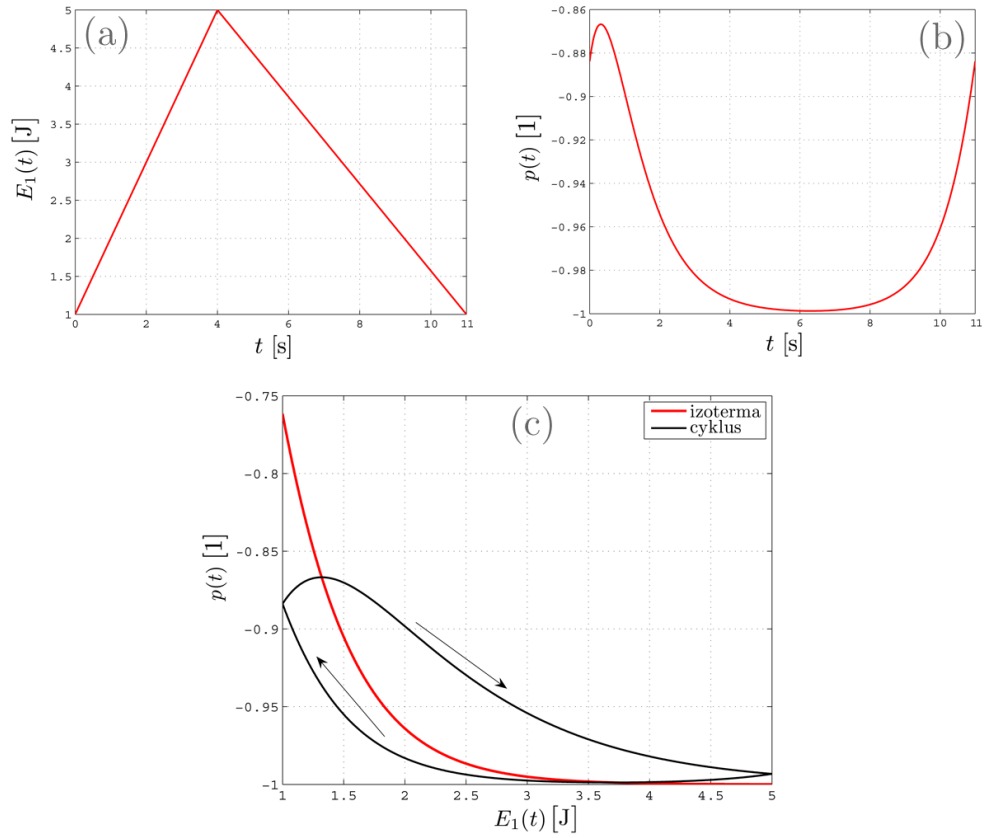
S dalším zvětšováním rozdílu teplot „převládne“ záporná část plochy uzavřené limitním cyklem – dojde k obratu směru obíhání cyklu v p - E diagramu. Tuto situaci ilustruje OBR. 3.3 (c) – limitní cyklus zde uzavírá zápornou plochu. Vidíme, že efektivní teplota systému při průchodu první větvi je menší, než efektivní teplota při průchodu druhé větvi, což v předchozích případech neplatilo. Provedeme-li tento cyklus velmi pomalu – perioda musí být velmi dlouhá, rychlost pohybu hladin velmi malá, obdržíme případ vyneseny na OBR. 3.4. Tuto realizaci limitního cyklu nazýváme *kvazistatickou limitou*. Při tomto provedení je systém velmi blízko rovnováze s tepelným rezervoárem během jednotlivých větví limitního cyklu. Z OBR. 3.4 (b) vidíme, co se děje bezprostředně po výměně rezervoárů. Relaxace pravděpodobnosti obsazení energetických hladin proběhne za zanedbatel-

⁶Kladně ve smyslu jejího výpočtu jako integrálu $\oint p dE_1$.

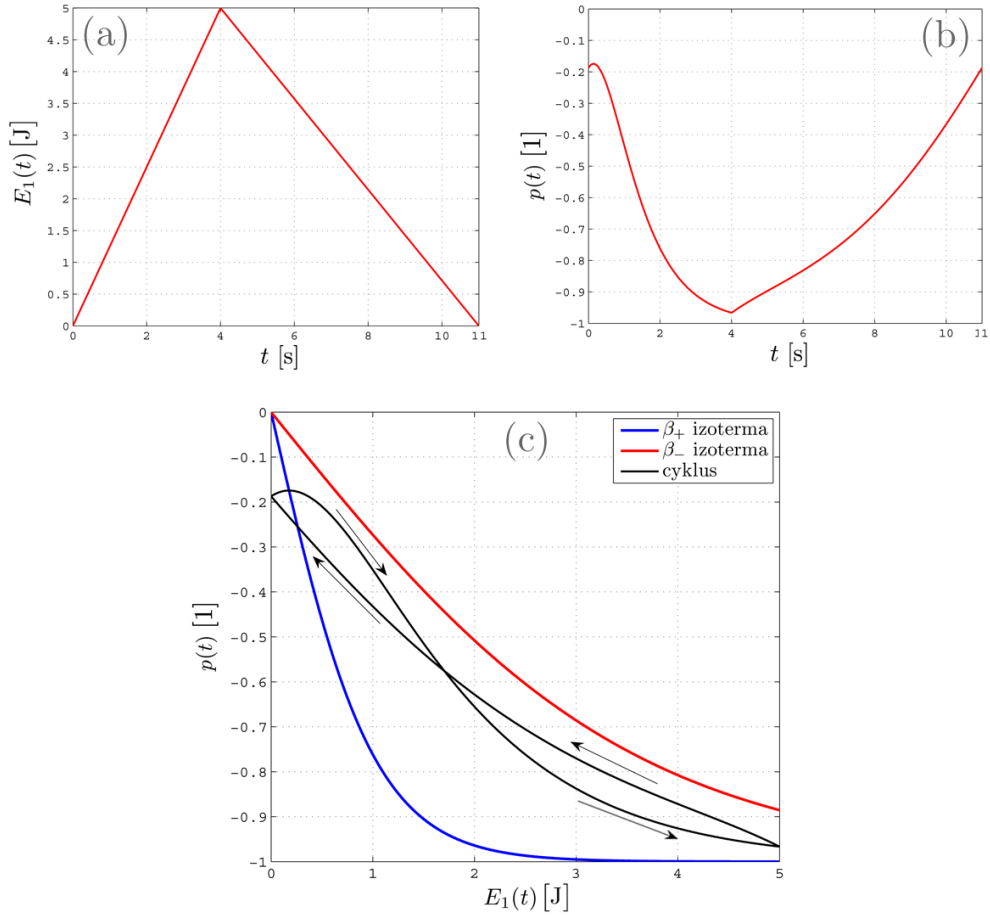
nou dobu vzhledem k periodě. Obdobně z OBR. 3.4 (c) vidíme, že tato relaxace proběhne při zanedbatelně malých změnách energií hladin.

Na závěr této kapitoly bychom rádi zdůraznili několik skutečností. 1) Plocha cyklu nezávisí pouze na teplotách kontaktních rezervoárů, ale na všech parametrech limitního cyklu a to podstatně. 2) Pokud $T_+ \neq T_-$, nemůže být kvazistatická limita totožná s limitou rovnovážného provedení. V důsledku předpokládané výměny rezervoáru existují v průběhu kvazistatického cyklu dvě oblasti, ve kterých se efektivní teplota systému T^{eff} liší více, než infinitesimálně od teploty „aktuálního“ rezervoáru.

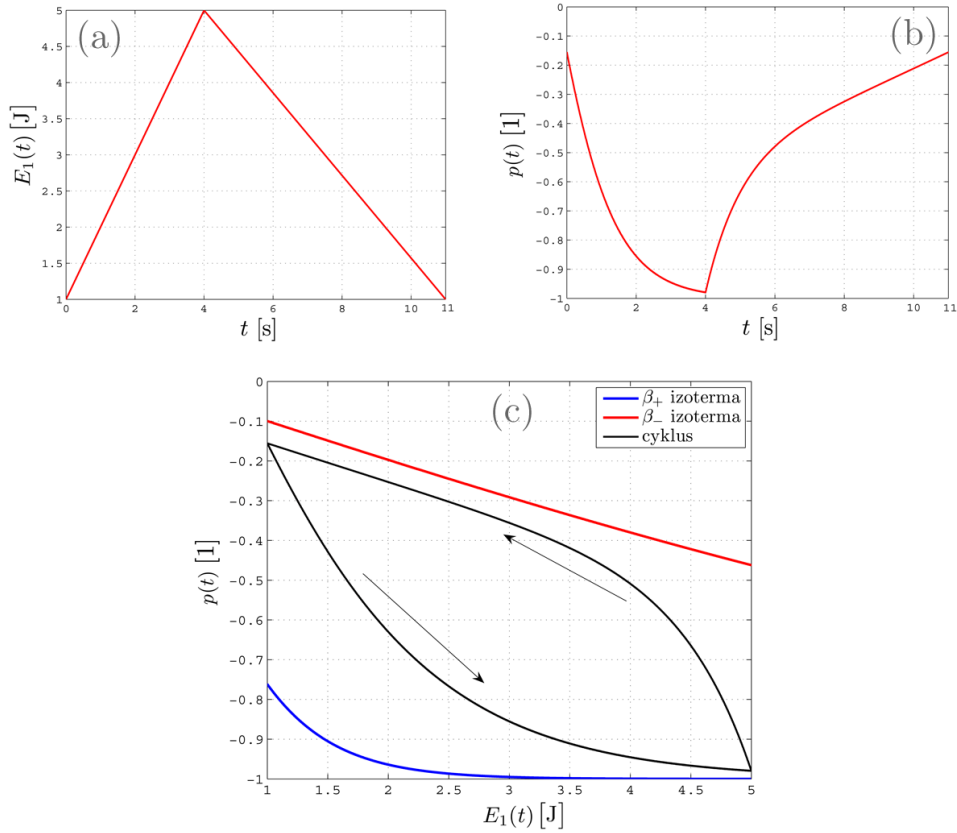
Nyní můžeme přistoupit k termodynamické analýze limitního cyklu.



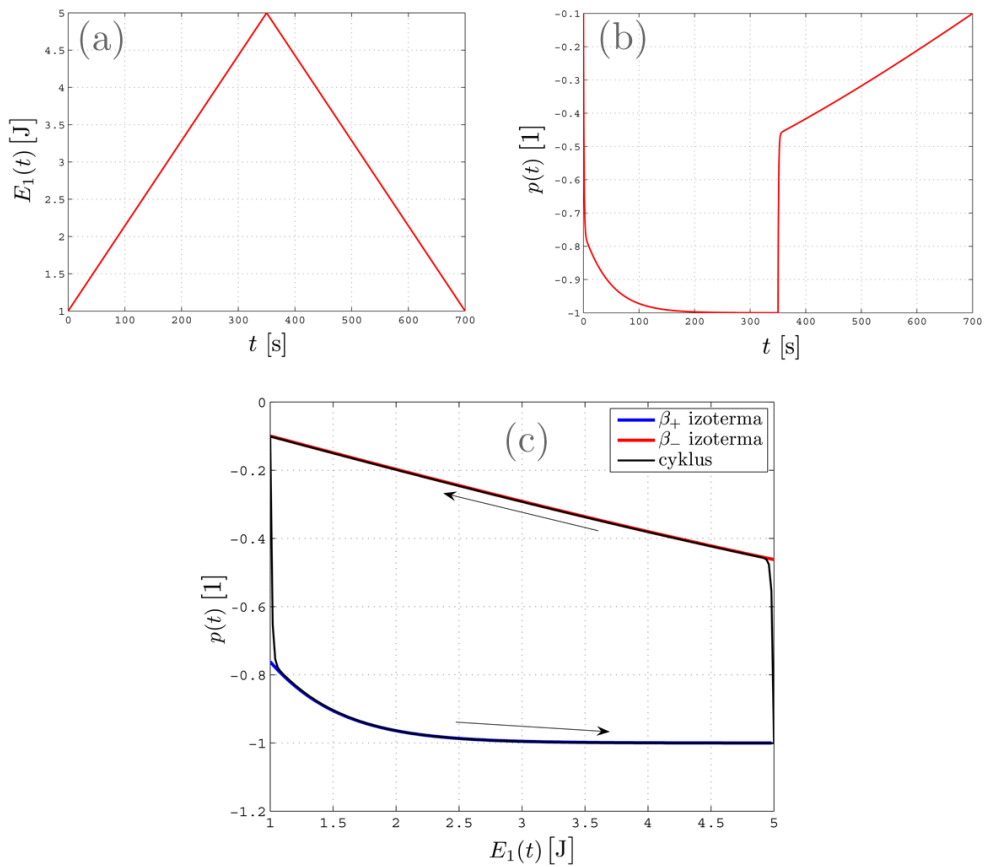
Obrázek 3.1: Křivka limitního cyklu v případě rovnosti teplot rezervoárů, s nimiž je systém v kontaktu v průběhu obou větví. (a) Energie první energetické hladiny jako funkce času, (b) rozdíl pravděpodobností obsazení energetických hladin jako funkce času, (c) p - E diagram. Hodnoty parametrů vystupujících v protokolu (36): $h_1 = 1$ J, $h_2 = 5$ J, $t_+ = 4$ s, $t_- = 7$ s. Ostatní parametry: $\beta_+ = \beta_- = 1$ J $^{-1}$, $\nu = 1$ s $^{-1}$. Šipky znázorňují směr obíhání cyklu.



Obrázek 3.2: Ilustrace limitního cyklu v případě křížení obou jeho větví. (a) Energie první energetické hladiny jako funkce času, (b) rozdíl pravděpodobností obsazení energetických hladin jako funkce času, (c) p - E diagram. Hodnoty parametrů vystupujících v protokolu (36): $h_1 = 0$ J, $h_2 = 5$ J, $t_+ = 4$ s, $t_- = 7$ s. Ostatní parametry: $\beta_+ = 1$ J $^{-1}$, $\beta_- = 0,28$ J $^{-1}$, $\nu = 1$ s $^{-1}$. Šipky znázorňují směr obíhání cyklu.



Obrázek 3.3: *Limitní cyklus – záporná plocha cyklu. (a) Energie první energetické hladiny jako funkce času, (b) rozdíl pravděpodobností obsazení energetických hladin jako funkce času, (c) p - E diagram. Hodnoty parametrů vystupujících v protokolu (36): $h_1 = 1$ J, $h_2 = 5$ J, $t_+ = 4$ s, $t_- = 7$ s. Ostatní parametry: $\beta_+ = 1$ J $^{-1}$, $\beta_- = 0,1$ J $^{-1}$, $\nu = 1$ s $^{-1}$. Šipky znázorňují směr obíhání cyklu.*



Obrázek 3.4: *Limitní cyklus v případě kvazistatické limity. (a) Energie první energetické hladiny jako funkce času, (b) rozdíl pravděpodobností obsazení energetických hladin jako funkce času, (c) p - E diagram. Hodnoty parametrů vystupujících v protokolu (36): $h_1 = 1$ J, $h_2 = 5$ J, $t_+ = t_- = 350$ s. Ostatní parametry: $\beta_+ = 1$ J $^{-1}$, $\beta_- = 0,1$ J $^{-1}$, $\nu = 1$ s $^{-1}$. Šipky znázorňují směr obíhání cyklu.*

4 Termodynamická analýza

Následující diskuse je do značné míry inspirována prací [12]. Autor citované publikace se také zabýval dvouhladinovým systémem na mezoskopické úrovni (přesněji řečeno motorem, jehož pracovním médiem se skládalo z N neinteragujících dvouhladinových systémů). Kontext citované práce je odlišný od naší formulace problému, shodují se pouze určité elementy termodynamické analýzy.

4.1 Zavedení termodynamických veličin

V této podkapitole zavedeme základní termodynamické veličiny charakterizující limitní cyklus.

Okamžitou vnitřní energii systému definujeme jako střední energii v čase t :

$$\mathcal{U}(t) \equiv E_1(t)p_1(t) + E_2(t)p_2(t) . \quad (51)$$

Z definice (51) vidíme, že vnitřní energie $\mathcal{U}(t)$ je stejně jako $E_i(t)$, $p_i(t)$, $i = 1, 2$, periodickou funkcí času s periodou t_{per} . Porovnáme-li diferenciál vnitřní energie

$$d\mathcal{U}(t) = E_1(t)dp_1(t) + E_2(t)dp_2(t) + p_1(t)dE_1(t) + p_2(t)dE_2(t) \quad (52)$$

s první větou termodynamickou

$$d\mathcal{U}(t) = \mathring{d}Q(t) + \mathring{d}W(t) \quad (53)$$

můžeme identifikovat neúplný diferenciál práce

$$\mathring{d}W(t) = p_1(t)dE_1(t) + p_2(t)dE_2(t) = p(t)dE_1(t) \quad (54)$$

a neúplný diferenciál tepla

$$\mathring{d}Q(t) = E_1(t)dp_1(t) + E_2(t)dp_2(t) = E_1(t) dp(t) . \quad (55)$$

Při úpravách v ROV. (54) a ROV. (55) jsme použili definiční vztah (48) pro rozdíl pravděpodobností obsazení $p(t)$ a rovnici $E_1(t) = -E_2(t)$. Z ROV. (53) a ROV. (54) je patrná znaménková konvence pro práci. Je-li práce $\mathcal{W}(t)$ záporná, vykonal systém v časovém intervalu $\langle 0, t \rangle$ na okolí práci $|\mathcal{W}(t)|$.

Entropie dvouhladinového systému v čase t je určená funkcí [5]

$$\mathcal{S}_s(t) = -k_B[p_1(t) \ln p_1(t) + p_2(t) \ln p_2(t)] , \quad (56)$$

a produkce entropie dvouhladinového systému v čase t její časovou derivací, to jest

$$\sigma_s(t) = \frac{d\mathcal{S}_s(t)}{dt} . \quad (57)$$

Ke změně entropie rezervoáru dochází výhradně v důsledku tepelné výměny se systémem. Produkce entropie rezervoáru je tedy

$$\sigma_r(t) = -\frac{1}{T} \frac{dQ(t)}{dt} . \quad (58)$$

Konečně samotná entropie rezervoáru v čase t je daná vztahem

$$\mathcal{S}_r(t) = \int_0^t \sigma_r(\tau) d\tau . \quad (59)$$

Okamžitá entropie termodynamické soustavy dvouhladinový systém-tepelný rezervoár v čase t je

$$\mathcal{S}_c(t) = \mathcal{S}_s(t) + \mathcal{S}_r(t) . \quad (60)$$

Okamžitá produkce entropie termodynamické soustavy dvouhladinový systém-tepelný rezervoár v čase t je

$$\sigma_c(t) = \sigma_s(t) + \sigma_r(t) . \quad (61)$$

Jak známo, probíhá-li v termodynamické soustavě nerovnovážený proces, celková entropie soustavy roste. Pro naši termodynamickou soustavu dvouhladinový systém-tepelný rezervoár tato skutečnost musí platit v celém průběhu periody limitního cyklu. Že tomu tak skutečně je, ukážeme v samostatné podkapitole 4.5. Na tomto místě si uvědomme následující. Okamžitá entropie systému $\mathcal{S}_s(t)$ daná ROV. (56) je periodickou funkcí času s periodou limitního cyklu t_{per} . Z časově globálního pohledu (z pohledu časů mnohem větších, než je perioda limitního cyklu) je tedy nárůst celkové entropie $\mathcal{S}_c(t)$ způsoben nárůstem příspěvku od entropie rezervoáru $\mathcal{S}_r(t)$ na pravé straně ROV. (60).

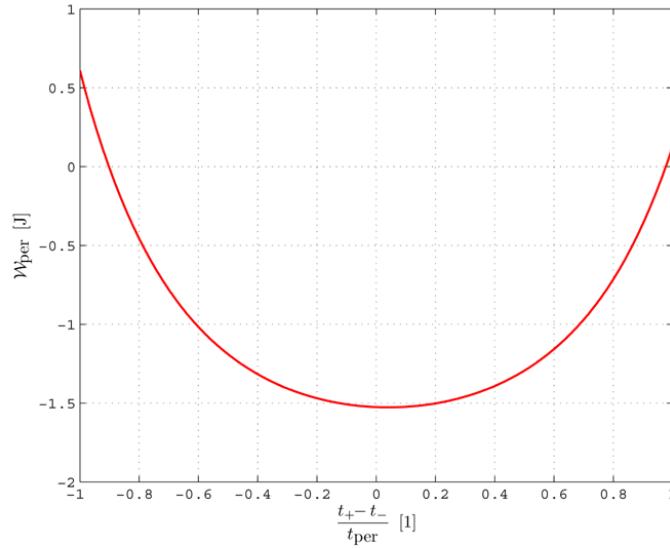
Přejdeme nyní ke studiu chování jednotlivých termodynamických charakteristik limitního cyklu.

4.2 Práce

Při konstrukci motoru nás přirozeně zajímá, jakou práci za periodu je schopen náš motor vykonat. V této podkapitole uvedeme výraz pro maximální práci za periodu v závislosti na parametrech limitního cyklu a upozorníme na další zajímavé důsledky spojené s maximalizací práce.

Práce vykonaná za periodu limitního cyklu je daná integrálem

$$\mathcal{W}_{\text{per}} = \oint p(t) dE_1(t) = \int_0^{t_{\text{per}}} p(t) \frac{dE_1(t)}{dt} dt . \quad (62)$$



Obrázek 4.1: Práce limitního cyklu v závislosti na rozdělení periody. Byly použity následující hodnoty parametrů limitního cyklu: $h_1 = 1 \text{ J}$, $h_2 = 5 \text{ J}$, $t_{\text{per}} = 10 \text{ s}$, $\beta_+ = 1 \text{ J}^{-1}$, $\beta_- = 0.1 \text{ J}^{-1}$, $\nu = 1 \text{ s}^{-1}$.

Z výrazu (62) vidíme, že plocha uzavřená křivkou limitního cyklu v p - E diagramu je rovna práci vykonané cyklem za jednu periodu.

Uvažme nyní situaci, kdy máme pevné hodnoty parametrů h_1 , h_2 , t_{per} , T_+ , T_- , a přitom $T_+ < T_-$. Přirozeně se nabízí následující otázka. Jakým způsobem máme rozdělit danou periodu limitního cyklu t_{per} , chceme-li, aby byla práce v průběhu limitního cyklu maximální? Odpověď lze snadno nalézt numericky. Příklad nalezení optimální alokace periody je znázorněn na OBR. 4.1. Na tomto obrázku vidíme, že za výše uvedených předpokladů systém bude konat na okolí maximální práci v případě, kdy první větev limitního cyklu, bude trvat o něco déle, než větev druhá.

Další důležitou informací je jakou maximální možnou práci za periodu (ozn. $\mathcal{W}_{\text{per}}^{\text{max}}$) můžeme od našeho stroje očekávat. Tuto práci určíme jako práci za periodu limitního cyklu při kvazistatické limitě. Nechť jsou dány hodnoty h_1 , h_2 , T_+ , T_- a platí $T_+ < T_-$. Pak

$$\mathcal{W}_{\text{per}}^{\text{max}} = -\frac{1}{\beta_+} \ln \left[\frac{\cosh(\beta_+ h_2)}{\cosh(\beta_+ h_1)} \right] - \frac{1}{\beta_-} \ln \left[\frac{\cosh(\beta_- h_1)}{\cosh(\beta_- h_2)} \right]. \quad (63)$$

4.3 Výkon

Maximální práce je dosaženo, probíhá-li cyklus nekonečně pomalu. Perioda takového cyklu je tedy nekonečně velká, výkon definovaný jako

$$\mathcal{P}_{\text{per}} \equiv \frac{\mathcal{W}_{\text{per}}}{t_{\text{per}}} \quad (64)$$

je tedy nulový.

V obecném případě se ukazuje, že existuje jistá délka periody, pro níž je výkon našeho motoru maximální. Z předchozí podkapitoly víme, že pro maximalizaci práce limitního cyklu za periodu při daných h_1 , h_2 , T_+ , T_- , t_{per} potřebujeme periodu vhodně rozdělit mezi obě větve limitního cyklu. Na OBR. 4.2 je demonstrováno maximum výkonu v závislosti jak na periodě limitního cyklu t_{per} , tak na alokaci periody mezi jednotlivé větve limitního cyklu. Na OBR. 4.2 (a) a na OBR. 4.2 (b) jsou řezy obrázkem 4.2 (c) v na sebe kolmých rovinách, procházejících minimem „výkonové plochy“. Tak lze označit bod, který představuje maximální možný výkon při daných parametrech limitního cyklu. Pro malé periody křivka výkonu jako funkce periody roste nade všechny meze. V této oblasti tedy za velmi krátkou dobu konáme nenulovou práci na systému – pohyb hladin probíhá velmi rychle.

4.4 Účinnost

Odlišný pohled na energetiku našeho motoru nabízí studium účinnosti limitního cyklu. Obecně platí, že nejúčinnější stroj není zdaleka nejvýkonnější, a naopak. Účinnost limitního cyklu definujeme vztahem

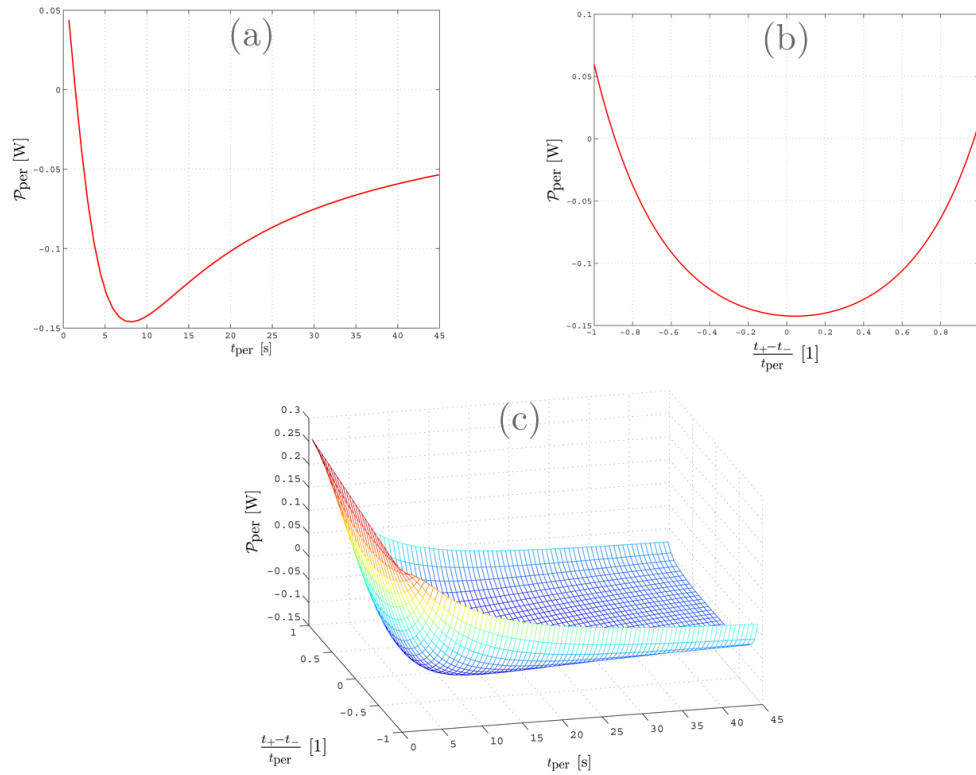
$$\eta \equiv - \frac{\mathcal{W}_{\text{per}}}{\mathcal{Q}_{\text{in}}} \quad , \quad (65)$$

kde \mathcal{W}_{per} je práce za periodu definována ROV. (62), \mathcal{Q}_{in} je celkové teplo přijaté limitním cyklem za jednu periodu.

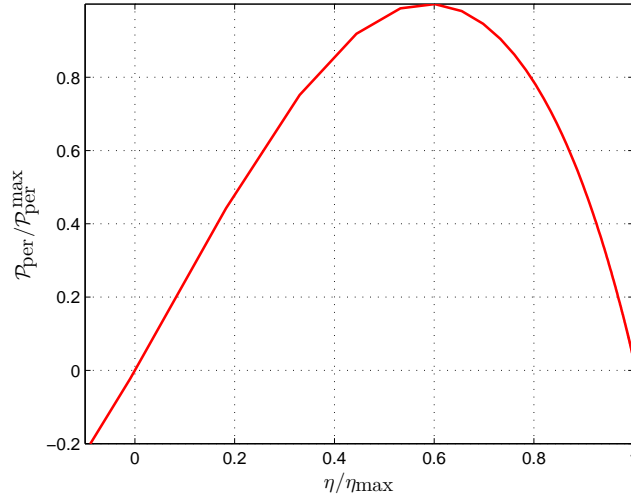
Maximální účinnost při pevných hodnotách parametrů h_1 , h_2 , T_+ , T_- , kde opět $T_+ < T_-$, má limitní cyklu při kvazistatické limitě. V takovém případě plyne z ROV. (55) a z OBR. 3.4 $\mathcal{Q}_{\text{in}} = Q_-$, kde

$$Q_- = \int_{t_+}^{t_{\text{per}}} E_1(t) \frac{dp(t)}{dt} dt \quad . \quad (66)$$

Nechť $h_1 \geq 0$, pak v kvazistatické limitě platí vztah (63). Po naznačené integraci dosadíme výraz (66) spolu s výrazem (63) do definice účinnosti (65). Výsledkem



Obrázek 4.2: Závislost výkonu limitního cyklu na periodě a její alokaci. Na obrázku (a) je demonstrováno minimum křivky výkonu v závislosti na periodě. Při výpočtu byly použity níže uvedené parametry limitního cyklu a alokace periody minimalizující křivku výkonu na obrázku (b). Obrázek (b) znázorňuje křivku výkonu limitního cyklu v závislosti na alokaci periody. Při výpočtu byly použity níže uvedené parametry a perioda t_{per} minimalizující výkonovou křivku vynesenu na obrázku (a). (c) Graf výkonu v závislosti na periodě limitního cyklu a její alokaci mezi jednotlivé větve. Křivky z obrázků (a) a (b) procházejí minimem výkonu na obrázku (c). Použité parametry limitního cyklu: $h_1 = 1 \text{ J}$, $h_2 = 5 \text{ J}$, $\beta_+ = 1 \text{ J}^{-1}$, $\beta_- = 0,1 \text{ J}^{-1}$, $\nu = 1 \text{ s}^{-1}$.



Obrázek 4.3: Závíslost normalizovaného výkonu na normalizované účinnosti. Použité hodnoty parametrů: $h_1 = 1 \text{ J}$, $h_2 = 5 \text{ J}$, $\beta_+ = 1 \text{ J}^{-1}$, $\beta_- = 0,1 \text{ J}^{-1}$, $\nu = 1 \text{ s}^{-1}$, $t_+ = t_-$. Teoretická účinnost η_{\max} je počítána ze vztahu (67), výkon je počítán numericky.

je

$$\eta_{\max} = \frac{\frac{1}{\beta_+} \ln \left[\frac{\cosh(\beta_+ h_2)}{\cosh(\beta_+ h_1)} \right] + \frac{1}{\beta_-} \ln \left[\frac{\cosh(\beta_- h_1)}{\cosh(\beta_- h_2)} \right]}{h_2 \tanh(\beta_+ h_2) - h_1 \tanh(\beta_- h_1) + \frac{1}{\beta_-} \ln \left[\frac{\cosh(\beta_- h_1)}{\cosh(\beta_- h_2)} \right]}, \quad (67)$$

což je maximální možná účinnost našeho stroje při daných hodnotách h_1, h_2, T_+, T_- , $T_+ < T_-$. Všimněme si, že vztah (67) nezávisí na celém experimentálním protokolu, ale pouze na uvedených parametrech.

Limita výrazu (67) pro velké h_2 je

$$\lim_{h_2 \rightarrow +\infty} \eta_{\max} = \eta_C \frac{\ln 2 - \frac{\beta_-}{\beta_+ - \beta_-} \ln[\cosh(\beta_+ h_1)] + \frac{\beta_+}{\beta_+ - \beta_-} \ln[\cosh(\beta_- h_1)]}{\ln 2 - \beta_- h_1 \tanh(\beta_- h_1) + \ln[\cosh(\beta_- h_1)]}, \quad (68)$$

kde

$$\eta_C = \frac{\frac{1}{\beta_-} - \frac{1}{\beta_+}}{\frac{1}{\beta_-}} = \frac{T_- - T_+}{T_-} \quad (69)$$

je účinnost Carnotova cyklu pracujícího mezi teplotami $T_-, T_+, T_- > T_+$. Položíme-

li $h_1 = 0$, z ROV. (68) plyne

$$\eta = \eta_C . \quad (70)$$

Výkonovou charakteristiku motoru můžeme popsat také následovně [13]. Na OBR. 4.3 jsme vynesli závislost normalizovaného výkonu na normalizované účinnosti. Parametrem křivky je perioda limitního cyklu. Účinnost limitního cyklu je monotonně rostoucí funkcí periody t_{per} . Typická závislost výkonu na periodě limitního cyklu je znázorněna na OBR. 4.2 (a). Právě tato závislost se promítá do chování výkonu na OBR. 4.3, kde také pozorujeme maximum výkonu při jisté periodě limitního cyklu. Této periodě odpovídá účinnost přibližně šedesát procent z maximální možné dosažitelné účinnosti η_{max} (viz ROV. (67)) pro dané parametry limitního cyklu. OBR. 4.3 nám také dovoluje nalézt jistý kompromis mezi strojem neúčinnějším a nejnákladnějším pomocí volby periody cyklu.

4.5 Entropie

V této poslední podkapitole provedeme entropickou bilanci typických realizací limitního cyklu z OBR. 3.1 – OBR. 3.4 V grafech OBR. 4.4 – OBR. 4.7 vynášíme těchto šest veličin:

- 1) okamžitou entropii systému $S_s(t)$,
- 2) okamžitou produkci entropie systému

$$\sigma_s(t) = \frac{dS_s(t)}{dt} = k_B \ln \left(\frac{p_1(t)}{p_2(t)} \right) [\lambda_1(t)p_1(t) - \lambda_2(t)p_2(t)] , \quad (71)$$

- 3) okamžitou produkci entropie rezervoáru

$$\begin{aligned} \sigma_r(t) &= -\frac{1}{T} \frac{dQ(t)}{dt} = -\frac{1}{T} \left[E_1(t) \frac{dp_1(t)}{dt} + E_2(t) \frac{dp_2(t)}{dt} \right] = \\ &= -\frac{1}{T} [E_1(t) - E_2(t)] [\lambda_1(t)p_1(t) - \lambda_2(t)p_2(t)] , \end{aligned} \quad (72)$$

- 4) celkovou produkci entropie v čase t (viz ROV. (61)),
- 5) okamžitou entropii rezervoáru

$$S_r(t) = -\frac{2}{T} \int_0^t E_1(\tau) [\lambda_1(\tau)p_1(\tau) - \lambda_2(\tau)p_2(\tau)] d\tau , \quad (73)$$

- 6) celkovou hodnotu entropie v čase t (viz ROV. (60)).

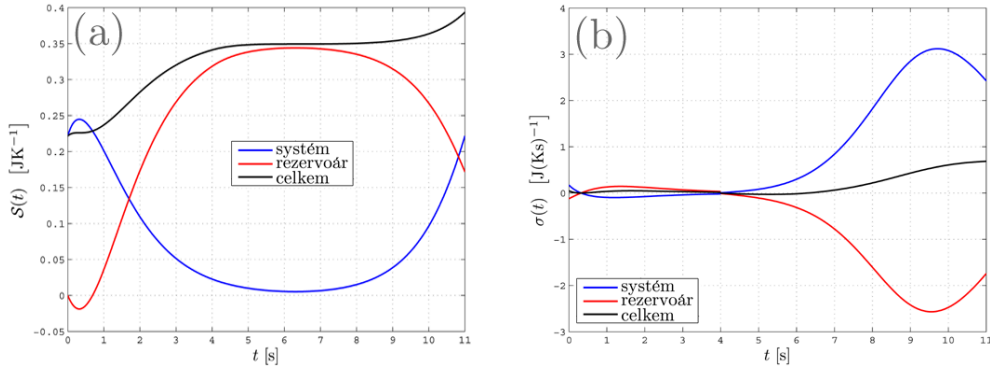
Zaměřme se nejdříve na obecné vlastnosti křivek zobrazených na OBR. 4.4 – OBR. 4.7. Na OBR. 4.4(a) – OBR. 4.7(a) jsou vyneseny okamžité entropie systému, rezervoárů a celkové okamžité entropie soustavy systém-rezervoár. Okamžitá entropie systému (modrá křivka) je na každém z těchto obrázků spojitou funkcí

času a je periodická s periodou t_s . Okamžitá celková entropie soustavy systém-rezervoár (černá křivka) je spojitou a neklesající funkci v každém okamžiku všech limitních cyklů. Okamžitá entropie rezervoáru (červená křivka) je spojitá, může být jak rostoucí, tak i klesající v závislosti na probíhající tepelné výměně mezi systémem a rezervoárem.

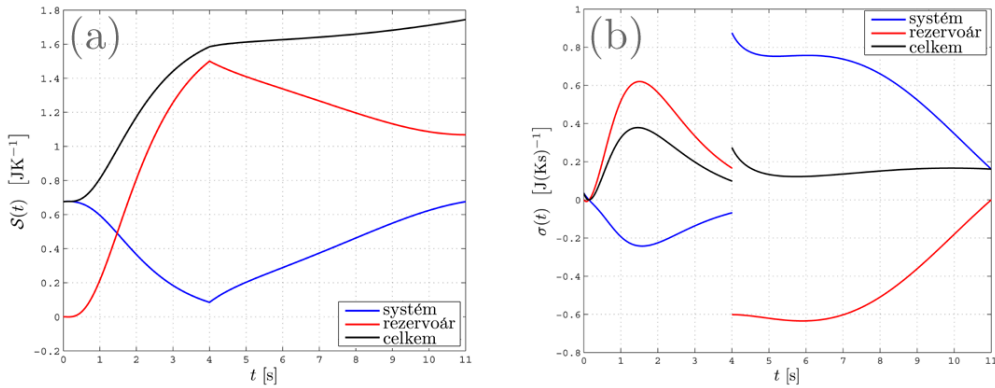
Okamžitou produkci entropie sledujeme na OBR. 4.4(b) – OBR. 4.7(b). Okamžitá celková produkce entropie soustavy systém-rezervoár (černá křivka) je v každém okamžiku periody na všech OBR. 4.4(b) – OBR. 4.7(b) nezáporná. Červené křivky v těchto grafech znamenají okamžité produkce entropie rezervoárů $\sigma_r(t)$. Z definice (58) je patrné, že pomocí těchto křivek, můžeme rozpoznat směr toku tepla v každém okamžiku limitního cyklu. Časy, v nichž systém odevzdává teplo rezervoáru odpovídají kladné produkci entropie rezervoáru. Naopak, odevzdává-li rezervoár teplo systému, je okamžitá produkce entropie rezervoáru záporná. Podobnou charakterizaci tepelné výměny jsme mohli provést i pomocí entropií rezervoárů. Platí: jestliže entropie rezervoáru během jistého časového intervalu klesá, odevzdává v tomto intervalu rezervoár teplo systému. Naopak roste-li entropie rezervoáru, přijímá rezervoár teplo od systému.

Na OBR. 4.4 je vynesena entropická bilance cyklu znázorněného na OBR. 3.1. Z tvaru křivky okamžité produkce entropie rezervoáru (červená křivka, OBR. OBR. 4.4 (b)) vidíme, že během druhé větve dochází výhradně k toku tepla z rezervoáru do systému, protože okamžitá produkce entropie rezervoáru je záporná. Během první větve pozorujeme jak úsek, kde teplo proudí do systému, tak případ, kdy teplo proudí do rezervoáru. Na OBR. 4.5(b) je úsek větve, v němž systém odevzdává teplo již velmi malý. OBR. 4.6 a OBR. 4.7 se vyznačují tím, že teplo během první větve proudí ze systému do rezervoáru během druhé větve naopak z rezervoáru do systému. Tyto úvahy jsou v souladu s úvahami z kapitoly KAP. 3, kde jsme našemu systému připsali efektivní teplotu. Skutečně můžeme konstatovat, že systém s vyšší efektivní teplotou, než je teplota rezervoáru odevzdává teplo rezervoáru a naopak, má-li rezervoár vyšší absolutní teplotu, než je efektivní teplota systému, dochází k toku tepla ze rezervoáru do systému.

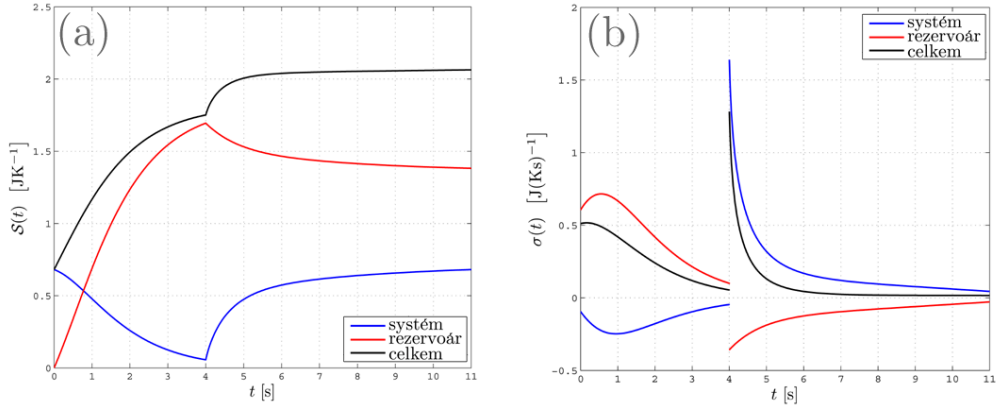
Na OBR. 4.7 je vynesena entropická bilance cyklu znázorněného na OBR. 3.4 – tzv. kvazistatické limity. Z OBR. 4.7 (a) vidíme, že černá křivka odpovídající celkové okamžité entropii má „schodovitý“ průběh – narůstá skokem vždy v oblastech střídání tepelných rezervoárů. Tento nárůst celkové entropie potvrzuje to, na co jsme již upozorňovali na konci KAP. 3. V případě $T_+ \neq T_-$ neexistuje rovnovážná limita našeho cyklu. Na druhé straně v samotném průběhu obou izotermických větví je celková entropie (černá křivka) konstantní.



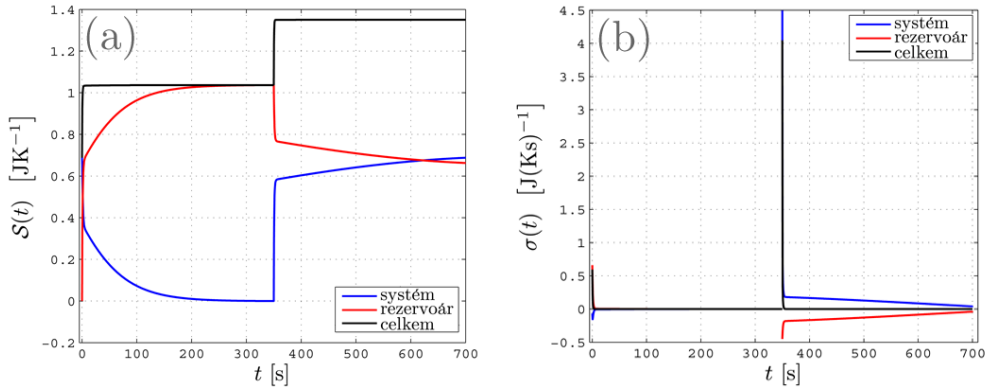
Obrázek 4.4: Entropická bilance limitního cyklu, v případě rovnosti teplot rezervoárů, s nimiž je systém v kontaktu v průběhu obou větví limitního cyklu. (a) Entropie systému $S_s(t)$, entropie rezervoáru $S_r(t)$, celková entropie termodynamické soustavy systém-rezervoár $S_c(t)$. (b) Produkce entropie systému $\sigma_s(t)$, produkce entropie rezervoáru $\sigma_r(t)$, celková produkce entropie termodynamické soustavy systém-rezervoár $\sigma_c(t)$. Parametry limitního cyklu: $h_1 = 1 \text{ J}$, $h_2 = 5 \text{ J}$, $t_+ = 4 \text{ s}$, $t_- = 7 \text{ s}$, $\beta_+ = \beta_- = 1 \text{ J}^{-1}$, $\nu = 1 \text{ s}^{-1}$.



Obrázek 4.5: Entropická bilance systému v případě křížení obou jeho větví. a) Entropie systému $S_s(t)$, entropie rezervoáru $S_r(t)$, celková entropie termodynamické soustavy systém-rezervoár $S_c(t)$. (b) Produkce entropie systému $\sigma_s(t)$, produkce entropie rezervoáru $\sigma_r(t)$, celková produkce entropie termodynamické soustavy systém-rezervoár $\sigma_c(t)$. Parametry limitního cyklu: $h_1 = 0 \text{ J}$, $h_2 = 5 \text{ J}$, $t_+ = 4 \text{ s}$, $t_- = 7 \text{ s}$, $\beta_+ = 1 \text{ J}^{-1}$, $\beta_- = 0,28 \text{ J}^{-1}$, $\nu = 1 \text{ s}^{-1}$.



Obrázek 4.6: Entropická bilance limitního cyklu – záporná plocha cyklu. a) Entropie systému $S_s(t)$, entropie rezervoáru $S_r(t)$, celková entropie termodynamické soustavy systém-rezervoár $S_c(t)$. (b) Produkce entropie systému $\sigma_s(t)$, produkce entropie rezervoáru $\sigma_r(t)$, celková produkce entropie termodynamické soustavy systém-rezervoár $\sigma_c(t)$. Parametry limitního cyklu: $h_1 = 1 \text{ J}$, $h_2 = 5 \text{ J}$, $t_+ = 4 \text{ s}$, $t_- = 7 \text{ s}$, $\beta_+ = 1 \text{ J}^{-1}$, $\beta_- = 0,1 \text{ J}^{-1}$, $\nu = 1 \text{ s}^{-1}$.



Obrázek 4.7: Entropická bilance limitního cyklu – kvazistatická limita. a) Entropie systému $S_s(t)$, entropie rezervoáru $S_r(t)$, celková entropie termodynamické soustavy systém-rezervoár $S_c(t)$. (b) Produkce entropie systému $\sigma_s(t)$, produkce entropie rezervoáru $\sigma_r(t)$, celková produkce entropie termodynamické soustavy systém-rezervoár $\sigma_c(t)$. Parametry limitního cyklu: $h_1 = 1 \text{ J}$, $h_2 = 5 \text{ J}$, $t_+ = t_- = 350 \text{ s}$, $\beta_+ = 1 \text{ J}^{-1}$, $\beta_- = 0,1 \text{ J}^{-1}$, $\nu = 1 \text{ s}^{-1}$.

5 Závěr

V práci jsme uvažovali model dvoudobého tepelného motoru založený na manipulaci dvouhladinovým systémem. Dynamika pravděpodobnosti obsazení energetických hladin byla řízena Pauliho řídicí rovnicí. Periodickým vnějším působením byl dvouhladinový systém uveden do stabilního periodického režimu – limitního cyklu. V práci se podařilo vypočítat přesnou (tj. nikoliv pouze lineární) odezvu motoru na vnější působení a charakterizovat motor z hlediska práce za periodu, účinnosti a výkonu. Současně byla provedena přesná entropická bilance limitního cyklu a to jak z hlediska systému, tak pokud jde o rezervoár. Diskutovány byly tři kvalitativně odlišné typy limitního cyklu. Náš příspěvek poskytuje poměrně vzácnou příležitost pro exaktní studium nerovnovážných cyklických dějů. Byli jsme tedy svědky zajímavých jevů, které jsou důsledky kladné produkce entropie vesmíru a v rovnovážné termodynamice se neobjevují. Především máme na mysli závislost výkonu na periodě cyklu, závislost práce za cyklus na rozdělení periody mezi jednotlivé větve limitního cyklu, a závislosti výkonu na účinnosti našeho motoru.

Nepřestáváme zkoumat další vlastnosti limitního cyklu. V této chvíli jsme zařazení do recenzního řízení, v němž se rozhoduje o přijetí posteru s tímto modelem na konferenci FQMT 08 [14].

Literatura

- [1] L. Gammaitoni, P. Hanggi, P. Jung, and F. Marchesoni: *Stochastic Resonance*. Rev. Mod. Phys., **70**, 223-287 (1998).
- [2] F. Ritort: *Nonequilibrium fluctuations in small systems: From physics to biology*. Advances in Chemical Physics, **137**, 31-123 (2008).
- [3] M. Manosas, J. D. Wen, P. T. X. Li, S. B. Smith, C. Bustamante, I. Tinoco Jr and F. Ritort: *Force unfolding kinetics of RNA using optical tweezers. I. Effects of experimental variables on measured results*. Biophysical Journal, **92**, 2996-3009 (2007).
- [4] M. Manosas, J. D. Wen, P. T. X. Li, S. B. Smith, C. Bustamante, I. Tinoco Jr and F. Ritort: *Force unfolding kinetics of RNA using optical tweezers. II. Modeling experiments*. Biophysical Journal, **92**, 3010-3021 (2007).
- [5] H. B. Callen: *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley and Sons, New York, 1985.
- [6] N. G. van Kampen: *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1985.
- [7] R. M. Mazo: *Brownian Motion: Fluctuations, Dynamics and Applications*. Clarendon Press, Oxford, 2002.
- [8] P. Hanggi, P. Talkner, and M. Borkovec: *Reaction-rate theory: Fifty years after Kramers*. Rev. Mod. Phys., **62**, 251-290 (1990).
- [9] R. M. Wilcox: *Exponential operators and parameter differentiation in quantum physics*. J. Math. Phys., **8**, 962-982 (1966).
- [10] V. Jarník: *Diferenciální rovnice v komplexním oboru*. Academia, Praha, 1975.
- [11] L. J. Slater: *Generalized Hypergeometric Functions*. Clarendon Press, Cambridge, 1966.
- [12] T. Feldmann, E. Geva, R. Kosloff, P. Salamon: *Heat engines in finite time governed by master equations*. Am. J. Phys. **64** (4), 485-492 (1996).
- [13] J. M. Gordon: *Generalized power versus efficiency characteristics of heat engines: the thermoelectric generator as an instructive illustration*. Am. J. Phys. **59** (6), 551-555 (1991).
- [14] P. Chvosta, V. Holubec, A. Ryabov *Thermodynamics of two-stroke engine based on periodically driven two-level system*. Poster na konferenci FQMT08, v recenzním řízení.