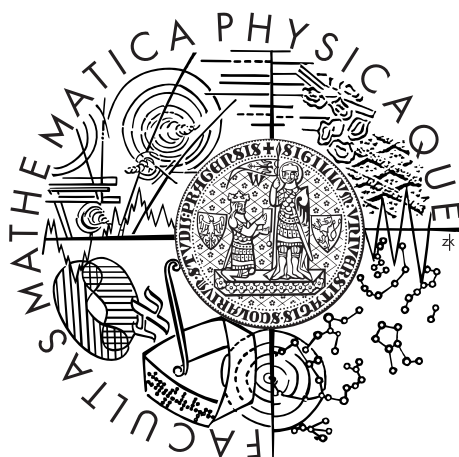


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Filip Klimovič

Zkoumání nových definic termodynamické účinnosti

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Viktor Holubec, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: obecná fyzika

Praha 2015

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 30. července 2015

Podpis autora

Tímto chci poděkovat váženému RNDr. Viktoru Holubci, Ph.D. za ochotné vedení mé bakalářské práce, za pomoc s výpočty a s opravou chyb a především za bezbřehou trpělivost s mým tvůrčím výkonem. Děkuji.

Název práce: Zkoumání nových definic termodynamické účinnosti

Autor: Filip Klimovič

Katedra: Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Viktor Holubec, Ph.D.

Abstrakt: Představíme jednoduchý diskrétní model molekulárního motoru. Běh motoru je silně ovlivněn tepelným pohybem okolních molekul. Proto termodynamické veličiny tepla a práce pozorované na mezoskopické úrovni fluktuují. Zaměříme se na účinnost motoru, která je též fluktuující veličinou. Pravděpodobnostní rozdělení zmíněných veličin vyšetřujeme analyticky i pomocí Monte Carlo simulací. Analytické výpočty provádíme exaktně pro krátké trajektorie, pro dlouhé s využitím teorie velkých deviací. Kromě hodnot zkoumáme na účinnosti i samotnou definici. Na výsledcích demonstrujeme zajímavé vlastnosti funkce velkých deviací pro účinnost, které uvádí literatura. Ukážeme však, že existuje jednoduchý příklad motoru, pro který vlastnosti funkce velkých deviací považované za obecné neplatí.

Klíčová slova: stochastická termodynamika, definice termodynamické účinnosti, Brownovské motory

Title: Carnot efficiency revisited

Author: Filip Klimovič

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: RNDr. Viktor Holubec, Ph.D.

Abstract: We introduce a simple discrete model of a molecular heat engine. The engine's dynamics is strongly influenced by thermal motion of ambient molecules. Thermodynamic quantities of heat and work observed at mesoscopic scale are thus fluctuating. We focus on the efficiency of the engine, which fluctuates as well. We use analytic methods as well as Monte Carlo simulations in order to examine probability distribution of quantities mentioned above. Exact analytic solution is found in case of short trajectories, while large deviation theory is exploited for long ones. Our interest in the efficiencies' definition is no less than in its values. Properties of the large deviation function stated in literature are demonstrated within the results. Meanwhile we show an example of an engine, where the properties regarded as general are not applied.

Keywords: stochastic thermodynamics, definition of thermodynamic efficiency, Brownian motors

Obsah

Obsah	1
1 Úvod	2
1.1 Historický úvod	2
1.2 Stochastická termodynamika	3
1.3 Obsah práce	3
2 Model motoru	4
2.1 Dvouladinový model	4
2.2 Pracovní protokol	5
2.3 Dynamika	6
2.4 Propagátory	8
2.5 Simulace trajektorií	9
3 Termodynamické veličiny	10
3.1 Střední hodnoty	10
3.2 Teplo a práce na úrovni trajektorií	11
3.3 Definice účinnosti	13
3.4 Pravděpodobnostní rozdělení účinnosti	15
3.5 Simulace s termodynamickými veličinami	16
4 Teorie velkých odchylek	19
4.1 Teorie velkých odchylek	19
4.2 Výpočet funkce velkých odchylek	19
4.3 Účinnost η_h	22
4.4 Účinnost η_{in}	25
5 Závěr	28
Seznam použité literatury	29

1. Úvod

Tato teoretická práce je zaměřena na zkoumání termodynamické účinnosti tzv. Brownových motorů. Studium těchto malých strojů, které pracují např. uvnitř živých buněk, spadá do kategorie stochastické termodynamiky. V úvodu si prohlédneme časovou osu vývoje termodynamiky a tepelných motorů a se stochastickou termodynamikou se krátce seznámíme. Poté si upřesníme, co tato práce obsahuje.

1.1 Historický úvod

Stroje konající práci místo lidí jsou nedílnou součástí našich všedních životů. Vykonaná práce však musí být hrazena z nějakého zdroje energie. Důležitým typem jsou tepelné stroje – ať už tepelné motory, které převádí část dodané tepelné energie na energii mechanickou, nebo ledničky pracující přesně naopak.



Obrázek 1.1: Aeolipile. [1]

Historie tepelných motorů se píše již dluho. Jako první demonstroval „sílu“ ohně před bezmála dvěma tisíci lety Hérón Alexandrijský na svém modelu zvaném *Aeolipile*, který je poháněn rozpínající se vodní parou, viz Obr. 1.1. Další významný vývoj však přichází až v 18. století, kdy se objevuje první průmyslově použitelný parní stroj. Následné zdokonalování parních strojů jde ruku v ruce s rozvojem termodynamiky ve století 19. Za zakladatele moderní termodynamiky je považován Sadi Carnot. Ve svém fundamentálním díle z roku 1824 [2] na modelu Carnotova cyklu demonstruje, že k získání mechanické energie potřebujeme mít k dispozici dvě tělesa s různými teplotami, a

dává omezení na maximální účinnost stroje periodicky operujícího právě mezi horkým a chladným tepelným rezervoárem. Carnotova účinnost je však dosažena pouze při rovnovážné, nekonečně pomalé realizaci pracovního cyklu. Tehdy je však výkon stroje nulový.

Klasická termodynamika vznikla za účelem studia tepelných strojů a zkoumá tedy procesy pozorované na makroskopické úrovni. V dnešní době však již umíme zacházet s jednotlivými makromolekulami. Jsme například schopni experimentálně sledovat malou koloidní částici ve vodném prostředí chycenou v tzv. laserové pastí [3]. Laserový svazek vytváří přibližně parabolický potenciál, jehož tvar a intenzitu můžeme kontrolovat, a uvnitř se nachází pozorovaná částice. Při každé realizaci experimentu však pozorujeme jinou trajektorii částice. Ta totiž podléhá Brownovu tepelnému pohybu v důsledku chaotických nárazů okolních molekul vody. Dochází tak k výměně tepla mezi systémem a jeho okolím. Při změně intenzity laseru dochází ke změně potenciální energie systému, což odpovídá konání práce. Je zřejmé, že vyměněné teplo a vykonaná práce za daný časový interval jsou náhodné veličiny. A zde již nevystačíme s klasickou termodynamikou a musíme svůj zrak upřít k termodynamice stochastické.

1.2 Stochastická termodynamika

Věnujeme se zkoumání tzv. *mezoskopických systémů*. Systémů velkých na to, abychom museli sáhnout ke kvantovému popisu, a malých vzhledem ke statistickým vlastnostem systémů makroskopických. Ze statistické fyziky víme, že druhá věta termodynamická má na rozdíl od jiných fyzikálních zákonů statistický charakter. To je důvod, proč nám neposlouží příliš dobře pro předvídání chování mezoskopického systému nebo dokonce jediné makromolekuly. Druhá věta termodynamická, tak jak ji známe, tedy ve stochastické termodynamice platí, avšak pouze pokud daný systém sledujeme dostatečně dlouho. V konečném časovém intervalu můžeme pozorovat i záporný přírůstek entropie s malou, přesto nenulovou pravděpodobností.

V devadesátých letech 20. století se rozvíjí stochastická termodynamika. Z matematického hlediska popisuje časový vývoj pozorovaného systému jako stochastický proces. Za hlavní úspěchy tohoto snažení se považují nečetná, zato zcela obecně platná tvrzení. Nazývají se flukтуаční teorémy [4] a představují přímé zobecnění druhé věty termodynamické. Kvantifikují totiž pravděpodobnost, že bude porušena. Udávají např. pravděpodobnost daného záporného přírůstku entropie. Stochastická termodynamika studuje funkcionály výše zmíněných stochastických procesů jako jsou teplo a práce.

1.3 Obsah práce

V následující kapitole představíme jednoduchý diskrétní model molekulárního motoru s jedním časově symetrickým a druhým nesymetrickým pracovním protokolem. Dynamika motoru je popsána mistrovskou rovnicí, pro kterou nalezneme stacionární řešení a porovnáme s výsledky Monte Carlo simulace.

Ve třetí kapitole zavedeme termodynamické veličiny jak ve smyslu středních hodnot, tak především na úrovni jednotlivých trajektorií. Není zcela zřejmé, jakým způsobem definovat přijaté teplo ve světě velkých fluktuací. Ke standardní definici přidáme jednu novou. Pro každou z definic tepla dostáváme jednu definici účinnosti. Distribuce pro práci, teplo i účinnost hledáme pro krátké trajektorie exaktním analytickým výpočtem a opět porovnáme se simulací.

Pro dlouhé trajektorie využijeme teorie velkých deviací v kapitole čtvrté. Spojité hustoty jsou popsány funkcí velkých odchylek. Na výsledcích pro nesymetrický protokol demonstrujeme nedávno objevené obecné vlastnosti funkce velkých deviací pro účinnost [5], [6]. Maximum funkce velkých deviací odpovídá klasické účinnosti. Tato funkce též nabývá lokálního minima a účinnost nemá momenty. Na symetrickém protokolu na druhou stranu ukážeme, že tyto vlastnosti zcela obecné nejsou. Uvidíme příklad motoru, jehož účinnost není popsána žádnou spojitou funkcí velkých odchylek.

Dále v této kapitole budeme zkoumat vzájemný vztah obou definic tepla a účinnosti. Na výsledcích Monte Carlo simulací ukážeme, že pro velmi dlouhé trajektorie se sjednotí pravděpodobnostní rozdělení obou tepel i účinností. To nám napoví, jak spolu souvisí také funkce velkých deviací.

Nakonec budeme diskutovat užitečnost obou definic termodynamické účinnosti a shrneme výsledky dosažené v této práci.

2. Model motoru

V této kapitole představíme model motoru a budeme vyšetřovat, jak motor pracuje. Zde se však omezíme pouze na zkoumání jeho dynamiky. Otázkou energetické bilance se budeme zabývat v dalších kapitolách. V pravděpodobnostním popisu využijeme teorie markovovských řetězců. Porovnáme výsledky získané analyticky výpočty a Monte Carlo simulací.

2.1 Dvouhladinový model

Náš model motoru si můžeme přiblížit jako systém o dvou policích a jedné kuličky v lázni. V této zjednodušené podobě police představují dvě energetické hladiny E_1 , E_2 . Umístění kuličky na jedné z obou polic nám říká, která energetická hladina je v daném okamžiku obsazená. Systém se nachází v lázni, tedy je v kontaktu s tepelným rezervoárem o určité teplotě T .

Hladiny E_1 , E_2 jsou obsazeny s pravděpodobnostmi p_1 resp. p_2 , pro něž zřejmě platí vztah:

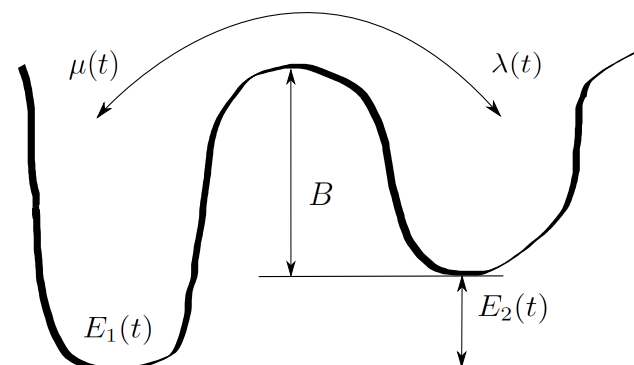
$$p_1 + p_2 = 1. \quad (2.1)$$

Jako *stav systému* nazveme vektor P :

$$P = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Při konkrétní realizaci je obsazená vždy jedna energetická hladina. Je-li obsazená hladina E_i , řekneme, že se systém nachází v *poloze* i .

Obecně nemůžeme s jistotou předpovědět, ve které poloze se systém bude nacházet. Je však zřejmé, že jsou-li energetické hladiny E_1 a E_2 a teplota T konstantní, dospěje do rovnovážného stavu. Přidejme do našeho systému ještě konečně velkou energetickou bariéru B mezi hladiny E_1 a E_2 , kterou je nutné překonat pro přechod z jedné polohy do druhé. Intenzitu přeskoků z polohy 1 do polohy 2 označme λ . Přeskoky z polohy 2 do polohy 1 popisuje intenzita μ , viz Obr. 2.1. Dá se ukázat, že energetická bariéra nemá vliv na rovnovážný stav systému, ale pouze na jeho dynamiku, kterou se budeme zabývat později v této kapitole.



Obrázek 2.1: Dvouhladinový systém a přechody mezi oběma energetickými hladinami.

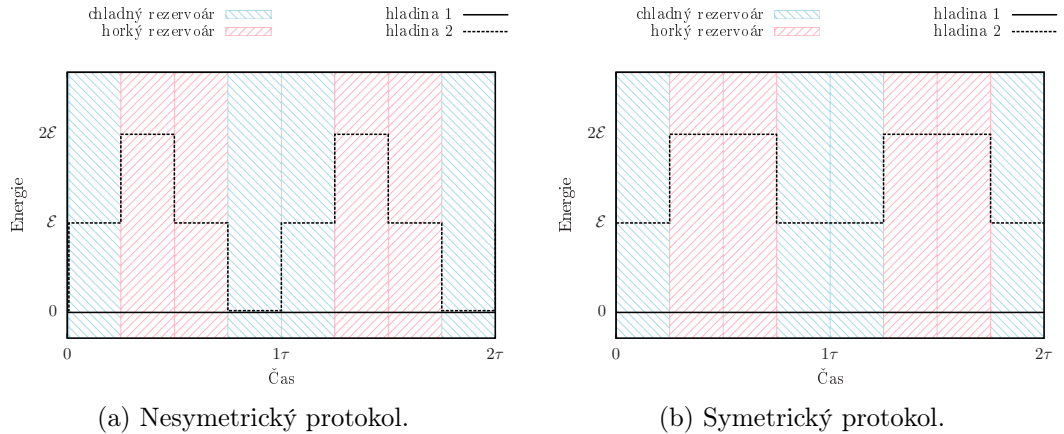
2.2 Pracovní protokol

Nyní uvedeme náš motor do pohybu. Necháme jej operovat pod cyklickým pracovním protokolem s periodou τ . Obecně se v průběhu cyklu mění pozice energetických hladin a teplota rezervoáru. S ohledem na řešitelnost modelu volíme protokol následujícím způsobem.

Nechť se cyklus skládá z *fází*, nebo též *větví*, délky $\tau/4$. V průběhu každé větve zůstávají energetické hladiny E_1 , E_2 a teplota rezervoáru T konstantní. Mezi větvemi se mění skokem konečné velikosti. Pro pracovní protokoly dále použité v této práci viz Obr. 2.2.

Rozlišujeme časově symetrické a nesymetrické protokoly. Tedy ptáme se, jestli se protokol změní, když otočíme běh času. Na symetrických protokolech bylo pozorováno, že Carnotova účinnost $\eta_c = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ [2] leží v lokálním minimu hustoty pravděpodobnosti [5]. Nesymetrické protokoly jsou však obecnější a častěji využívané. Např. Carnotův cyklus je časově nesymetrický.

Zdůrazníme, že má-li být protokol cyklický, je nutné, aby se motor nacházel ve stejném bodě protokolu na začátku a na konci periody. Jako součást cyklu je tedy třeba započítat i všechny změny energetických hladin na přelomu fází. Změny hladin uvažujeme vždy součástí následující větve.



Obrázek 2.2: Pracovní protokoly, se kterými budeme pracovat. E_1 a E_2 popisují vývoj energetických hladin. Teplota rezervoáru T střídavě nabývá hodnot T_c a T_h .

Hodnoty parametrů, které se v průběhu cyklu mění, mají vliv na intenzitu přechodů mezi oběma polohami systému. Intenzity přechodů λ a μ hrají zásadní roli v popisu časového vývoje systému.

$$\lambda(t) = \exp\left[-\frac{E_2(t) + B}{k_B T(t)}\right] \quad (2.3)$$

$$\mu(t) = \exp\left[-\frac{B}{k_B T(t)}\right]. \quad (2.4)$$

k_B je Boltzmannova konstanta. Boltzmannovu konstantu volíme jako jednotku:

$$k_B = 1 \quad (2.5)$$

V takové soustavě jednotek měříme teplotu v jednotkách energie.

2.3 Dynamika

Nyní se budeme zabývat časovým vývojem pravděpodobností obsazení obou hladin. Předpokládáme, že dynamika našeho systému je *markovovská*, a proto k jejímu popisu využijeme teorie markovovských řetězců [7]. Jedná se o stochastické procesy s následující vlastností. Známe-li stav systému v přítomném okamžiku, potom jeho stav v budoucnosti nezávisí na tom, jakým způsobem systém současného stavu dosáhl. Předpokládáme, že tato vlastnost je v našem systému splněna. Stav systému v budoucnosti závisí pouze na poloze, ve které se systém právě teď nachází, nikoliv však na tom, kdy a odkud se systém do současné polohy dostal.

Takový proces matematicky popisuje *mistrovská rovnice*. Pro stav systému v čase t platí:

$$\frac{d}{dt}P(t) = -L(t)P(t), \quad (2.6)$$

kde $L(t)$ je *matice přechodových rychlostí*:

$$L(t) = \begin{pmatrix} +\lambda(t) & -\mu(t) \\ -\lambda(t) & +\mu(t) \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Řídící rovnice je tedy vlastně soustavou dvou lineárních obyčejných diferenciálních rovnic prvního řádu s nekonstatními koeficienty

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}p_1(t) &= -\lambda(t)p_1(t) + \mu(t)p_2(t) \\ \frac{d}{dt}p_2(t) &= +\lambda(t)p_1(t) - \mu(t)p_2(t). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Normovací podmínka (2.1) nám dovolí zavést veličinu $y(t)$:

$$y(t) = p_1(t) - p_2(t), \quad (2.9)$$

která bude jednoznačně popisovat průběh pravděpodobností $p_1(t)$ a $p_2(t)$:

$$\begin{aligned} p_1(t) &= \frac{1 + y(t)}{2} \\ p_2(t) &= \frac{1 - y(t)}{2}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dále zavedeme označení

$$\xi(t) = \mu(t) + \lambda(t) \quad (2.11)$$

$$\chi(t) = \mu(t) - \lambda(t) \quad (2.12)$$

a převedeme mistrovskou rovnici na následující tvar. Soustava se tak redukuje na jednu obyčejnou diferenciální rovnici

$$\frac{d}{dt}y(t) + \xi(t)y(t) = \chi(t), \quad (2.13)$$

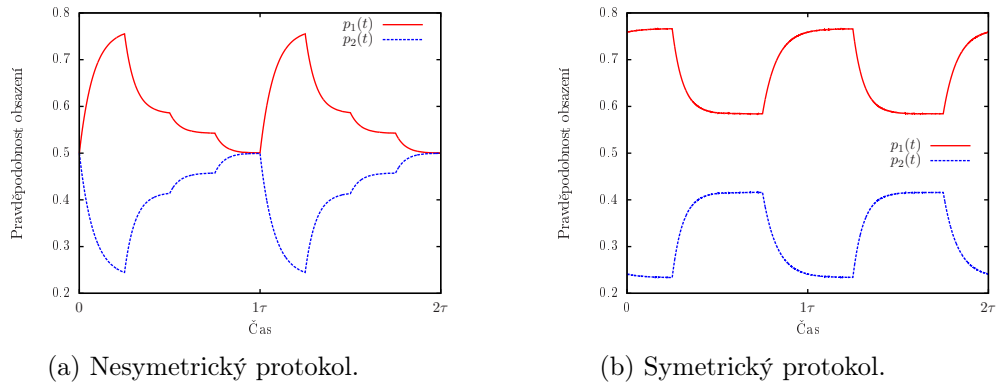
jejíž řešení umíme obecně vyjádřit jako:

$$y(t) = \left[\exp \left(- \int_0^t \xi(t') dt' \right) \right] \left[\int_0^t \chi(t') \exp \left(\int_0^{t'} \xi(t'') dt'' \right) dt' + c \right], \quad (2.14)$$

kde $c = y(0)$ je integrační konstanta daná počáteční podmínkou. Řešení nevyjadřujeme explicitně, nýbrž provádíme numerickou integraci. Nyní musíme zvolit číselné hodnoty parametrů, viz. tabulku 2.1. Výslednou funkci $y(t)$ pomocí vztahů (2.10) převedeme zpět na časový průběh pravděpodobností $p_1(t)$ a $p_2(t)$, viz Obr. 2.3.

\mathcal{E}	B	T_c	T_h	τ
2.375	0.05	2	14	10

Tabulka 2.1: Hodnoty parametrů našeho modelu.



Obrázek 2.3: Dynamika motoru. Na začátku větve skokem změníme parametry a tím i rovnovážný stav systému. Systém pak exponenciálně relaxuje směrem k rovnovážnému stavu. Všimněme si, že volbou počáteční podmínky jsme uvedli motor do stacionárního stavu už na začátku.

Elementy matice L jsou zřejmě po částech konstantní. V průběhu jednotlivých fází se nemění. V každé větvi systém relaxuje do rovnovážné polohy, která je daná podmínkou:

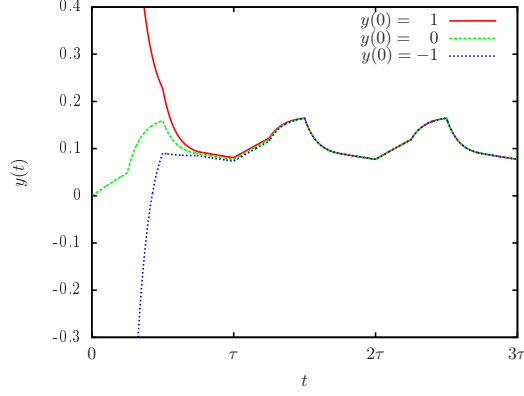
$$\frac{d}{dt}y(t) = 0. \quad (2.15)$$

Počáteční podmínku $y(0)$ volíme tak, aby se motor nacházel už od samého začátku ve *stacionárním stavu* a vyhnul se tak tzv. tranzitorním jevům, viz Obr. 2.4. Obecně se stacionární stav liší od stavu rovnovážného. Shodovaly by se v limitě rovnovážného cyklu. Stacionární stav je dán podmínkou:

$$y(t) = y(t + \tau). \quad (2.16)$$

To znamená, že se systém po uplynutí jedné periody pracovního protokolu nachází ve stejném stavu. Porovnáním $y(0) = y(\tau)$ a dosazením obecného řešení pro $y(t)$ (2.14) získáme stacionární počáteční podmínku:

$$c = \frac{\left[\exp\left(-\int_0^\tau \xi(t') dt'\right) \right] \left[\int_0^\tau \chi(t') \exp\left(\int_0^{t'} \xi(t'') dt''\right) dt' \right]}{1 - \left[\exp\left(-\int_0^t \xi(t') dt'\right) \right]} \quad (2.17)$$



Obrázek 2.4: Tranzitorní jevy. Průběhy $y(t)$ v závislosti na počáteční podmínce $y(0)$ pro náš nesymetrický protokol. Pro účely tohoto obrázku jsme použili mnohonásobně zvětšenou energetickou bariéru $B = 20.05$, aby byly tranzitorní jevy lépe pozorovatelné.

2.4 Propagátory

Nyní zavedeme tzv. propagátory. Propagátor je takový objekt R , který splňuje rovnost:

$$P(t) = R(t, t_0)P(t_0). \quad (2.18)$$

V případě dvouhladinového modelu se bude jednat o matici rozměru 2×2 . Propagátor, nebo též Greenova funkce mistrovské rovnice, nám říká, jak se za časový interval (t_0, t) vyvine stav systému P . Element r_{ij} je pravděpodobnost, že se na konci systém vyskytuje v poloze i za podmínky, že se na začátku nacházel v poloze j . Stále musí zůstat zachovaná normovací podmínka pro pravděpodobnost (2.1). Proto zřejmě platí:

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 r_{ij} p_j = 1, \quad (2.19)$$

kde p_j značí pravděpodobnost obsazení j -té hladiny v čase t_0 .

Předpis pro propagátor získáme dosazením definice propagátoru (2.18) do mistrovské rovnice (2.6). Integrací dostaneme propagátor ve tvaru:

$$R(t, t_0) = \exp \left[- \int_{t_0}^t L(t') dt' \right] \quad (2.20)$$

Jednoduše můžeme sestavit propagátory pro každou z větví protokolu, kde jsou parametry konstantní. Propagátor pro k -tou větev označíme R_k :

$$R_k = R \left(\frac{k}{4}\tau, \frac{(k-1)}{4}\tau \right) = \exp \left[\frac{-\tau}{4} L_k \right], \quad (2.21)$$

kde L_k je matice přechodových rychlostí pro k -tou větev. Propagátor R_c pro celou periodu τ pracovního cyklu získáme násobením propagátorů pro jednotlivé větve. Vývoj stavu P za jednu periodu tedy zapíšeme jako:

$$P(\tau) = R_c P(0) = R_4 R_3 R_2 R_1 P(0). \quad (2.22)$$

Je zřejmé, že má-li stav $P(0)$ splňovat podmínku stacionárního stavu (2.16), musí být vlastním vektorem propagátoru R_c s vlastním číslem 1. Propagátor pro libovolný počet cyklů získáme násobením propagátoru R_c se sebou samým.

Řešení mistrovské rovnice v podobě propagátorů (2.20) je ekvivalentní obecnému řešení (2.14). Výběr postupu závisí na preferencích. Při detailním pozorování dynamiky systému jsme využili přímý výpočet. Naopak propagátory R_k dále využijeme v následujících kapitolách, kde vystačíme se znalostí stavu systému na přelomu fází. Zároveň budeme moci tyto a odvozené propagátory pohodlně skládat maticovým násobením.

2.5 Simulace trajektorií

Dalším možným přístupem k vyšetřování pravděpodobnosti obsazení hladin je simulace Monte Carlo. Generujeme velké množství N náhodných trajektorií a v každém časovém okamžiku provedeme středování polohy přes celý soubor. Nechtě se v čase t nachází N_1 trajektorií v poloze 1 a N_2 trajektorií v poloze 2. Pravděpodobnosti p_1 a p_2 pak vyjádříme takto:

$$\begin{aligned} p_1(t) &= \frac{N_1(t)}{N} \\ p_2(t) &= \frac{N_2(t)}{N}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Časové okamžiky přechodů systému mezi hladinami E_1 a E_2 simulujeme následujícím způsobem [8]. V daném čase t_0 generujeme náhodné číslo X s uniformním rozdělením pravděpodobnosti na intervalu $[0, 1)$ a porovnáme ho s distribuční funkcí $F(t_0, t)$ pro přeskoky. Takové t , pro které nastane rovnost $X = F$, je časem následujícího přeskoky. Distribuční funkce $F(t_0, t)$ nám říká, jaká je pravděpodobnost, že v čase t již k přechodu mezi hladinami došlo. Jedná se vlastně o integrál z hustoty pravděpodobnosti přeskoků v čase s počáteční podmínkou $F(t_0, t_0) = 0$. Přecházení systému mezi hladinami popisuje nehomogenní Poissonův proces [8]. V případě našeho modelu má distribuční funkce tvar:

$$F_\lambda(t_0, t) = 1 - \exp \left[- \int_{t_0}^t \lambda(t') dt' \right] \quad (2.24)$$

pro přechody z polohy 1 do polohy 2, resp.

$$F_\mu(t_0, t) = 1 - \exp \left[- \int_{t_0}^t \mu(t') dt' \right] \quad (2.25)$$

pro přechody opačným směrem.

Generovali jsme $N = 5 \cdot 10^6$ trajektorií a využili vztahů (2.23) k získání pravděpodobností $p_1(t)$ a $p_2(t)$, viz Obr. 2.3. Porovnali jsme závislost $y(t)$ získanou pomocí Monte Carlo simulace s analytickým řešením mistrovské rovnice. Výsledky se shodují velmi dobře. Rozdíl nepřesáhne jednu tisícinu.

3. Termodynamické veličiny

V této kapitole definujeme termodynamické veličiny, které budeme na našem modelu vyšetřovat. Jmenovitě se jedná o vnitřní energii, teplo, práci a účinnost, které zavedeme jednak ve smyslu středních hodnot, a především podél jednotlivých trajektorií.

3.1 Střední hodnoty

V minulé kapitole jsme získali předpis pro časový vývoj pravděpodobností $p_1(t)$, $p_2(t)$. To nám umožní přístupem klasické termodynamiky a statistické fyziky definovat termodynamické veličiny ve smyslu jejich středních hodnot.

Vnitřní energii $U(t)$ našeho dvouhladinového systému vyjádříme jako vážený průměr energií hladin E_1 a E_2 s váhami danými pravděpodobnostmi obsazení obou hladin:

$$U(t) = \sum_{i=1}^2 E_i(t) p_i(t). \quad (3.1)$$

Derivováním podle času dostaneme vztah:

$$\frac{d}{dt} U(t) = \sum_{i=1}^2 \frac{dE_i(t)}{dt} p_i(t) + \sum_{i=1}^2 E_i(t) \frac{dp_i(t)}{dt}. \quad (3.2)$$

Díky našemu pracovnímu protokolu, kde jsou energie hladin po částech konstantní a mění se pouze nekonečně rychlými skoky, můžeme zapsat změnu vnitřní energie ΔU za určitý počet pracovních fází, tj. za daný časový interval, následujícím způsobem (Vzhledem k tomu, že hladinu E_1 volíme nulovou, můžeme vynechat sumaci přes index i):

$$\Delta U = \sum_{\text{skoky}} \Delta E_k p_k + \sum_{\text{fáze}} E_k \Delta p_k. \quad (3.3)$$

ΔE_k značí posun energetické hladiny na počátku k -té větve, kdy je hladina obsazená s pravděpodobností p_k . E_k je energie hladiny při k -té fázi, během které se pravděpodobnost jejího obsazení změní o Δp_k .

První člen na pravé straně rovnice (3.3) odpovídá změnám energetických hladin. Jelikož změna proběhne vždy nekonečně velkou rychlostí, nezmění se stav systému P v jejím průběhu. Hodnota energetické hladiny se mění účinkem vnější síly. Posunutím obsazené hladiny tedy systém získává energii od vnějšího zdroje, který ovládá pracovní protokol. Toto předávání energie odpovídá konání práce W . Naproti tomu druhý člen na pravé straně odpovídá změnám stavu P , ve kterém se systém nachází, v průběhu větvi, kdy jsou energetické hladiny konstantní. Obsazení hladin se mění pomocí náhodných přeskoků systému z jedné polohy do druhé. Energie potřebná k přeskokům je získávána z tepelného pohybu molekul v rezervoáru, které při nárazu předávají část své kinetické energie. To odpovídá

výměně tepla Q systému s okolím. Označme tedy:

$$\begin{aligned} W &= \sum_{\text{skoky}} \Delta E_k p_k \\ Q &= \sum_{\text{fáze}} E_k \Delta p_k. \end{aligned} \tag{3.4}$$

S tímto označením upravíme rovnici (3.3) na tvar:

$$\Delta U = W + Q, \tag{3.5}$$

kde poznáváme první větu termodynamickou.

Podle naší znaménkové konvence je zřejmé, že práce vykonaná na systému, tedy taková, která zvyšuje vnitřní energii U , přispívá k celkové práci W kladně a naopak práce vykonaná systémem přispívá záporně. Podobně teplo, které systém přijímá, přispívá ke Q kladně, zatímco odevzdané teplo záporně.

Střední účinnost η definujeme vztahem:

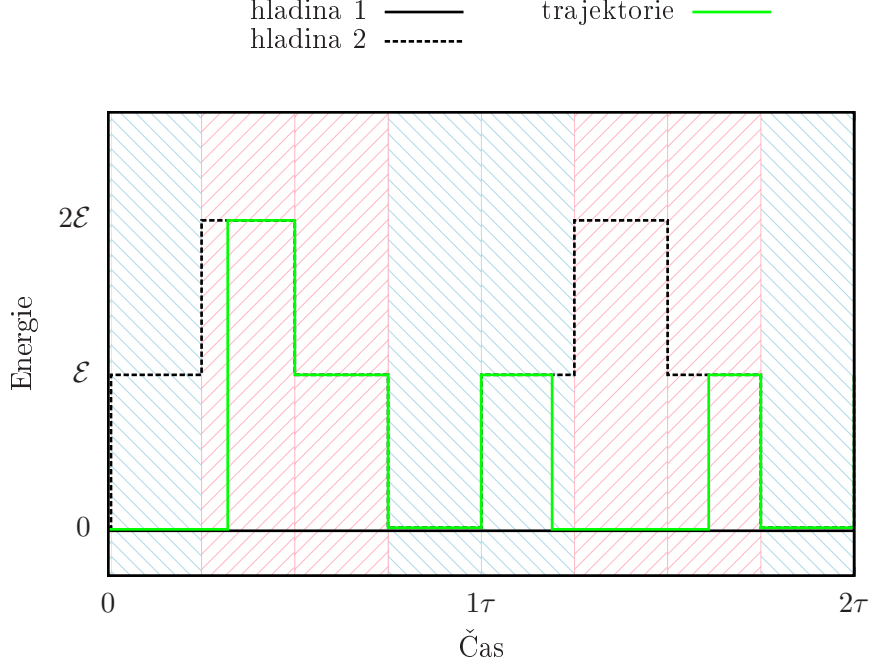
$$\eta = -\frac{W}{Q_h}, \tag{3.6}$$

kde $-W$ je střední práce vykonaná systémem za pracovní cyklus a Q_h je teplo přijaté za cyklus od horkého rezervoáru.

3.2 Teplo a práce na úrovni trajektorií

O několik řádků výše jsme zavedli termodynamické veličiny vnitřní energie, tepla, práce a účinnosti klasickým způsobem. Zdůrazněme, že pro daný pracovní protokol a hodnoty parametrů tyto veličiny nabývají každá jedné hodnoty. Nyní však uvažme, že běh našeho systému je náhodný proces a pokaždé se realizuje různá trajektorie. Trajektorií myslíme časový průběh polohy systému i . Pro příklad konkrétní trajektorie viz Obr. 3.1. Víme, že přeskoky mezi hladinami odpovídají výměně tepla a změny energií obsazených hladin odpovídají konání práce. Teplo a práce tak budou dobře definované veličiny i na úrovni jednotlivých trajektorií. Je zřejmé, že termodynamické veličiny podél trajektorií budou náhodné proměnné s určitým pravděpodobnostním rozdělením.

Nyní budeme vyšetřovat pravděpodobnostní rozdělení vyměněného tepla a vykonané práce za jednu fázi pracovního cyklu. V průběhu jedné větve se mohou realizovat celkem čtyři kvalitativně odlišné trajektorie, ve kterých začínáme v poloze j a končíme v poloze i . Pravděpodobnost těchto možností umíme vyjádřit pomocí elementů propagátorů R_k . S každou z těchto čtyř možností je spojená jedna hodnota vykonané práce w a vyměněného tepla q . To plyne z vlastností zvoleného protokolu, kdy se energetické hladiny mění nekonečně rychlými skoky na začátku každé fáze a v jejich průběhu zůstávají konstantní. Například práce závisí pouze na poloze na začátku větve, poté už nezáleží na tom, ve které poloze systém skončí. Vyměněné teplo je nulové, pokud se systém nachází ve stejné poloze na začátku a na konci větve. Pouze změní-li polohu, vymění se s okolím teplo odpovídající rozdílu hladin. Pokud se v průběhu jedné fáze změní poloha tam i zpět, oba přeskoky se odečtou. Energetická bilance je totiž nulová.



Obrázek 3.1: Konkrétní trajektorie systému s daným pracovním protokolem. Délka trajektorie je 2τ . Této realizaci odpovídá teplo od horkého rezervoáru $q_h = 3\varepsilon$ a vykonaná práce $-w = 2\varepsilon$.

Zavedeme matice pro teplo a pro práci za fázi k :

$$G_q^k(q) = \begin{pmatrix} r_{11}^k \delta(q) & r_{12}^k \delta(q + E_k) \\ r_{21}^k \delta(q - E_k) & r_{22}^k \delta(q) \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

$$G_w^k(w) = \begin{pmatrix} r_{11}^k \delta(w) & r_{12}^k \delta(w - \Delta E_k) \\ r_{21}^k \delta(w) & r_{22}^k \delta(w - \Delta E_k) \end{pmatrix}, \quad (3.8)$$

kde $\delta(q)$ a $\delta(w)$ představují Diracovy δ -funkce, r_{ij} jsou elementy propagátoru R_k a ΔE_k značí rozdíl $E_k - E_{k-1}$. Horním indexem matic a jejich elementů značíme fázi protokolu. Případně můžeme tyto matice ekvivalentně vyjádřit pomocí jednotlivých elementů s použitím symbolu Kroneckerova δ :

$$g_{ij}^k(q) = r_{ij}^k [\delta_{ij} \delta(q) + \delta_{i1} \delta_{2j} \delta(q + E_k) + \delta_{i2} \delta_{1j} \delta(q - E_k)] \quad (3.9)$$

$$g_{ij}^k(w) = r_{ij}^k [\delta_{1j} \delta(w) + \delta_{2j} \delta(w - \Delta E_k)]. \quad (3.10)$$

Elementy g_{ij} představují distribuci tepla nebo práce pro dané trajektorie. Celkovou hustotu pravděpodobnosti ρ pro teplo a práci za pozorovaný časový úsek získáme vysčítáním pomocí vztahu:

$$\rho(s) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 g_{ij}(s) p_j, \quad (3.11)$$

kde s značí proměnnou q nebo w , p_j je pravděpodobnost obsazení j -té hladiny v počátečním stavu. Zřejmě tyto distribuce nejsou spojitými funkcemi, ale jedná se o lineární kombinace Diracových δ -funkcí. Váha těchto δ -funkcí odpovídá pravděpodobnosti realizace všech trajektorií, kterým přísluší daná hodnota tepla q nebo práce w .

Podobně jako v případě propagátorů R můžeme získat matici G pro práci nebo pro teplo za delší časový úsek skládající se z více větví, případně cyklů, pracovního protokolu. Tentokrát musíme provádět konvoluci distribucí příslušných skládaným úsekům trajektorií. Elementy složené matice $G^{kl}(s) = G^l(s) * G^k(s)$ vyjádříme jako:

$$g_{ij}^{kl}(s) = \sum_{m=1}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} g_{im}^l(s') g_{mj}^k(s-s') ds'. \quad (3.12)$$

Matici pro celý cyklus potom poskládáme takto:

$$G_c(s) = G_4(s) * G_3(s) * G_2(s) * G_1(s) \quad (3.13)$$

nebo s využitím Laplaceovy transformace můžeme výsledek získat maticovým násobením Laplaceových obrazů:

$$\tilde{G}_c(\varphi) = \tilde{G}_4(\varphi) \tilde{G}_3(\varphi) \tilde{G}_2(\varphi) \tilde{G}_1(\varphi), \quad (3.14)$$

kde $\tilde{G}_k(u)$ je Laplaceovým obrazem matice $G_k(s)$:

$$\tilde{G}_k(\varphi) = \mathcal{L}\{G_k(s)\}(\varphi). \quad (3.15)$$

V případě, že se zajímáme pouze o teplo q_h přijaté od horkého rezervoáru, vynulujeme příspěvek k celkové distribuci v propagátoru (3.9) pro chladné větve k pracovního protokolu:

$$g_{ij}^k(q_h) = r_{ij}^k \delta(q_h). \quad (3.16)$$

Složením příslušných matic pomocí konvoluce (3.12) a vysčítáním podle vztahu (3.11) jsme získali hustoty pravděpodobnosti pro teplo q_h resp. pro práci w , viz Obr. 3.2, podél jednotlivých trajektorií délky 1τ a 2τ pro oba naše pracovní protokoly.

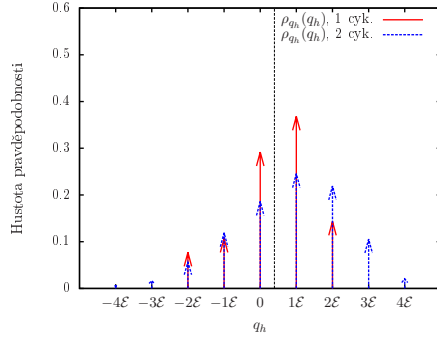
3.3 Definice účinnosti

V předešlé části jsme zavedli teplo a práci na úrovni jednotlivých trajektorií. Určíme-li pro trajektorii jednu hodnotu přijatého tepla q a práce w , můžeme jí přidělit též účinnost η :

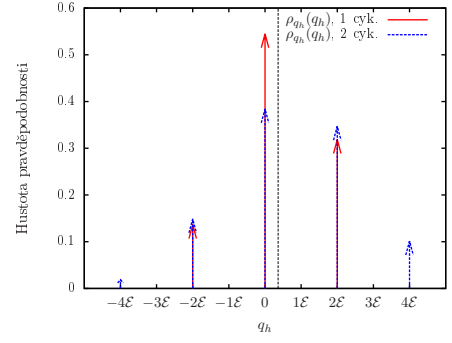
$$\eta = -\frac{w}{q_h}. \quad (3.17)$$

Snažíme se o přímé zobecnění klasické definice účinnosti (3.6) do stochastické termodynamiky. Povšimněme si, že v klasické termodynamice jsou v případě motoru, který operuje mezi horkým a chladným rezervoárem a koná práci, veličiny *teplo přijaté* a *teplo vyměněné s horkým rezervoárem* totožné. To vyplývá ze druhé věty termodynamické [9]. Je-li systém v kontaktu s horkým rezervoárem, pak přijímá teplo. A přijme-li systém nějaké teplo, pak výhradně od horkého rezervoáru. Na úrovni jednotlivých trajektorií jsme se však přesvědčili, že ve stochastické termodynamice takto silný výrok neplatí.

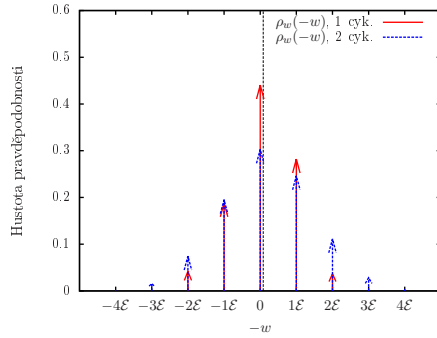
Zavedeme proto různé definice účinnosti podle toho, jaké teplo v nich vystupuje, a budeme pozorovat jejich predvěpodobnostní rozdělení a diskutovat jejich



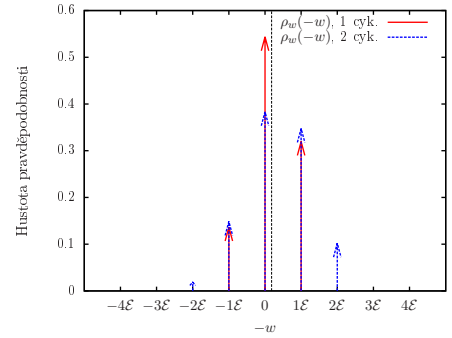
(a) Teplo q_h , nesymetrický protokol.



(b) Teplo q_h , symetrický protokol.



(c) Práce $-w$, nesymetrický protokol.



(d) Práce $-w$, symetrický protokol.

Obrázek 3.2: Hustoty pravděpodobnosti pro teplo q_h a pro práci $-w$. Délky pozorovaných trajektorií jsou 1 a 2 cykly. Černá čára značí střední hodnotu.

fyzikální význam. Jako první se nabízí brát teplo q_h vyměněné s horkým rezervoárem tak, jak jsme jej zavedli v předešlé části. Standardně účinnost pak definujeme:

$$\eta_h = -\frac{w}{q_h}. \quad (3.18)$$

Pokud se zaměříme na celkovou energetickou bilanci, definujeme teplo dodané systému q_{in} , ke kterému přispívá teplo přijaté od horkého q_h i chladného rezervoáru q_c , je-li každé z nich kladné, viz tabulku 3.1

$$\eta_{in} = -\frac{w}{q_{in}}. \quad (3.19)$$

	$q_c < 0$	$q_c > 0$
$q_h > 0$	$q_{in} = q_h$	$q_{in} = q_h + q_c$
$q_h < 0$	$q_{in} = 0$	$q_{in} = q_c$

Tabulka 3.1: Definice tepla q_{in} .

Nakonec přidáme definici, která by se na první pohled mohla zdát jako přímočaré zobecnění a jako nejužitečnější. Vezmeme doslova vzaté teplo přijaté. Do tepla q_a započteme úplně všechny přeskoky z nižší energetické hladiny na vyšší a žádné přeskoky zpět. Už nyní ale můžeme uhodnout, že takto definovaná účinnost

$$\eta_a = -\frac{w}{q_a} \quad (3.20)$$

nebude mít snadnou fyzikální interpretaci. Uvažme, že prodlužujeme periodu pracovního cyklu $\tau \rightarrow \infty$, což odpovídá tomu, že motor pracuje velmi pomalu, v kvazi-rovnovážném stavu. I tam však dochází k přeskokům mezi hladinami. Počet těchto přeskoků zřejmě s časem roste, a tedy poroste i teplo $Q_a \rightarrow \infty$, avšak práce zůstane konečně velká. Účinnost pak bude klesat k nule $\eta_a \rightarrow 0$, stejně tak její střední hodnota $\langle \eta_a \rangle \rightarrow 0$. Takový výsledek však není ve shodě s klasickou termodynamikou. Naopak očekáváme, že rovnovážná realizace nám dá účinnost maximální. Účinností η_a se již dále zabývat nebudeme.

3.4 Pravděpodobnostní rozdělení účinnosti

Jelikož jsou q a w náhodné proměnné, bude zřejmě náhodnou veličinou též účinnost η . Abychom mohli nalézt hustotu pravděpodobnosti pro účinnost, nestačí nám hustoty pravděpodobnosti pro teplo $\rho(q)$ a pro práci $\rho(w)$ z předchozí části. Budeme potřebovat znát simultánní hustotu pravděpodobnosti pro teplo a práci $\sigma(q, w)$. Matice sestavíme stejným způsobem jako pro obě veličiny zvlášť. Začneme s účinností η_h . Pro horké větve k má matice tvar:

$$G_h^k(q_h, w) = \begin{pmatrix} r_{11}^k \delta(q_h) \delta(w) & r_{12}^k \delta(q_h + E_k) \delta(w - \Delta E_k) \\ r_{21}^k \delta(q_h - E_k) \delta(w) & r_{22}^k \delta(q_h) \delta(w - \Delta E_k) \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

a pro chladné větve k :

$$G_h^k(q_h, w) = \begin{pmatrix} r_{11}^k \delta(q_h) \delta(w) & r_{12}^k \delta(q_h) \delta(w - \Delta E_k) \\ r_{21}^k \delta(q_h) \delta(w) & r_{22}^k \delta(q_h) \delta(w - \Delta E_k) \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Matice pro více fází a cyklů skládáme obdobně s tím rozdílem, že konvoluci provádíme tentokrát v obou proměnných

$$g_{ij}^{kl}(q_h, w) = \sum_{m=1}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_{im}^l(q', w') g_{mj}^k(q_h - q', w - w') dq' dw', \quad (3.23)$$

nebo můžeme opět použít Laplaceovu transformaci. Hustotu pravděpodobnosti $\sigma_h(q_h, w)$ vysčítáme analogicky ke vztahu (3.11).

V případě účinnosti η_{in} je situace složitější v tom smyslu, že teplo q_{in} neumíme vyjádřit přímo. Proto nejprve zavedeme simultánní hustotu pravděpodobnosti $\sigma_{hc}(q_h, q_c, w)$. Sestavíme matice pro horké větve k :

$$G_{hc}^k(q_h, q_c, w) = \begin{pmatrix} r_{11}^k \delta(q_h) \delta(q_c) \delta(w) & r_{12}^k \delta(q_h + E_k) \delta(q_c) \delta(w - \Delta E_k) \\ r_{21}^k \delta(q_h - E_k) \delta(q_c) \delta(w) & r_{22}^k \delta(q_h) \delta(q_c) \delta(w - \Delta E_k) \end{pmatrix}, \quad (3.24)$$

resp. pro chladné větve k :

$$G_{hc}^k(q_h, q_c, w) = \begin{pmatrix} r_{11}^k \delta(q_h) \delta(q_c) \delta(w) & r_{12}^k \delta(q_h) \delta(q_c + E_k) \delta(w - \Delta E_k) \\ r_{21}^k \delta(q_h) \delta(q_c - E_k) \delta(w) & r_{22}^k \delta(q_h) \delta(q_c) \delta(w - \Delta E_k) \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Skládání matic a vysčítání hustoty pravděpodobnosti $\sigma_{hc}(q_h, q_c, w)$ probíhá obdobně. Odtud posléze přejdeme podle definice q_{in} v tabulce 3.1 k simultánní hustotě pravděpodobnosti $\sigma_{in}(q_{in}, w)$.

Nyní známe distribuci trajektorií podle příslušných dvojic q, w , které jim náleží. V rovině q, w odpovídá každá přímka procházející počátkem svou směrnici jedné hodnotě účinnosti η . Výslednou hustotu pravděpodobnosti pro účinnost $\rho(\eta)$ získáme vysčítáním příspěvků podle přímek s danou směrnici. Případně můžeme hustotu pravděpodobnosti pro účinnost $\rho(\eta)$ vyjádřit formálně také jako:

$$\rho(\eta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\left(\eta + \frac{w}{q}\right) \rho(q, w) dq dw. \quad (3.26)$$

To platí pro obě definice tepla resp. účinnosti. Distribuce jsme analyticky vypočetli pro trajektorie délek 1τ a 2τ pro obě definice. Hustoty pravděpodobnosti $\sigma_h(q_h, w)$ a $\rho_{\eta_h}(\eta_h)$ jsou na Obr. 3.3. Pro hustoty $\sigma_{in}(q_{in}, w)$ a $\rho_{\eta_{in}}(\eta_{in})$ viz Obr. 3.4.

Z obrázků 3.3 a 3.4 je zřejmé, že teplo může nabývat hodnoty $q = 0$. Je-li v takovém případě vykonaná práce kladná $-w > 0$, přiřadíme účinnosti hodnotu $\eta = +\infty$. Naopak záporné vykonané práci $-w < 0$ tehdy přidělíme $\eta = -\infty$. Vidíme však, že nastává i situace, kdy jsou obě veličiny nulové $q = 0$ a $w = 0$. Této dvojici neumíme přiřadit žádnou hodnotu účinnosti η . Z Obr. 3.3 (f) je patrné, že pravděpodobnost této nedefinované hodnoty účinnosti se s prodloužením trajektorie snížila. Přítomnost jediné δ -funkce s definovanou hodnotou v této distribuci je způsobena tím, že daný protokol pro celočíselné násobky cyklů umožňuje pouze hodnoty tepla a práce $q_h = -2w$. Kdybychom dovolili náhodné délky trajektorií, objevily by se další možné hodnoty podle toho, jaký bude přírůstek vnitřní energie. Ten však není extenzivní v čase a pro dlouhé trajektorie jeho význam zanikne.

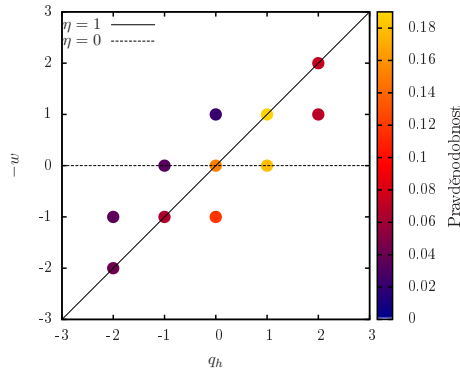
3.5 Simulace s termodynamickými veličinami

I zde se rovněž nabízí možnost vyšetřovat pravděpodobnostní rozdělení hodnot tepla, práce a účinnosti pomocí Monte Carlo simulací. Generujeme velké množství N náhodných trajektorií. Tentokrát se nezajímáme o vývoj polohy systému v čase, ale sčítáme přeskoky mezi hladinami a pohyby obsazených hladin podle pravidel popsaných v části 3.2. Na konci trajektorie tedy známe celkovou práci, teplo a účinnost jako jejich podíl podle vztahu (3.17). Tyto hodnoty ukládáme do histogramů. Např. pravděpodobnost, že naměříme danou hodnotu w veličiny W je potom dána vztahem:

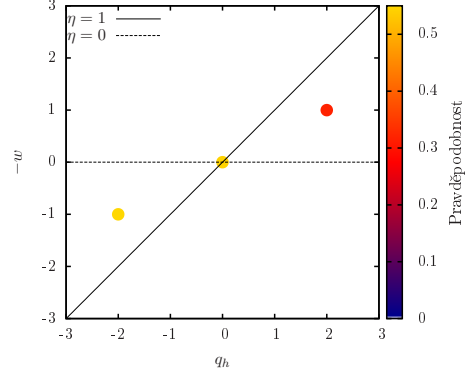
$$\text{Prob}\{W = w\} = \frac{N_w}{N}, \quad (3.27)$$

kde N_w je počet zaznamenaných realizací hodnoty w . Výsledkem jsou tedy pravděpodobnostní rozdělení pro teplo, pro práci a pro účinnost. Hodnoty ukládáme pro obě definice tepla a účinnosti.

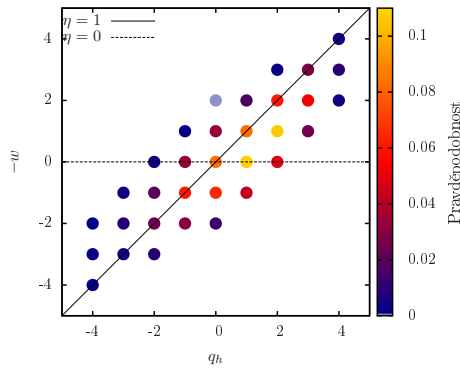
Nasimulovali jsme $N = 5 \cdot 10^6$ trajektorií délek 1τ a 2τ . Výstupy simulací se shodují s teoretickými výsledky. δ -funkce ve vypočtených distribucích odpovídají příslušným intervalům v histogramu.



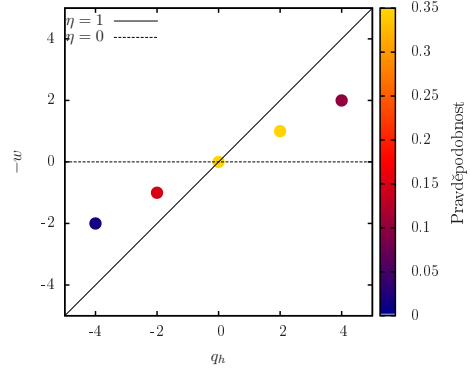
(a) $\sigma_h(q_h, w)$, nesymetrický protokol, 1 cyk.



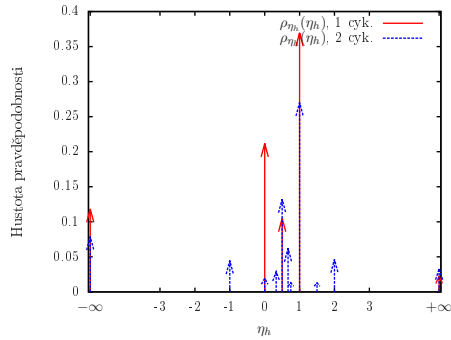
(b) $\sigma_h(q_h, w)$, symetrický protokol, 1 cyk.



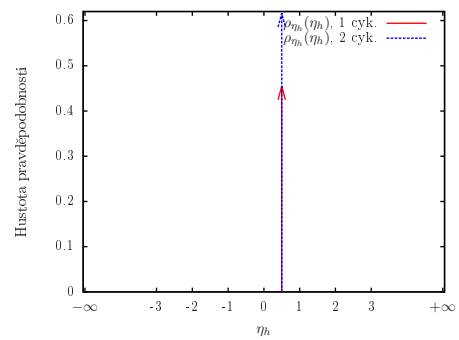
(c) $\sigma_h(q_h, w)$, nesymetrický protokol, 2 cyk.



(d) $\sigma_h(q_h, w)$, symetrický protokol, 2 cyk.

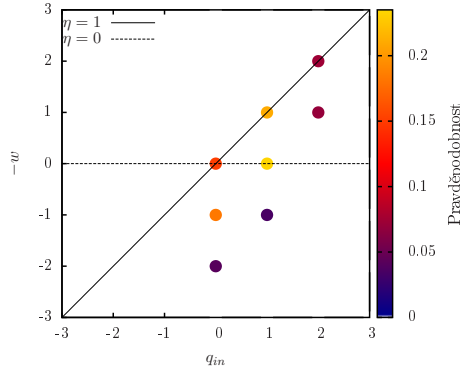


(e) $\rho_{\eta_h}(\eta_h)$, nesymetrický protokol.

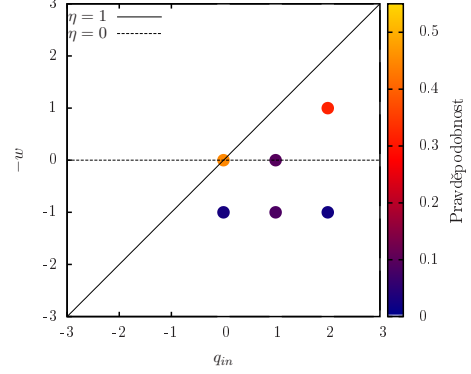


(f) $\rho_{\eta_h}(\eta_h)$, symetrický protokol.

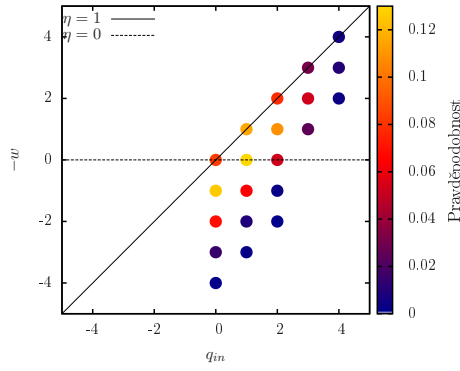
Obrázek 3.3: Simultánní hustoty pravděpodobnosti pro teplo q_h a pro práci w a výsledné hustoty pravděpodobnosti pro účinnost η_h . Délky pozorovaných trajektorií jsou 1 a 2 cykly.



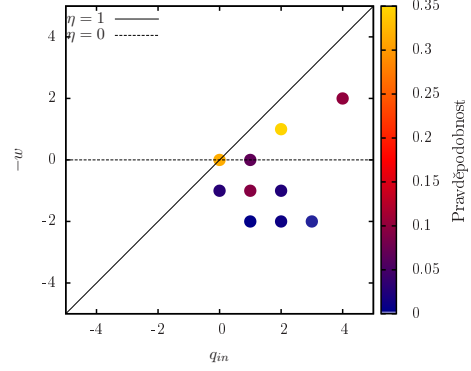
(a) $\sigma_{in}(q_{in}, w)$, nesymetrický protokol, 1 cyk.



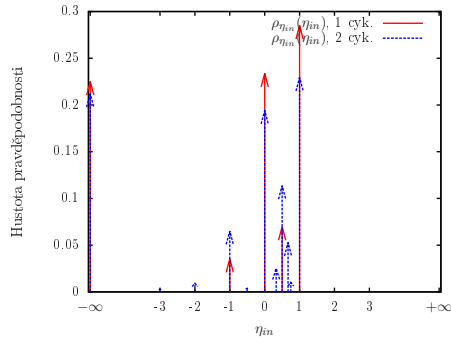
(b) $\sigma_{in}(q_{in}, w)$, symetrický protokol, 1 cyk.



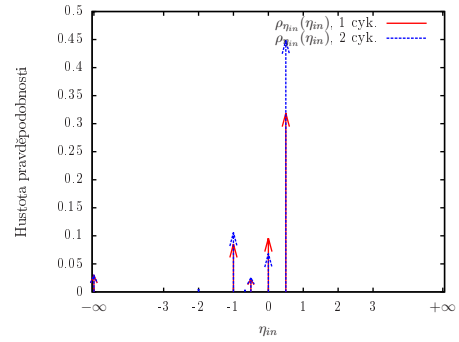
(c) $\sigma_{in}(q_{in}, w)$, nesymetrický protokol, 2 cyk.



(d) $\sigma_{in}(q_{in}, w)$, symetrický protokol, 2 cyk.



(e) $\rho_{\eta_{in}}(\eta_{in})$, nesymetrický protokol.



(f) $\rho_{\eta_{in}}(\eta_{in})$, symetrický protokol.

Obrázek 3.4: Simultánní hustoty pravděpodobnosti pro teplo q_{in} a pro práci w a výsledné hustoty pravděpodobnosti pro účinnost η_{in} . Délky pozorovaných trajektorií jsou 1 a 2 cykly.

4. Teorie velkých odchylek

V této kapitole sestrojíme funkce velkých odchylek pro teplo, práci a účinnost a jim příslušné hustoty pravděpodobností pro dlouhé trajektorie. Budeme demonstrovat obecné vlastnosti [5], [6] těchto objektů na našem časově nesymetrickém protokolu. Potvrdíme, že funkce velkých odchylek pro účinnost nabývá lokálního minima, že její maximum odpovídá klasické účinnosti ve středním smyslu a že pro distribuci fluktuující účinnosti neexistují momenty jako střední hodnota, variance atd. My však zjišťujeme, že existuje též příklad tepelného motoru, kde tyto vlastnosti považované za obecné nenajdeme, a sice náš symetrický protokol.

4.1 Teorie velkých odchylek

V předchozí kapitole jsme našli způsob, jakým analyticky vypočítat hustotu pravděpodobnosti pro teplo, práci a účinnost. Výpočet jsme provedli pro krátké trajektorie. V principu je postup platný pro trajektorie libovolné délky, avšak pro větší počty cyklů se zvyšuje náročnost výpočtu a složitost výsledné distribuce v podobě lineární kombinace velkého počtu δ -funkcí. Nadále nechtě pro čas pozorování platí:

$$t = n\tau \gg 1. \quad (4.1)$$

Chystáme se využít teorie velkých odchylek (z angl. *large deviation theory*), kde se v rámci aproximace výpočet zjednoduší. Předpokládáme, že pravděpodobnosti velkých fluktuací zkoumaných veličin okolo nejpravděpodobnějších hodnot rychle klesají. Klesajícím fluktuacím říkáme *taily*. Za podmínky (4.1) můžeme hustotu pravděpodobnosti pro teplo, práci resp. práci aproximovat exponenciálním tvarem [10]:

$$\begin{aligned} \rho(s) &\approx \exp \left[tJ \left(\frac{s}{t} \right) \right] \\ \rho(\eta) &\approx \exp [tJ(\eta)], \end{aligned} \quad (4.2)$$

kde J se nazývá funkce velkých odchylek (z angl. *large deviation function*.) s značí proměnnou q , w , které jsou na rozdíl od η extenzivní v čase. Očekáváme, že výslednou distribucí bude spojitá funkce.

4.2 Výpočet funkce velkých odchylek

Začneme sestavením funkce velkých odchylek pro teplo a pro práci. Nejprve vypočteme střední hodnotou výrazu $e^{-s\varphi}$. Středování provádíme přes proměnnou s :

$$\langle e^{-s\varphi} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-s\varphi} \rho(s) ds \quad (4.3)$$

kam dosadíme (4.2) a vytkneme t v exponentu:

$$\langle e^{-s\varphi} \rangle = A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{t \left(J \left(\frac{s}{t} \right) - \frac{s}{t} \varphi \right)} ds \quad (4.4)$$

A je reálná konstanta úměrnosti. Provedeme substituci: $s = tu$.

$$\langle e^{-s\varphi} \rangle = At \int_{-\infty}^{+\infty} e^{t(J(u)-u\varphi)} du \quad (4.5)$$

Máme na paměti podmínku $t \gg 1$ a integrál aproximujeme pomocí největšího integrandu. Hledáme u_{max} , kde má exponent maximum. Ostatní příspěvky exponenciálně klesají a můžeme je zanedbat.

$$\langle e^{-s\varphi} \rangle = At e^{t \max_u \{J(u)-u\varphi\}}. \quad (4.6)$$

Nyní tuto střední hodnotu zlogaritmujeme a jako funkci $f(\varphi)$ označíme následující výraz:

$$f(\varphi) = \frac{1}{t} \ln \langle e^{-s\varphi} \rangle = \frac{1}{t} \ln (At e^{t \max_u \{J(u)-u\varphi\}}) \quad (4.7)$$

Dále upravíme na tvar

$$f(\varphi) = \frac{\ln t}{t} + \frac{\ln A}{t} + \max_u \{J(u) - u\varphi\}, \quad (4.8)$$

kde první dva členy jsou oproti třetímu zanedbatelné, neboť za podmínky (4.1) jdou oba k nule.

Všimněme si, že výraz

$$\langle e^{-s\varphi} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-s\varphi} \rho(s) ds \quad (4.9)$$

je zároveň Laplaceovým obrazem hustoty pravděpodobnosti:

$$\langle e^{-s\varphi} \rangle = \tilde{\rho}(\varphi) = \mathcal{L}\{\rho(s)\}(\varphi). \quad (4.10)$$

Laplaceovu transformaci distribuce pro práci a pro teplo umíme pro libovolný počet cyklů $n = \frac{t}{\tau}$ vypočítat umocněním matice (3.14) na n -tou a následným vysčítáním

$$\tilde{\rho}(\varphi) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left[\tilde{G}_c^n(\varphi) \right]_{ij} [p_0]_j. \quad (4.11)$$

Matice $\tilde{G}_c(\varphi)$ se dá diagonalizovat pomocí vlastních čísel $\lambda_1(\varphi)$ a $\lambda_2(\varphi)$ a výsledná distribuce nabývá tvaru:

$$\tilde{\rho}(\varphi) = \alpha_1 \lambda_1^n(\varphi) + \alpha_2 \lambda_2^n(\varphi), \quad (4.12)$$

kde α_1, α_2 jsou koeficienty vystupující po vynásobení transformačními maticemi, které vystupují v diagonalizačním procesu, a po vysčítání. Principiálně je vypočítat dokážeme, ale zde to není nutné. Využijeme předpokladu $t \gg 1$, kdy zároveň $n \gg 1$. Tehdy zřejmě platí, že je-li $\lambda_1 > \lambda_2$, je $\lambda_1^n \gg \lambda_2^n$, a naopak. Stačí tedy položit

$$\tilde{\rho}(\varphi) = \max\{\lambda_1^n(\varphi), \lambda_2^n(\varphi)\}, \quad (4.13)$$

neboť po zlogaritmování můžeme zanedbat i příslušný koeficient α :

$$f(\varphi) = \frac{1}{t} \ln \alpha + \frac{n}{t} \ln \lambda_{max}(\varphi). \quad (4.14)$$

Nyní již víme, jak spolu souvisí $J(u)$ a $f(\varphi)$:

$$f(\varphi) = \max_u \{J(u) - u\varphi\}, \quad (4.15)$$

a umíme $f(\varphi)$ explicitně vyjádřit

$$f(\varphi) = \frac{1}{\tau} \ln \lambda_{max}(\varphi). \quad (4.16)$$

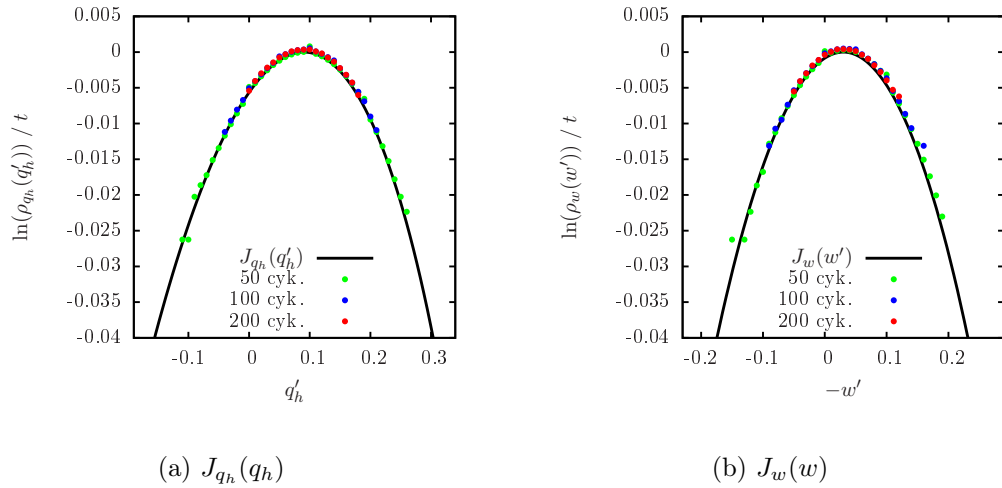
Z rovnice (4.15) vyjádříme $J(u)$ pomocí Legendreovy transformace:

$$J(u) = \min_{\varphi} \{f(\varphi) + \varphi u\}. \quad (4.17)$$

Spočetli jsme funkce velkých deviací pro teplo $J_{q_h}(q_h)$ a pro práci $J_w(w)$ pro nesymetrický (Obr. 4.1) i symetrický protokol (Obr. 4.2). Výsledky jsme porovnali s Monte Carlo simulací (viz 3.5) hustot $\rho_{q_h}(q_h)$ a $\rho_w(w)$ pro trajektorie délek 50, 100 a 200 cyklů. Distribuce jsme přeškálovali podle předpisu

$$J(s') \approx \ln(\rho(s')) / t, \quad (4.18)$$

abychom je mohli porovnat s funkcí velkých deviací a také mezi sebou.

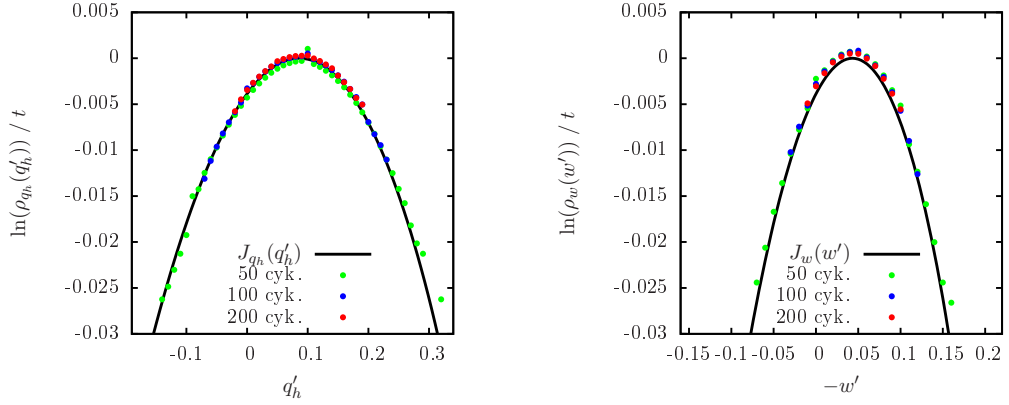


Obrázek 4.1: Porovnání funkcí velkých deviací s příslušnými distribucemi pro nesymetrický protokol.

Taily funkcí $J_{q_h}(q_h)$ a $J_w(w)$ rychle klesají. Střední hodnoty tepla a práce jsou:

$$Q'_h = \int_{-\infty}^{+\infty} q'_h \rho_{q_h}(q'_h) dq'_h \quad (4.19)$$

$$-W' = - \int_{-\infty}^{+\infty} w' \rho_w(w') dw'. \quad (4.20)$$



(a) $J_{q_h}(q_h)$

(b) $J_w(w)$

Obrázek 4.2: Porovnání funkcí velkých deviací s příslušnými distribucemi pro symetrický protokol.

Hodnotám Q'_h a $-W'$ odpovídají maxima příslušných funkcí velkých deviací.

Výpočet funkce velkých odchylek pro teplo q_{in} jsme neprováděli. Nicméně jsme v průběhu simulace pravděpodobnostní rozdělení pro q_{in} zaznamenávali. Po odečtení simulovaných distribucí $\rho_{q_h} - \rho_{q_{in}}$ je vidět, že už pro trajektorie délky 200 cyklů je rozdíl nulový, a že tedy pro velký čas t obě veličiny splynou. To odpovídá skutečnosti, že v našem modelu je podél dlouhých trajektorií $q_h \geq 0$ a $q_c \leq 0$. Funkce velkých deviací pro q_h a q_{in} tedy budou totožné.

4.3 Účinnost η_h

Pro získání funkce velkých deviací pro účinnost η postupujeme podobně, jako při analytickém výpočtu její distribuce v části 3.4. Tento postup je platný pro obě definice účinnosti. Opět začneme se simultánní pravděpodobností pro teplo q a práci w .

$$\sigma(q, w) = Ae^{tI\left(\frac{q}{t}, \frac{w}{t}\right)} \quad (4.21)$$

Stejným postupem jako výše, jen s tím rozdílem, že Laplaceovu transformaci provádíme ve dvou proměnných, pak získáme potřebné vztahy:

$$h(\varphi, \psi) = \max_{q', w'} \{I(q', w') - q'\varphi - w'\psi\} \quad (4.22)$$

$$h(\varphi, \psi) = \frac{1}{\tau} \ln \lambda_{max}(\varphi, \psi). \quad (4.23)$$

q' a w' značí po řadě $\frac{q}{t}$, $\frac{w}{t}$. Legendreovou transformací jsme opět schopni získat funkci velkých odchylek $I(q', w')$.

Nyní odvodíme vztah hledané funkce $J(\eta)$ a již nalezené funkce $I(q', w')$. Hustotu pro účinnost získáme ze simultánní hustoty pro teplo a práci integrací v rovině q, w podél přímeček, kterým náleží jedna hodnota účinnosti η :

$$\rho(\eta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(q, -\eta q) q dq, \quad (4.24)$$

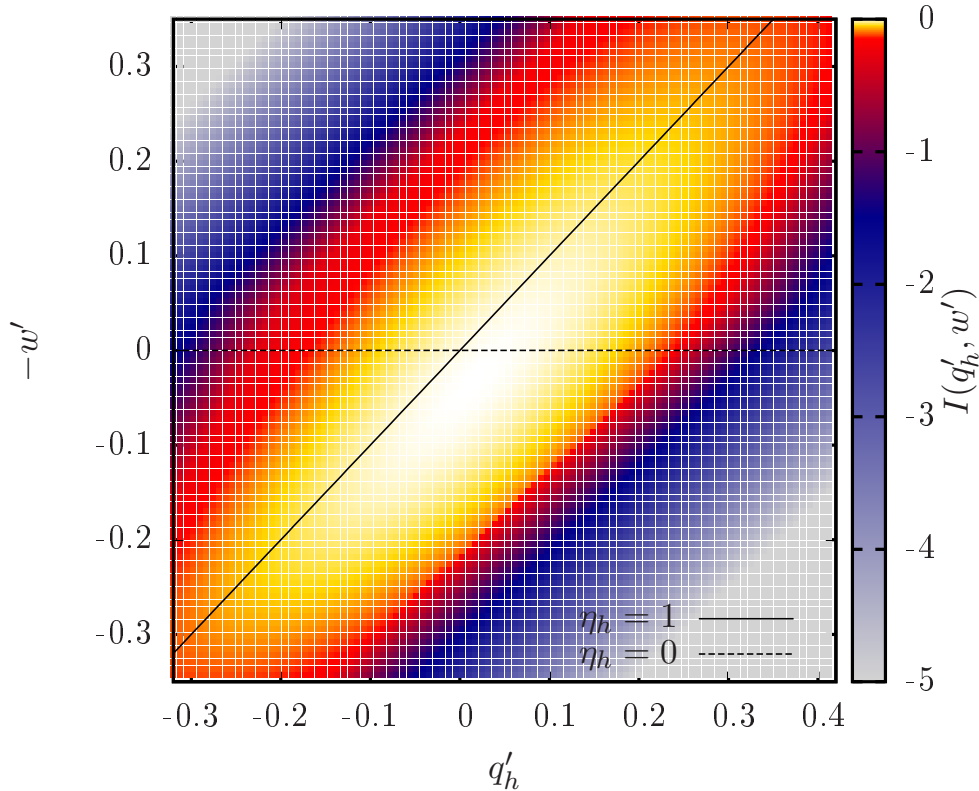
kde samostatně stojící q je jakobián. Ten později zanedbáme, protože nevystupuje v exponentu. Ve tvaru velkých deviací tedy:

$$e^{tJ(\eta)} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{tI(q', -\eta q')} q \, dq = q_{max} e^{t \max_{q'} \{I(q', -\eta q')\}} \quad (4.25)$$

a po zlogaritmování:

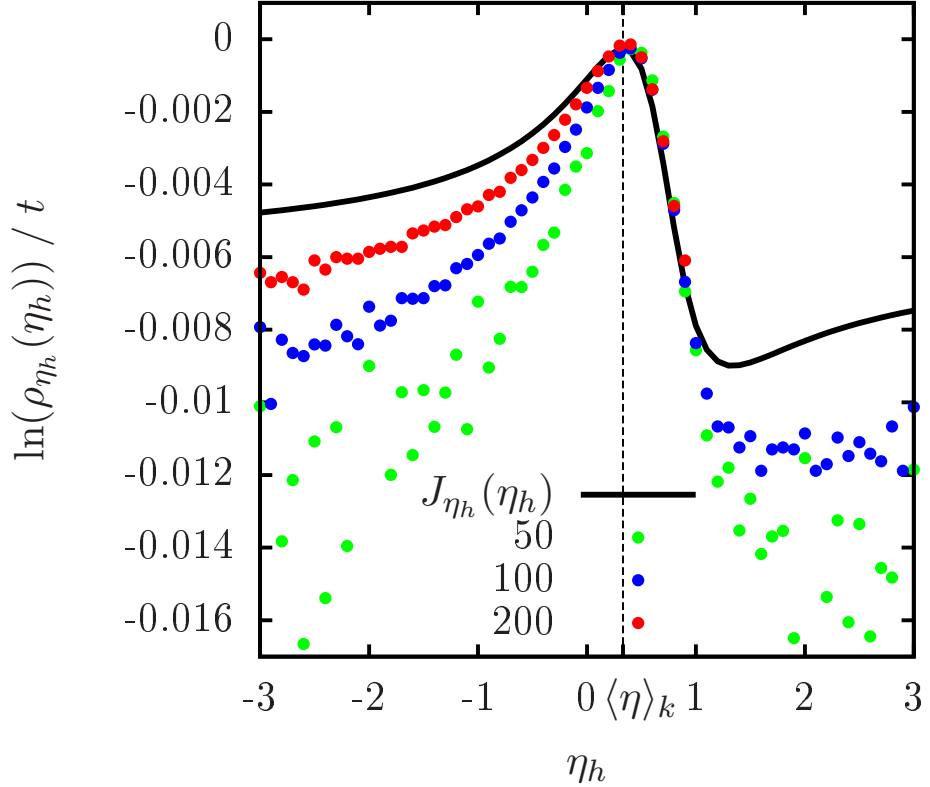
$$J(\eta) = \max_{q'} \{I(q', -\eta q')\} \quad (4.26)$$

Tento výpočet jsme provedli pro definici tepla q_h resp. účinnosti η_h pro náš nesymetrický protokol. Funkci velkých deviací pro účinnost $J_{\eta_h}(\eta_h)$ jsme získali maximalizací hodnot funkce $I(q'_h, w')$ v rovině q'_h, w' podél přímek $(q'_h, -\eta_h q'_h)$, které odpovídají jedné hodnotě η_h každá. Pro funkci velkých odchylek $I(q'_h, w')$ viz Obr. 4.3.



Obrázek 4.3: Funkce velkých odchylek $I(q'_h, w')$

Výslednou funkci $J(\eta_h)$ jsme porovnali s přeškálovaným pravděpodobnostním rozdělením $\rho_{\eta_h}(\eta_h)$, které jsme získali simulací trajektorií délky 50, 100 a 200 cyklů, viz Obr. 4.4. Vidíme, že pro konečně dlouhé trajektorie distribuce neodpovídají funkci velkých odchylek, avšak s rostoucím počtem cyklů se přibližují. Hustota pravděpodobnosti $\rho_{\eta_h}(\eta_h)$ pro konečné trajektorie se též dá velmi přesně aproximovat analyticky, jak je ukázáno v [6]. Na Obr. 4.4 demonstrujeme obecné vlastnosti funkce velkých deviací. Je pozoruhodné, že v limitě dlouhých časů má funkce $J_{\eta_h}(\eta_h)$ lokální minimum. Pro konečně dlouhé trajektorie však hustoty toto minimum neukazují, a proto ho zřejmě nebude možné experimentálně změřit.



Obrázek 4.4: Funkce velkých deviací J_{η_h} porovnaná s nasimulovanými distribucemi fluktuující účinnosti pro trajektorie délek 50, 100 a 200 cyklů. $\langle \eta \rangle_k$ značí klasickou střední účinnost.

V případě časově symetrického protokolu by minimum funkce $J_{\eta_h}(\eta_h)$ odpovídalo Carnotově účinnosti [5]. Dále si všímáme, že taily funkce velkých deviací ani simulovaných distribucí nejsou rychle klesající. Tudíž střední hodnota fluktuující účinnosti definovaná vztahem

$$\langle \eta_h \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \eta_h \rho_{\eta_h}(\eta_h) d\eta_h \quad (4.27)$$

diverguje. Podobně je tomu s dalšími momenty. Nejpavděpodobnější hodnota η_h odpovídá střední účinnosti podle klasické definice, tedy podílu střední hodnoty vykonané práce a střední hodnoty přijatého tepla (3.6).

V případě symetrického pracovního protokolu je zřejmé, že distribuce účinnosti bude i pro dlouhé trajektorie stále obsahovat pouze jednu δ -funkci:

$$\rho_h(\eta_h) = a \delta\left(\eta_h - \frac{1}{2}\right), \quad (4.28)$$

kde a představuje váhu δ -funkce, která za předpokladu $t \gg 1$ poroste k jedné, protože váha trajektorií s nedefinovanou hodnotou η_h ($q_h = w = 0$) půjde k nu-

le. Takovou hustotu nemůžeme ani v limitě dlouhých časů aproximovat spojitou funkcí a neexistuje pro ni funkce velkých deviací, která by vyhovovala vztahu (4.2). Zde vidíme, že existuje i jednoduchý příklad pracovního protokolu, který nevykazuje vlastnosti hustoty pravděpodobnosti fluktuující účinnosti η_h považované za obecné [5].

4.4 Účinnost η_{in}

Zatímco výpočet $I(q', w')$ je pro definici $q = q_h$ poměrně snadný, analogický výpočet pro q_{in} by byl náročný a nebudeme jej provádět. Namísto toho se zaměříme na vztah mezi simultánními hustotami pravděpodobností $\sigma_h(q_h, w)$ a $\sigma_{in}(q_{in}, w)$. Pro $t \gg 1$ se zjednoduší tvar první věty termodynamické:

$$0 = w + q_h + q_c, \quad (4.29)$$

kde jsme celkově vyměněné teplo rozepsali $q = q_h + q_{in}$ a zanedbali jsme přírůstek vnitřní energie ΔU , který zůstává omezený, zatímco teplo a práce v čase rostou. V tuto chvíli simultánní hustoty $\sigma_h(q_h, w)$, $\sigma_c(q_c, w)$ a $\sigma_{hc}(q_h, q_c)$ obsahují ekvivalentní informaci a můžeme je mezi sebou převádět. Např.:

$$\sigma_{hc}(q_h, q_c) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_h(q_h, w) \delta(q_c + (w + q_h)) dw \quad (4.30)$$

Takto jsme získali simultánní hustotu pro q_h a q_c , od které podle definice q_{in} , viz Tab. 3.1, přejdeme ke hledané simultánní hustotě $\sigma_{in}(q_{in}, w)$:

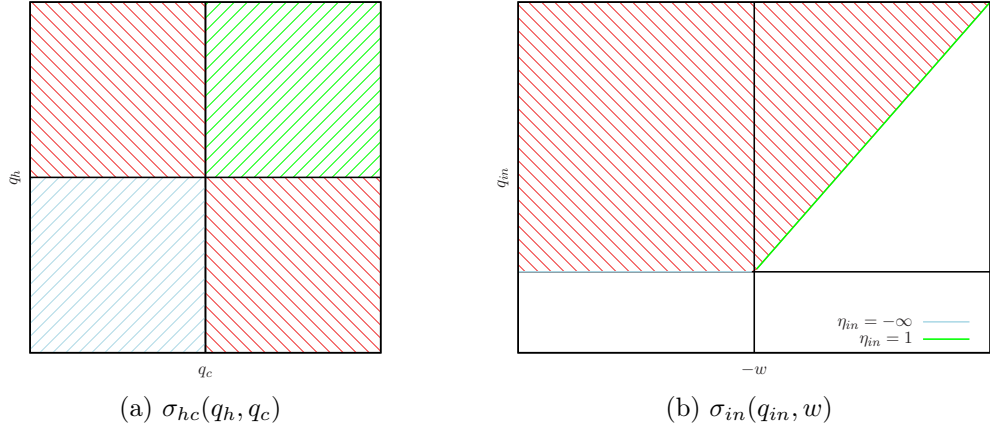
$$\sigma_{in}(q_{in}, w) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{hc}(q_h, q_c) \delta(q_{in} - q_{in}(q_h, q_c)) \delta(w + (q_h + q_c)) dq_h dq_c, \quad (4.31)$$

kde $q_{in}(q_h, q_c)$ je funkce sestavená podle definice q_{in} , která má různý tvar v každém z kvadrantů v rovině q_h, q_c . Integrál uvedený výše tedy můžeme rozdělit na čtyři a uvést $q_{in}(q_h, q_c)$ explicitně. Integrály přes první a třetí kvadrant, kde je $q_{in} = q_h + q_c$, resp. $q_{in} = 0$, nám do hustoty $\sigma_{in}(q_{in}, w)$ přispějí δ -funkcemi, viz Obr. 4.5.

Odpovídající hustotu pravděpodobnosti pro účinnost $\rho_{\eta_{in}}(\eta_{in})$ získáme integrací podél polopřímek odpovídajících dané hodnotě účinnosti podle (4.24):

$$\rho_{\eta_{in}}(\eta_{in}) = \int_0^{+\infty} \sigma_{in}(q_{in}, -\eta_{in}q_{in}) dq_{in}. \quad (4.32)$$

Integrál rozepíšeme na čtyři členy po řadě podle kvadrantů, kde umíme explicitně



Obrázek 4.5: Přechod od simultánní hustoty pravděpodobnosti $\sigma_{hc}(q_h, q_c)$ k hustotě $\sigma_{in}(q_{in}, w)$, kde polopřímky procházející počátkem odpovídají svou směrnici každá jedné (převrácené) hodnotě účinnosti. Pro hodnoty účinnosti $\eta_{in} = 1$ a $\eta_{in} = -\infty$ vystupují v distribuci δ -funkce.

vyjádřit $q_{in}(q_h, q_c)$:

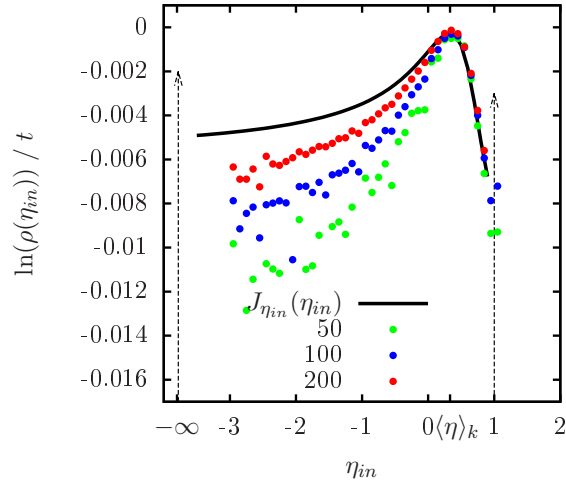
$$\begin{aligned}
\rho_{\eta_{in}}(\eta_{in}) = & \left[\int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \sigma_{hc}(q_h, q_c) dq_h dq_c \right] \delta(\eta_{in} - 1) \\
& + \int_0^{+\infty} \sigma_h(q_h, -\eta_{in}q_h) dq_h \\
& + \left[\int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^0 \sigma_{hc}(q_h, q_c) dq_h dq_c \right] \delta(\eta_{in} + \infty) \\
& + \int_0^{+\infty} \sigma_c(q_c, -\eta_{in}q_c) dq_c
\end{aligned} \tag{4.33}$$

Nyní budeme uvažovat pouze nesingulární část, kam do zbylých dvou členů dosadíme simultánní hustoty ve tvaru velkých deviací

$$e^{t J_{\eta_{in}}(\eta_{in})} = e^{t \max_{q'_h} J_h(q'_h, -\eta_{in}q'_h)} + e^{t \max_{q'_c} J_c(q'_c, -\eta_{in}q'_c)}, \tag{4.34}$$

kde první člen na pravé straně je roven $e^{t J_{\eta_h}(\eta_h)}$. Na Obr. 4.6 porovnáváme na intervalu $(-3, 1)$ funkci J_{η_h} s nasimulovanými distribucemi η_{in} . Jelikož J_{η_h} vyhovuje simulovaným hodnotám, soudíme, že na intervalu $(-\infty, 1)$ je hledaná funkce velkých deviací $J_{\eta_{in}}$ shodná s J_{η_h} a že příspěvek od druhého členu, který odpovídá čtvrtému kvadrantu, musí být zanedbatelný.

Je zajímavé, že střední hodnoty veličin q_{in} a η_{in} se mění s délkou trajektorií. Pro prodlužující se trajektorie se hodnoty blíží ke středním hodnotám veličin q_h resp. η_h .



Obrázek 4.6: Funkce velkých deviací J_{η_h} porovnaná s nasimulovanými distribucemi η_{in} pro trajektorie délek 50, 100 a 200 cyklů. $\langle \eta \rangle_k$ značí klasickou střední účinnost. δ -funkce jsou naznačeny pouze orientačně.

Pro náš symetrický protokol se s definicí účinnosti η_{in} distribuce účinnosti také jemně kvalitativně změní, a sice v ní přibudou dvě δ -funkce. Jelikož platí $q_h = -2w$, musí podle (4.29) být $q_c = w$. Při transformaci hustoty přispějí kvadranty z Obr. 4.5 (a) následovně. První kvadrant má nulovou pravděpodobnost, neboť q_h a q_c nemohou zároveň nabývat kladných hodnot. Druhý kvadrant přispěje δ -funkcí v bodě $\eta_{in} = \frac{1}{2}$. Tehdy se shodují obě definice účinnosti. Třetí kvadrant přispěje δ -funkcí v bodě $\eta_{in} = -\infty$ a čtvrtý kvadrant přispěje v bodě $\eta_{in} = -1$. Váha dvou posledních δ -funkcí bude pro dlouhé trajektorie klesat, zatímco poroste váha δ -funkce v bodě $\eta_{in} = \frac{1}{2}$, protože distribuce q_h se s rostoucím časem zužuje kolem nejpravděpodobnější (kladné) hodnoty, viz. Obr. 4.2 (a). Vidíme tedy, že v limitě dlouhých časů splynou pravděpodobnostní rozdělení pro obě definice účinnosti.

5. Závěr

Zkonstruovali jsme jednoduchý diskrétní model molekulárního motoru a představili jsme dva pracovní protokoly. Jeden časově symetrický, druhý nesymetrický. Nalezli jsme stacionární řešení mistrovské rovnice, která dynamiku motoru jakožto náhodný markovovský řetězec popisuje. Řešení se shoduje s výsledky Monte Carlo simulace.

Termodynamické veličiny tepla, práce a účinnosti jsme zavedli klasicky ve smyslu středních hodnot, ale především pak podél jednotlivých trajektorií. Pro tyto fluktuující veličiny jsme analyticky sestrojili hustotu pravděpodobnosti. Pro trajektorie délek jednoho a dvou cyklů jsme pravděpodobnostní rozdělení složené z δ -funkcí spočetli exaktně. Analytické výsledky odpovídají výsledkům simulací.

Není zcela zřejmé, jak definovat teplo přijaté do systému. Kromě standardní definice tepla vyměněného s horkým rezervoárem q_h jsme zavedli teplo q_{in} , kam přispívá teplo od horkého i chladného rezervoáru, je-li každé z nich kladné. Jelikož je alternativní definice složitější, jsou složitější i výpočty hustoty pravděpodobnosti. Každé z definic přijatého tepla odpovídá jedna definice účinnosti. Zatímco účinnost η_h se může zdát jako přímočaré zobecnění klasické definice, domníváme se, že účinnost η_{in} lépe vystihuje energetickou bilanci. Například nemůže přesáhnout hodnotu 1 nebo nenabývá kladných hodnot, v případě, že systém nepracuje jako motor konající práci, ale jako tzv. tepelná pumpa (princip ledničky.)

Pro dlouhé trajektorie jsme přešli ke spojitě distribuci fluktuujících termodynamických veličin a využili jsme teorie velkých deviací. Funkci velkých odchylek jsme našli nejprve pro teplo q_h a pro práci w . Ta dobře koresponduje s hustotou pravděpodobnosti i pro konečně dlouhé trajektorie (padesát, sto a dvě stě cyklů,) které jsme simulovali. Následně jsme se omezili na nesymetrický protokol a pracovali jsme se simultánní pravděpodobností pro teplo a práci. Z té jsme získali funkci velkých deviací pro účinnost η_h . Ta ale simulovaným hustotám pro konečné trajektorie úplně přesně nevyhovuje. Vidíme však, že její predikční schopnost je relativně dobrá na intervalu $(0, 1)$.

Přesvědčili jsme se, že tato funkce velkých odchylek odpovídá výsledkům uváděných v literatuře. Její maximum leží na hodnotě klasicky definované účinnosti ve smyslu středních hodnot, existuje lokální minimum a taily neklesají rychle, pročež fluktuující účinnost nemá momenty.

Analogický výpočet velkých deviací jsme pro definici q_{in} a η_{in} neprováděli. Transformací simultánních hustot pro q_h a q_c jsme však získali představu o tom, jak bude funkce velkých odchylek pro η_{in} vypadat. Z výsledků simulace soudíme, že funkce velkých deviací pro teplo jsou totožné a funkce pro účinnost se na intervalu $(-\infty, 1)$ shodují pro obě definice účinnosti. Bylo by zajímavé pro tuto hypotézu provést rigorózní důkaz.

V případě našeho symetrického protokolu neexistuje pro distribuci účinnosti η_h odpovídající funkce velkých deviací. Přestože teplo a práce jsou s časem extenzivní veličiny, zůstává pro libovolný počet cyklů hustota pravděpodobnosti úměrná jediné δ -funkci. Jedná se o příklad netriviálního motoru, pro který neplatí výsledky z literatury, které byly považovány za obecné.

Seznam použité literatury

- [1] Bennet Woodcroft. *Pneumatica of Hero of Alexandria*. Taylor Walton and Maberly, 1851.
- [2] S. Carnot. *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Gauthier-Villars, 1824.
- [3] Valentin Blickle and Clemens Bechinger. Realization of a micrometre-sized stochastic heat engine. *Nat Phys*, 8, February 2012.
- [4] Udo Seifert. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines. *Reports on Progress in Physics*, 75, December 2012.
- [5] Gatien Verley, Massimiliano Esposito, Tim Willaert, and Christian Van den Broeck. The unlikely carnot efficiency. *Nat Commun*, 5, September 2014.
- [6] T. R. Gingrich, G. M. Rotskoff, S. Vaikuntanathan, and P. L. Geissler. Efficiency and large deviations in time-asymmetric stochastic heat engines. *New Journal of Physics*, 16, October 2014.
- [7] D.T. Gillespie. *Markov Processes: An Introduction for Physical Scientists*. Elsevier Science, 1991.
- [8] C.M. Grinstead and J.L. Snell. *Introduction to Probability*. 2nd ed. American Mathematical Society, 1997.
- [9] H.B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & Sons, Inc., 1985.
- [10] Hugo Touchette. The large deviation approach to statistical mechanics. *Physics Reports*, 478, 2009.