

## ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

Строгие результаты неравновесной статистической физики  
и их экспериментальная проверка

Л.П. Питаевский

*Обсуждаются строгие соотношения неравновесной статистической физики. Рассматривается произвольная система, которая была приведена в сильно неравновесное состояние внешним зависящим от времени воздействием. На основе гамильтонова формализма классической механики выводятся равенства Бочкова–Кузовлева и Яржинского и соотношения обратимости Крукса, справедливые для флуктуирующей работы, произведённой над системой. Описана проверка этих равенств в механических экспериментах на торсионном маятнике и на биологических объектах — свёрнутых рибонуклеиновых кислотах.*

PACS numbers: 05.20. – y, 05.40. – a, 05.70.Ln

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201106d.0647

## Содержание

1. Введение (647).
  2. Строгие результаты неравновесной статистической физики (648).
    - 2.1. Равенства Бочкова–Кузовлева и Яржинского.
    - 2.2. Соотношения обратимости Крукса.
    - 2.3. Сколько раз нужно повторить эксперимент, для того чтобы проверить равенство Яржинского?
  3. Экспериментальная проверка теории (650).
    - 3.1. Эксперимент с маятником на торсионном подвесе.
    - 3.2. Эксперименты с рибонуклеиновыми кислотами.
  4. Заключение (654).
- Список литературы (654).

## 1. Введение

Я посвящаю эту статью памяти моего старшего друга В.Л. Гинзбурга<sup>1</sup>. Когда я впервые начал посещать его семинар, я был поражён универсальностью интересов В.Л. Круг вопросов, обсуждавшихся на семинаре, был очень широк. В.Л. слушал доклады на самые разные темы с большим интересом, и его замечания и вопросы были, как правило, очень нетривиальны. Предлагаемая статья не вполне обычна. Она посвящена весьма глубоким вопросам современной теоретической физики. Но представленная в ней теория точнее всего проверена в

<sup>1</sup> Эту статью я готовил как доклад на сессию Отделения физических наук Российской академии наук (РАН), посвящённую В.Л. Гинзбургу, в которой я, к сожалению, не смог принять участия. (Материалы этой сессии публикуются в этом же номере на с. 655)

Л.П. Питаевский. Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина 2, 119334 Москва, Российская Федерация, INO-CNR BEC Center and Dipartimento di Fisica, Università di Trento, I-38123 Povo, Trento, Italy. E-mail: lev@science.unitn.it

Статья поступила 18 апреля 2011 г.

экспериментах в совсем другой области науки — в молекулярной биологии. Я думаю, что это — возможно, главное направление будущего развития нашей науки. Я уверен, что эта ситуация заинтересовала бы Виталия Лазаревича и понравилась бы ему.

Как известно, статистическая физика равновесного состояния, основанная на распределении Гиббса, даёт весьма полное описание наблюдаемых явлений. Знание гамильтониана системы  $H(p, q)$  позволяет вычислить её свободную энергию (см., например, [1])

$$F(T, V) = -k_B T \log Z, \quad (1)$$

где  $Z$  — статистическая сумма,

$$Z = \int \exp(-\beta H(p, q)) d\Gamma, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (2)$$

и вывести термодинамические тождества. Здесь  $d\Gamma$  — число состояний в элементе объёма фазового пространства:

$$d\Gamma = \frac{d^3 p_1 \dots d^3 p_N d^3 q_1 \dots d^3 q_N}{(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (3)$$

$N$  — число атомов в системе. Тем самым даётся микроскопическое обоснование равновесной термодинамики. Функция распределения в фазовом пространстве равна  $\exp[\beta(F - H(p, q))]$ . Иными словами, вероятность того, что система находится в элементе фазового объёма  $d\Gamma$ :

$$d\mathcal{P} = \exp[\beta(F - H(p, q))] d\Gamma. \quad (4)$$

(Я веду изложение на основе классической, точнее квазиклассической, статистической физики, которая с достаточной точностью описывает эксперименты, обсуждаемые в разделах 2, 3. Некоторые замечание о квантовой постановке вопроса будут сделаны в заключении (раздел 4).)

В статистической физике неравновесных процессов, или физической кинетике, ситуация совсем другая. Хотя

кинетическое уравнение, описывающее неравновесное поведение разреженного газа, было выведено Л. Больцманом ещё в 1872 г., до сих пор известно очень мало точных результатов, применимых к произвольным системам в произвольных неравновесных состояниях. Важным шагом вперёд явилось открытие в 1931 г. Л. Онсагером принципа симметрии кинетических коэффициентов, описывающих поведение системы под влиянием малого внешнего возмущения [2, 3]. Дальнейшим развитием этой теории стала флуктуационно-диссипативная теорема, доказанная Х.В. Калленом и Т.А. Вельтманом [4] в 1951 г. Эта теорема связывает флуктуации в системе с диссипацией под действием малого возмущения.

Ситуация начала меняться в конце 1970-х годов, после появления пионерских работ Г.Н. Бочкова и Ю.Е. Кузовлева, которые получили строгие равенства для флуктуаций в произвольной системе, приведённой в сильно неравновесное состояние внешним воздействием, зависящим от времени [5–8]. Эти глубокие работы не привлекли во время их опубликования должного внимания. Я думаю, что это произошло, главным образом, из-за трудности их экспериментальной проверки в то время. (Я объясню корни этой трудности ниже.) Работы Бочкова и Кузовлева, однако, были оценены позднее, когда это направление стало развиваться и были получены более общие равенства. Очень важные, по моему мнению, результаты получили К. Яржинский [9] и Г.Е. Крукс [10, 11]. Я буду здесь опираться на эти работы. Их предсказания проверены в интересных (и пока немногочисленных) экспериментах.

## 2. Строгие результаты неравновесной статистической физики

### 2.1. Равенства Бочкова–Кузовлева и Яржинского

Рассмотрим теплоизолированную макроскопическую (т.е. состоящую из большого числа частиц) систему. Пусть внешние силы могут совершать над системой работу. Тогда гамильтониан системы будет зависеть от некоторого параметра  $\lambda$ , который, в свою очередь, зависит от времени,  $H = H(p, q, \lambda(t))$ . Мы будем предполагать, что совершаемая над системой работа мала по сравнению с полной энергией системы. Это условие можно осуществить естественным образом, если работа совершается над малой частью системы (подсистемой), например над содержимым малого цилиндра с подвижным поршнем (рис. 1). Пусть параметр  $\lambda$  постоянен и равен  $\lambda_0$  до момента времени  $t = 0$ . Тогда при  $t = 0$  система находится в термодинамически равновесном состоянии с температурой  $T = 1/(k_B\beta)$ . Этому макроскопическому состоянию соответствует, однако, множество состояний системы с заданными начальными значениями импульсов  $p$  и координат  $q$ .

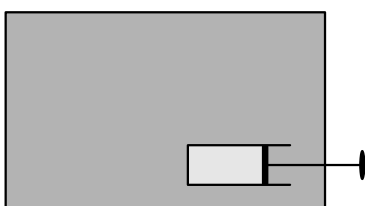


Рис. 1. Схема вообразаемого эксперимента.

Пусть система в начальный момент  $t = 0$  имеет импульсы и координаты  $p_0, q_0$ . Её энергия в этот момент  $H(p_0, q_0, \lambda_0) \equiv H_0$ . К моменту времени  $t_f$  система, двигаясь в фазовом пространстве согласно законам классической механики, перейдёт в определённое состояние  $p_f, q_f$  и её энергия будет  $H(p_f, q_f, \lambda(t_f)) \equiv H_f$ . Совершённая над системой работа<sup>2</sup>:

$$W = \int_0^{t_f} \frac{\partial H}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} dt = H(p_f, q_f, \lambda(t_f)) - H(p_0, q_0, \lambda(0)). \quad (5)$$

Статистический смысл, однако, имеет средняя работа

$$\langle W \rangle = \langle H(p_f, q_f, \lambda(t_f)) - H(p_0, q_0, \lambda(0)) \rangle, \quad (6)$$

причём усреднение проводится по результатам многократно повторенного эксперимента с той же самой зависимостью  $\lambda(t)$ .

Центральный момент излагаемой теории состоит в том, что нужно рассматривать не  $\langle W \rangle$ , а величину  $\langle \exp(-\beta W) \rangle$ . Так как система при  $t = 0$  находилась в равновесном состоянии, её функция распределения равна  $\exp[\beta(F_0 - H_0)]$ , где  $F_0$  — свободная энергия системы в начальный момент<sup>3</sup> при  $t = 0$ . По определению среднего

$$\begin{aligned} \langle \exp(-\beta W) \rangle &= \int \exp[\beta(F_0 - H_0)] \exp[-\beta(H_f - H_0)] d\Gamma_0 = \\ &= \exp(\beta F_0) \int \exp(-\beta H_f) d\Gamma_0. \end{aligned} \quad (7)$$

Главный пункт доказательства состоит в том, что, согласно теореме Лиувилля (см. [12, § 46]), якобиан преобразования от переменных  $p_0, q_0$  к переменным  $p_f, q_f$  равен единице, так что мы можем  $d\Gamma_0$  заменить  $d\Gamma_f$ :

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \exp(\beta F_0) \int \exp(-\beta H_f) d\Gamma_f. \quad (8)$$

В результате получаем "равенство Яржинского" [9]:

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \exp(-\beta \Delta F), \quad \Delta F = F_f - F_0, \quad (9)$$

где  $F_f$  — равновесная свободная энергия, вычисленная с гамильтонианом  $H_f$  при температуре  $T$ . Подчёркнём, что  $F_f$  отнюдь не является свободной энергией системы в момент  $t_f$ . Система в этот момент, вообще говоря, неравновесна. Однако если параметр  $\lambda$  остаётся при  $t > t_f$  постоянным (что не обязательно), то система рано или поздно придёт в равновесие, причём, благодаря большому размеру системы и малости переданной ей энергии, температура системы практически не изменится и  $F_f$  будет равняться её свободной энергии.

<sup>2</sup> Вопрос об определении работы, в действительности, неоднозначен. Объясним ситуацию на простом примере. Рассмотрим статическую задачу об осцилляторе во внешнем поле  $\lambda$ :  $H(q, \lambda) = q^2/2 - \lambda q$ . Минимизация даёт  $q = \lambda$ , и при изменении  $\lambda$  от нуля до  $\lambda_f$  гамильтониан  $H$  изменяется от 0 до  $-\lambda_f^2/2$ . Тогда при определении работы согласно (5)  $W \equiv W^{\text{incl}} = -\lambda_f^2/2$ . Подчёркнём, что при нашем определении изменение второго члена в  $H$  включено в работу — отсюда индекс incl. Возможна, однако, другая постановка вопроса, в которой энергией подсистемы считается  $q^2/2$ , а второй член относят к совершающей работу системе. Тогда работа  $W^{\text{excl}} = \lambda_f^2/2$ . Поскольку второй член в  $H$  флуктуирует, статистические свойства  $W^{\text{incl}}$  и  $W^{\text{excl}}$  различны. Первое определение работы принято в [9] и в настоящей статье, второе — в работах [5, 6].

<sup>3</sup> Предположение, что система в начальный момент подчинялась распределению Гиббса означает, что она в прошлом находилась в контакте с ещё большим тепловым резервуаром и лишь потом была от него теплоизолирована.

Если конечное значение параметра  $\lambda$  совпадает с начальным,  $\lambda(t_f) = \lambda(0)$ , т.е. процесс является циклическим, то  $\Delta F = 0$  и равенство (9) сводится к полученному ранее Бочковым и Кузовлевым [5, 6]:

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = 1. \quad (10)$$

Уравнения (9), (10) выглядят очень простыми. Однако при ближайшем рассмотрении они оказываются весьма необычными. Вспомним вначале известные свойства работы  $\langle W \rangle$ . Если параметр  $\lambda$  изменяется адиабатически медленно, т.е. время  $t_f$  велико по сравнению со всеми временами релаксации в системе, то процесс является обратимым и изотермическим. В этом случае

$$\langle W \rangle = \Delta F \quad (11)$$

(см. [1, § 15]).

Если параметр  $\lambda$  изменяется быстро, то энтропия системы возрастает. "Обычная" статистическая физика в этом случае может сказать только, что

$$\langle W \rangle > \Delta F. \quad (12)$$

Здесь мы, однако, немедленно встречаемся с парадоксом. Пусть подсистема, над которой совершается работа (газ в цилиндре), достаточно велика, т.е. число частиц в ней  $N_s \gg 1$ . Пусть работа  $\langle W \rangle$  имеет порядок энергии подсистемы, т.е.  $\propto N_s$ . Тогда флуктуации  $\langle W \rangle$  будут относительно малы,  $|\delta W|/\langle W \rangle \sim 1/\sqrt{N_s}$ , и естественно считать, что в уравнении (9) ими можно пренебречь, т.е. переписать его как  $\exp(-\beta \langle W \rangle) \approx \exp(-\beta \Delta F)$ . Отсюда следует соотношение  $\langle W \rangle \approx \Delta F$ , что находится в грубом противоречии с неравенством (12), поскольку работа при неравновесном процессе может отличаться от  $\Delta F$  в несколько раз.

Разрешение этого парадокса очень нетривиально. Дело в том, что в равенстве (9) в неравновесном случае существенны *большие* флуктуации работы, когда  $W$  случайно принимает малые по сравнению с  $\langle W \rangle$  значения. Такие флуктуации очень редки, но благодаря экспоненциальной зависимости  $\langle \exp(-\beta W) \rangle$  от  $W$  они вносят большой вклад. Чтобы понять, о каком типе флуктуаций идёт речь, рассмотрим наш цилиндр и пусть процесс, о котором идёт речь, — это сжатие газа вдвое. При какой флуктуации работа сжатия будет малой? Если перед сжатием все молекулы газа флуктуационно соберутся в той половине цилиндра, в которую мы хотим их загнать, то тогда никакой работы не понадобится. Только эксперимент нужно будет повторять немыслимое число раз — до тех пор пока не попадёшь на такую флуктуацию. (Оценка необходимого числа реализаций эксперимента будет дана в разделе 2.3.) Именно такого типа флуктуации вносят вклад в уравнения (9), (10). Я думаю, эти уравнения являются первыми точными соотношениями статистической физики, в которых большие флуктуации вносят определяющий вклад. Конечно, эта особенность равенств (9), (10) делает трудным их проверку на макроскопических объектах, что, вероятно, и сыграло роль в том, что первые работы не произвели должного впечатления. Сейчас ситуация, однако, переменялась. Мезоскопические объекты играют всё большую роль в физике и технике, и эти работы приобретают всё большее значение.

В заключение этого раздела замечу, что из (9) следует неравенство (12). Для доказательства достаточно воспользоваться неравенством  $\langle \exp(x) \rangle \geq \exp(\langle x \rangle)$ . Это,

однако, не означает, что мы доказали таким образом закон возрастания энтропии. Дело в том, что мы постулировали, что система в конце концов достигнет равновесия при температуре  $T$ .

Используя равенство (9), можно вычислить первую флуктуационную поправку к  $\Delta F$ . Для этого перепишем равенство как

$$\Delta F = -k_B T \log \langle \exp(-\beta W) \rangle, \quad (13)$$

представим работу в виде  $W = \langle W \rangle + \delta W$  и разложим (13) относительно  $\delta W$ , ограничившись квадратичным членом. В результате находим

$$\Delta F \approx \langle W \rangle - \frac{\beta \langle (\delta W)^2 \rangle}{2}. \quad (14)$$

Это выражение было получено Хермансом [13] с помощью обычной флуктуационно-диссипативной теории.

## 2.2. Соотношения обратимости Крукса

Полученные в разделе 2.1 равенства основаны на том, что исследуемая система перемещается в фазовом пространстве согласно уравнениям Гамильтона и, следовательно, удовлетворяет теореме Лиувилля. Другие важные соотношения можно получить, если учесть обратимость уравнений движения (Г.Е. Крукс [10, 11]). Ниже я следую изложению работы [14]).

Для того чтобы получить эти соотношения нужно наряду с "прямым" процессом, в котором параметр  $\lambda$  изменяется по закону  $\lambda^A(t)$ , рассмотреть и "обратный" процесс, в котором  $\lambda = \lambda^R(t) \equiv \lambda^A(t_f - t)$ . Таким образом,  $\lambda^R(t)$  пробегает значения  $\lambda^A(t)$  в обратном порядке — от  $\lambda(t_f)$  до  $\lambda_0$ . Пусть наша система до начала прямого процесса находится в термодинамическом равновесии. Выберем опять траекторию в фазовом пространстве  $p_0 q_0 \rightarrow p_f q_f$ , при которой совершается работа  $W$ . Согласно (4) вероятность совершить такую работу

$$d\mathcal{P}^A = \exp[\beta(F_0 - H(p_0, q_0, \lambda_0))] d\Gamma_0. \quad (15)$$

Рассмотрим обратный процесс, в котором параметр  $\lambda$  изменяется согласно  $\lambda = \lambda^R(t) \equiv \lambda^A(t_f - t)$ . Система при  $t = 0$  находится в равновесии при значении параметра  $\lambda_f$ . Рассмотрим теперь траекторию в фазовом пространстве с начальными условиями  $p, q = -p_f, q_f$  при  $t = 0$ . Ввиду того что гамильтониан  $H$  обладает симметрией по отношению к изменению знака времени,

$$H(-p, q) = H(p, q), \quad (16)$$

в начальный момент гамильтониан будет равен  $H_f$  и вероятность этого начального состояния выразится в виде

$$d\mathcal{P}^R = \exp[\beta(F_f - H_f)] d\Gamma_f. \quad (17)$$

Далее, очевидно, что на "обратной" траектории переменные  $(-p, q)$  будут пробегать в обратном порядке те же значения, что и  $(p, q)$  на прямой (рис. 2):

$$(p^R, q^R)_{(t)} = (-p^F, q^F)_{(t_f - t)}. \quad (18)$$

Соответственно, при  $t = t_f$  значения импульсов и координат будут равны  $-p_0, q_0$ , а гамильтониан будет равен  $H_0$ , так что совершённая работа  $H_0 - H_f = -W$ .

Комбинируя уравнения (15) и (17) и учитывая теорему Лиувилля, мы получаем искомое уравнение Крукса для распределения вероятностей прямой и обратной траек-

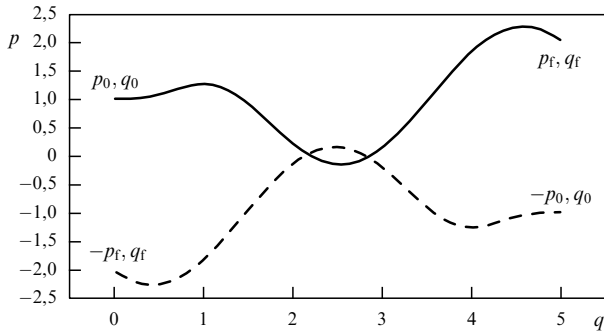


Рис. 2. Схематическое изображение прямой (сплошная кривая) и обратной (штриховая кривая) траекторий в фазовом пространстве.

торий:

$$\frac{d\mathcal{P}^A(W)}{d\mathcal{P}^R(-W)} = \exp[\beta(W - \Delta F^A)]. \quad (19)$$

В обратимом процессе вероятности равны и  $W = \Delta F$  в соответствии с уравнением (11). Однако эти вероятности могут оказаться равными и при неравновесном процессе для некоторого значения работы  $W$ . Это значение  $W$  даёт разность свободных энергий двух равновесных состояний. Уравнение (19) справедливо в отсутствие магнитного поля. Магнитное поле нарушает временную симметрию  $H$ . Поэтому при наличии магнитного поля для справедливости этого уравнения следует вычислять вероятности (19) для противоположных направлений магнитного поля.

Заметим, что величина  $W_d = W - \Delta F$  имеет смысл диссипации энергии в данной реализации процесса. Её называют диссипированной работой. Среднее значение  $\langle W_d \rangle \geq 0$ . Однако в некоторых реализациях процесса  $W_d$  может быть отрицательна. Равенство (9) можно записать в терминах  $W_d$  как

$$\langle \exp(-\beta W_d) \rangle = 1. \quad (20)$$

Покажем, что уравнение (9) является прямым следствием (19). Для этого перепишем последнее как

$$\exp(-\beta W) d\mathcal{P}^A(W) = \exp(-\beta \Delta F) d\mathcal{P}^R(-W)$$

и проинтегрируем по всему фазовому пространству. С учётом того, что  $\int d\mathcal{P}^R(-W) = 1$ , получаем (9).

### 2.3. Сколько раз нужно повторить эксперимент, для того чтобы проверить равенство Яржинского?

Как упоминалось в разделе 2.1, для достаточно большой системы в среднее значение  $\langle \exp(-\beta W) \rangle$  вносят вклад маловероятные флуктуации со значениями работы, значительно меньшими, чем  $\langle W \rangle$ . Сейчас мы оценим, какие именно. Оказывается, что для этого следует рассматривать одновременно прямой и обратный процессы [14]. Рассмотрим прямой процесс. Распределение вероятностей различных реализаций эксперимента для прямого процесса  $d\mathcal{P}^A = \exp[\beta(F_0 - H_0)] d\Gamma_0$  имеет резкий максимум в области фазового пространства вблизи гиперповерхности, соответствующей среднему значению энергии  $H_0(p_0, q_0, \lambda_0) = \langle E_0 \rangle$ . Мы обозначим эту область фазового пространства как  $\Gamma_{\text{Тур}}^A$ . Как следствие, подавляющее большинство реализаций эксперимента будет давать "типичное" значение работы вблизи  $\langle W^A \rangle$ . Распределение, определяющее среднее  $\langle \exp(-\beta W) \rangle$ , есть

$\exp(-\beta W) \exp[-\beta(F_0 - H_0)] d\Gamma_0$ . Оно имеет максимум в неизвестной пока области фазового пространства  $\Gamma_{\text{Дом}}^A$ , которая даёт доминирующий вклад в интеграл (7). Проводя те же преобразования, что и при выводе этого уравнения, находим

$$\exp(-\beta W) \exp[-\beta(F_0 - H_0)] d\Gamma_0 = \exp[-\beta(F_0 - H_f(p_f, q_f, \lambda_f))] d\Gamma_f. \quad (21)$$

Выражение в правой части этого равенства пропорционально начальному равновесному распределению для обратного процесса, имеющему максимум вблизи  $\langle W^R \rangle$ . Это означает, что главный вклад в  $\langle \exp(-\beta W^A) \rangle$  дают значения, близкие к типичному значению работы для обратного процесса  $\langle W^R \rangle$ . Аналогично,

$$\Gamma_{\text{Дом}}^A = (\Gamma_{\text{Тур}}^R)^*, \quad (22)$$

где индекс \* означает изменение знака всех импульсов.

Теперь мы можем вычислить вероятность  $\mathcal{P}$  того, что в данной реализации эксперимента будет получено значение  $W$  порядка  $W_{\text{Дом}}$ . Величина  $\mathcal{N} = 1/\mathcal{P}$  — число реализаций (по порядку величины) эксперимента, необходимое для того, чтобы удовлетворить равенство (9). Рассмотрим прямой процесс. Вероятность найти в данной реализации эксперимента значение из  $\Gamma_{\text{Дом}}^A$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^A &= \int_{\Gamma_{\text{Дом}}^A} \exp[-\beta(F_0 - H_0)] d\Gamma_0 = \\ &= \int_{\Gamma_{\text{Тур}}^R} \exp[-\beta(W^R + \Delta F^A) - \beta(F_f - H_f)] d\Gamma_f. \end{aligned} \quad (23)$$

В этом преобразовании мы использовали равенство Крукса (19), а также (16) и (22). Учтём теперь, что в малой области интегрирования  $\Gamma_{\text{Тур}}^R$  в последнем интеграле  $W \approx \langle W^R \rangle$ . Поэтому мы можем спокойно сделать замену  $W \rightarrow \langle W^R \rangle$ . Оставшийся интеграл примерно равен единице, по определению  $\Gamma_{\text{Тур}}^R$ . Так образом,  $\mathcal{P}^A \approx \exp[-\beta(\langle W^R \rangle + \Delta F^A)]$  или, вводя диссипированную работу  $\langle W_d^R \rangle = \langle W^R \rangle + \Delta F^A$ , находим

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\mathcal{P}} \approx \exp(\beta \langle W_d^R \rangle). \quad (24)$$

Таким образом, число необходимых реализаций эксперимента определяется диссипацией энергии, но, странным образом, при обратном процессе. Мы видим, что для работы с излагаемой теорией нужно проводить эксперименты с диссипацией энергии порядка нескольких величин  $k_B T$ . Это требует систем небольшого размера, но не обязательно мезоскопических. Практически речь идёт о системах, в которых возможно наблюдать броуновское движение. Однако необходимость проведения многократных измерений создаёт проблемы. Свойства системы (т.е. её гамильтониан) при таком повторении могут измениться, например из-за усталости материала.

Заметим, что полученные формулы справедливы для обратного процесса с заменой  $A \leftrightarrow R$ .

## 3. Экспериментальная проверка теории

### 3.1. Эксперимент с маятником на торсионном подвесе

Начнём обсуждение экспериментальной проверки теории с очень прямого и наглядного эксперимента Дуарше, Чилиберто, Петросяна и Рабиоси [15]. Экспери-

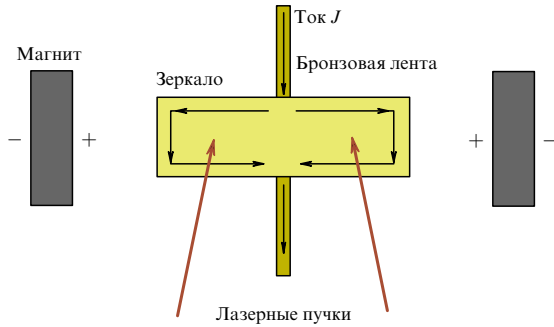


Рис. 3. Торсионный маятник для проверки равенства Яржинского. Схема установки [15].

ментальная установка представляет собой торсионный маятник в виде зеркала, подвешенного на бронзовой ленте длиной 10 мм, шириной 0,75 мм, толщиной 50 мкм и массой  $5,9 \times 10^{-3}$  г. Зеркало имеет длину 2,25 мм, ширину 7 мм, толщину 1,04 мм и массу  $4,02 \times 10^{-2}$  г (рис. 3). Упругая постоянная ленты  $C = 7,50 \times 10^{-4}$  Н м рад<sup>-1</sup>, а момент инерции подвеса  $I = 1,79 \times 10^{-10}$  кг м<sup>2</sup>, так что собственная частота колебаний маятника в вакууме  $f_0 = 326,25$  Гц. Маятник помещён в ячейку, которую можно заполнить вязкой жидкостью для увеличения трения и осуществления теплового контакта. При этом собственная частота уменьшается до  $f_0 = 213$  Гц. Время релаксации осциллятора в присутствии жидкости составляло  $\tau_{\text{relax}} = 23,5$  мс, в вакууме — 666,7 мс. Заметим, что прибор имеет вполне макроскопические размеры.

Роль параметра  $\lambda$  в этом эксперименте играл приложенный к маятнику момент сил  $M$ . Для его создания на зеркале имелись две проводящих петли, к которым по ленте подводился ток  $J$ . Всё устройство помещалось между одноимёнными полюсами двух постоянных магнитов. В результате при пропускании тока создавался момент  $M \propto J$ . Зеркало освещалось двумя лазерными пучками. Их интерференция позволяла измерять угол  $\theta$  поворота маятника. В эксперименте момент сил  $M$  изменялся до некоторого максимального значения  $M_{\text{max}}$  за время  $\tau$ . В каждой реализации эксперимента вычислялась работа  $W$  при прямом и обратном процессах. При этом использовалось уравнение (5), которое в данном случае сводилось к

$$W = - \int_0^{t_f} \dot{M} \theta dt. \tag{25}$$

Таблица. Результаты измерений для пяти реализаций эксперимента с торсионным маятником\*

№	$\tau/\tau_{\text{relax}}$	$M_{\text{max}}$	$-\beta\Delta F_{\text{calc}}$	$-\beta\Delta F^A$	$\beta\Delta F^R$	$-\beta\Delta F_{\times}$	$\beta  \Delta F_{\text{cycl}} $
1	8,5	11,9	23,8	24,1	24,5	24,1	1,0
2	0,85	6,1	6,1	5,6	6,1	6,2	1,0
3	3,5	6,1	6,1	6,1	6,3	5,7	0,4
4	2,8	4,2	2,7	2,6	2,8	2,2	0,3
5	4,2	1,2	0,22	0,23	0,24	0,22	0,04

\* Указаны отношение  $\tau/\tau_{\text{relax}}$  времени эксперимента к времени релаксации и максимальный момент сил  $M_{\text{max}}$  в единицах [пН м]. Ячейка заполнялась вязкой жидкостью. Величина  $\Delta F_{\text{calc}}$  вычислялась согласно уравнению (26). Для нахождения  $\Delta F^A$  и  $\Delta F^R$  измеренные значения работы использовались для вычисления  $\Delta F$  согласно уравнению Яржинского (9) для прямого и обратного процессов соответственно. Величина  $\Delta F_{\times}$  определялась, согласно уравнению (19), по пересечению кривых распределения вероятностей работы для прямого и обратного процессов. Теоретически три последние величины должны совпадать с  $\Delta F_{\text{calc}}$ . Величина  $\Delta F_{\text{cycl}}$  — изменение свободной энергии, вычисленное по уравнению (9) для кругового процесса. Теоретически она должна быть равна нулю.

Многочисленные повторения эксперимента позволили определить распределения вероятностей  $W$ . Они показаны на рис. 4 для двух различных параметров процесса (см. случаи 1 и 3 в таблице). В этом эксперименте величину  $\Delta F$  можно вычислить заранее: если  $M_0 = 0$ , то

$$\Delta F_{\text{calc}} = - \frac{M_{\text{max}}^2}{2C}, \tag{26}$$

поскольку при равновесном изотермическом процессе изменяется только упругая энергия маятника. Результаты измерений с различными условиями эксперимента представлены в таблице.

Мы видим, что результаты этого трудного эксперимента находятся в удовлетворительном согласии с теорией. Однако линейный осциллятор, для которого разность свободных энергий  $\Delta F$  известна заранее, нельзя считать достаточно общей системой. Кроме того, в пределах точности эксперимента, наблюдавшиеся флуктуации работы подчинялись распределению Гаусса. Это означает, что в этих экспериментах большие флуктуации, учёт которых является самой нетривиальной частью теории, не давали существенного вклада.

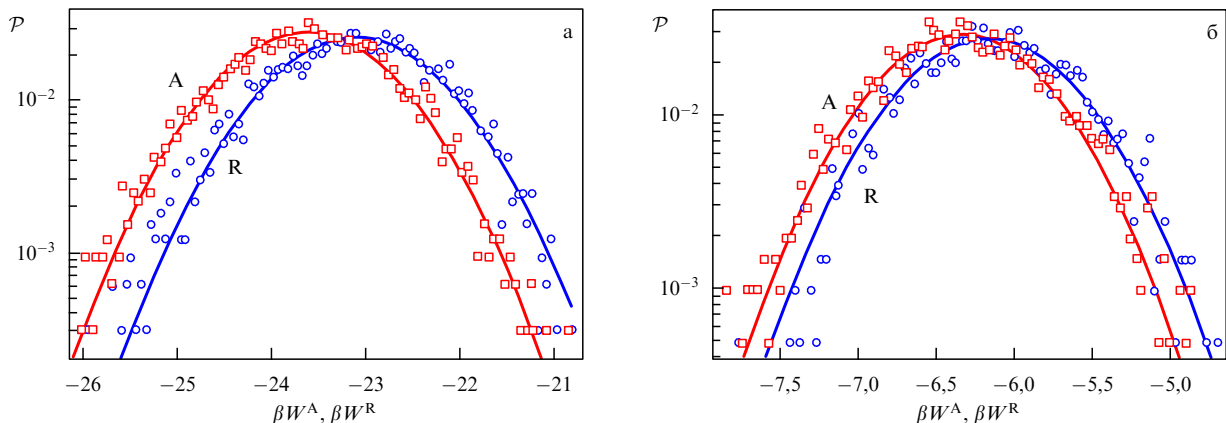


Рис. 4. Распределения вероятностей прямого ( $W^A$ , кружки) и обратного ( $W^R$ , квадраты) процессов 1 (а) и 3 (б) (см. таблицу) [15].

### 3.2. Эксперименты с рибонуклеиновыми кислотами

**3.2.1. ДНК и РНК.** Оказалось, что гораздо более богатый экспериментальный материал, чем в экспериментах с искусственно приготовленными рабочими телами, можно получить, используя микроскопические пружины, которые создала природа в процессе эволюции живых организмов. Речь идёт о рибонуклеиновых кислотах (РНК), играющих, наряду с дезоксирибонуклеиновыми кислотами (ДНК), решающую роль в хранении и передаче генетической информации. Структуры ДНК и РНК аналогичны. Они представляют собой две свёрнутые в спираль цепочки из органических соединений — азотистых оснований. При этом двойная спираль ДНК образуется двумя независимыми цепями, в то время как для РНК типична структура, в которой имеется только одна цепь, изогнутая наподобие шпильки для волос. На рисунке 5а показана структура участка (обозначаемого как P5abΔU) РНК одноклеточного организма — инфузории *Tetrahymena thermophila*. Этот участок РНК (с модификациями) использовался в экспериментах [16].

Для нас будут важны механические свойства этой макромолекулы РНК. Прежде всего, здесь важно, что предоставленная самой себе она сворачивается (folding — по английской терминологии) (рис. 5б). Если, однако, растягивать такую свёрнутую молекулу за свободные концы, то её можно распрямить, подобно пружине. При этом будет совершаться работа. Заметим, что такие естественные пружины имеют весьма высокое качество. Если энергия распрямления может быть порядка нескольких величин  $k_B T$  (при комнатной температуре), то энергия разрыва молекулы гораздо больше, что обеспечивает сохранность генетической информации.

**3.2.2. Экспериментальная установка.** К настоящему времени опубликовано несколько статей по экспериментальной проверке обсуждаемой теории на молекулах РНК [16, 18–21]. Мы обсудим здесь эксперименты [16, 19, 20], в которых получены подробные данные (см. также

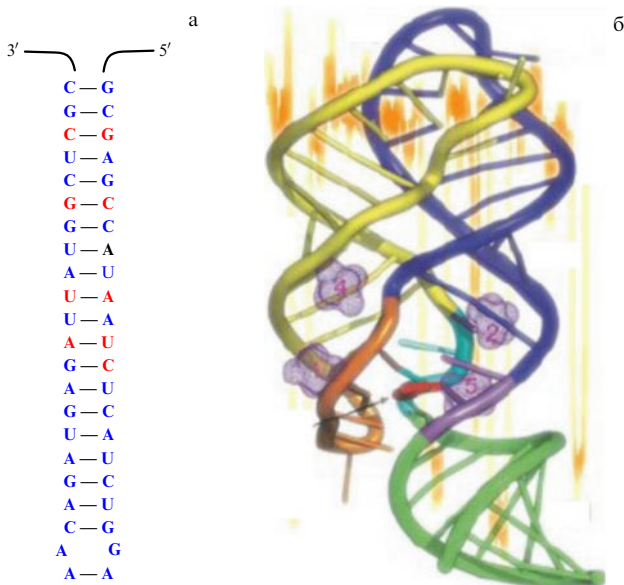


Рис. 5. (а) Структура участка РНК из рибосомы *Tetrahymena thermophila* [16]. Буквы обозначают сокращённые названия азотистых оснований. (б) Свёрнутая РНК [17].

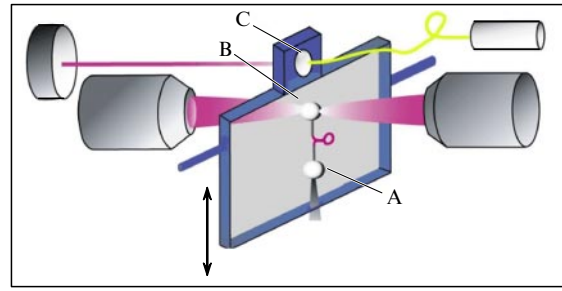


Рис. 6. Экспериментальная установка [19]: А — бусина, прикреплённая к ячейке, В — бусина, удерживаемая в оптической ловушке, С — линза лазерного измерителя уровня.

содержательную популярную статью [22]). Схема установки, использовавшейся в этих экспериментах, показана на рис. 6. Для того чтобы измерить флуктуации работы при растяжении и сжатии свёрнутой РНК, нужно иметь устройство, производящее такую деформацию. Необходимо измерять перемещение концов молекулы и силу, действующую на неё.

Прежде всего, оказалось, что длина участка РНК, на котором проводились измерения (около 20 нм), слишком мала для того, чтобы работать с ним непосредственно<sup>4</sup>. Поэтому к нему понадобилось придумать "ручки". Эти ручки, которые представляют собой участки молекулы ДНК, присоединяются к двум свободным концам молекулы РНК с помощью соответствующих ферментов. Свободные концы молекул ДНК, в свою очередь, приклеиваются к полистироновым бусинам диаметром 2000–3000 нм. Бусины вместе с РНК помещаются в прозрачную ячейку, заполненную жидкостью. При этом нижняя бусина, укреплённая на стеклянной микропипетке, жёстко соединена с ячейкой, а верхняя находится в "оптической ловушке", т.е. в фокусе двух противоположно направленных лазерных пучков, втягивающих диэлектрический материал бусины. Ячейка может перемещаться с помощью пьезоэлектрического устройства (актюатора). При этом верхний конец ДНК, связанный с верхней бусиной, остаётся практически неподвижным. Перемещение контролируется также лазерным измерителем уровня, состоящим из лазера, луч которого подводится световодом к линзе в верхней части ячейки, и детектора. Таким образом измеряется растяжение РНК. Измерение силы представляет собой более трудную проблему — она была решена очень остроумным способом в работе Смита, Кюи и Бустаманте [23].

Пусть сила растяжения РНК приложена к верхней бусине. Тогда бусина сместится в оптической ловушке в вертикальном направлении, но это смещение мало и его трудно измерить. Оказывается, однако, что можно вычислить непосредственно силу, измеряя распределение интенсивности за фокусирующей лазерный пучок линзой. Действительно, импульс, передаваемый РНК бусине, должен быть унесён рассеянным бусиной светом. Импульс, уносимый в единицу времени в направлении  $\mathbf{n}$  в телесном угле  $d\Omega_n$  равен  $\Delta P = (n_1/c) I(\mathbf{n}) d\Omega_n/4\pi$ , где  $I(\mathbf{n})$  — интенсивность излучения в этом угле,  $n_1$  — коэффициент преломления жидкости в ячейке. Проекция  $\Delta P$  на

<sup>4</sup> В частности, расстояние между бусинами должно быть достаточно велико, чтобы можно было пренебречь взаимодействием Ван-дер-Ваальса между ними.



фокальную плоскость  $\Delta P_{\perp} = (n_1/c) I(\mathbf{n}) d\omega_n/4\pi \sin \theta_1$ , где  $\theta_1$  — угол к оптической оси, под которым луч исходит из фокуса линзы. Из соотношений геометрической оптики следует, что такой луч покидает линзу на расстоянии  $r_{\perp}$  от оси, определяемом уравнением  $r_{\perp} = R_L n_1 \sin \theta_1$ , где  $R_L$  — фокусное расстояние линзы. Учтём теперь, что согласно закону сохранения энергии  $I(\mathbf{n}) d\omega_n/4\pi = J(\mathbf{r}_{\perp}) d^2r_{\perp}$ , где  $J(\mathbf{r}_{\perp})$  — энергия излучения, выходящего из линзы, на единицу площади,  $d^2r_{\perp}$  — площадь на плоскости за линзой, через которую проходит свет из телесного угла  $d\omega_n$ . Исключая  $\sin \theta_1$  из этих уравнений и интегрируя их, находим силу, действующую на бусину:

$$\mathbf{f}_{\perp} = \frac{1}{c} \int J(\mathbf{r}_{\perp}) \frac{\mathbf{r}_{\perp}}{R_L} d^2r_{\perp}. \quad (27)$$

Таким образом, для измерения силы достаточно измерить распределение интенсивности света, прошедшего через линзу, что производится соответствующим детектором. Заметим, что в этих экспериментах роль внешнего параметра  $\lambda$  играет перемещение конца РНК, а не момент сил, как в экспериментах с торсионным маятником.

**3.2.3. Обсуждение экспериментальных результатов.** Обсудим, прежде всего, порядок величин, с которыми приходится иметь дело экспериментаторам. Максимальное растяжение молекул составляло 50–250 нм, максимальная сила растяжения 15–20 пН. Медленная деформация, соответствующая обратимому процессу, производилась со скоростью порядка 1–5 пН с<sup>-1</sup>, быстрая — со скоростью порядка 30–50 пН с<sup>-1</sup>.

Порядок величины произведённой работы в этих экспериментах изменялся в пределах (50–200)  $k_B T$ , диссипированная работа достигала 50  $k_B T$ . Процесс растяжения молекул (unfolding) рассматривался как прямой процесс, свёртывание молекул (refolding) — как обратный. Отсюда обозначения "U" и "R" на рисунках.

В работе [20] равенство (9) было проверено сравнением значения  $\Delta F$ , вычисленного с помощью этого равенства, с независимо измеренным значением<sup>5</sup>. Для измерения  $\Delta F$  были поставлены эксперименты с измерением средней работы  $W_{A,rev}$  при медленной, т.е. обратимой, деформации молекулы. Эта работа совпадает  $\Delta F$ . Для использованной модификации РНК это дало значение  $\Delta F = 60,2 \pm 1,6 k_B T$ . Затем были проведены эксперименты с измерением работы при быстрых деформациях, 34 пН с<sup>-1</sup> и 52 пН с<sup>-1</sup>. Были сделаны две оценки  $\Delta F$ . Одна — согласно равенству (9), полученное значение обозначено как  $W_{JE}$ , другая — согласно "флуктуационно-диссипативному" равенству (14), полученное значение обозначено как  $W_{FD}$ . Результаты сравнения показаны на рис. 7. Видно, что  $W_{JE}$  совпадает с  $\Delta F$  в пределах точности эксперимента, в то время как  $W_{FD}$  и особенно  $W_A \equiv \langle W \rangle$  существенно от него отклоняются.

В работе [16] на той же установке произведена экспериментальная проверка равенства Крукса (19). При этом использовались различные молекулы РНК. На рисунке 8 представлены результаты экспериментов по растяжению и свёртыванию участка РНК вируса человеческого иммунодефицита. (Этот объект деформируется неравновесно

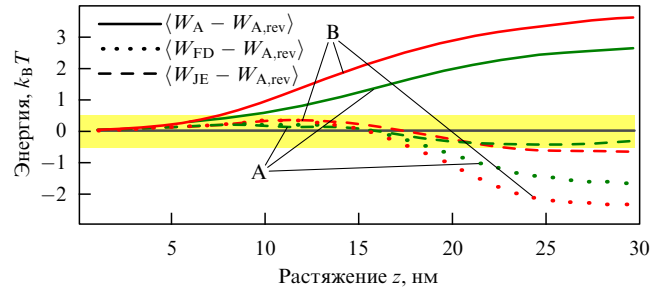


Рис. 7. Сравнение различных оценок  $\Delta F \equiv W_{A,rev}$  (см. текст). Кривые А — результат эксперимента при скорости деформации 34 пН с<sup>-1</sup>, кривые В — при скорости деформации 52 пН с<sup>-1</sup> [20].

при удобных для эксперимента скоростях деформации.) Значение  $W$  в точке пересечения кривых прямого и обратного процессов определяет  $\Delta F$ , в данном случае  $\Delta F = 110,3 k_B T$ . Отметим независимость положения точки совпадения от скорости деформации, как это и должно быть согласно (19). В действительности этот метод определения  $\Delta F$  имеет практическое значение, поскольку может оказаться невозможным достичь термодинамического равновесия из-за слишком большого времени релаксации.

Существенный интерес представляют эксперименты, в которых была достигнута большая неравновесность. В этом случае функция распределения работы являлась широкой и существенно негауссовой — с длинными хвостами. Эксперименты проводились на РНК кишечной палочки (*Escherichia coli*) — природной (wild-type) и мутировавшей форм. Результаты показаны на рис. 9. Видно, что в обоих случаях области перекрытия кривых (U) и (R) малы, а диссипированная работа, особенно для мутанта, велика. Деформация повторялась 900 раз на двух молекулах природной формы и 1200 раз на пяти молекулах мутанта. На вставке приведена величина  $\log [P_U(W)/P_R(-W)]$ , которая согласно уравнению Крукса должна равняться  $W/k_B T$ . Эксперимент даёт наклон кривой 1,06, в замечательном согласии с теорией.

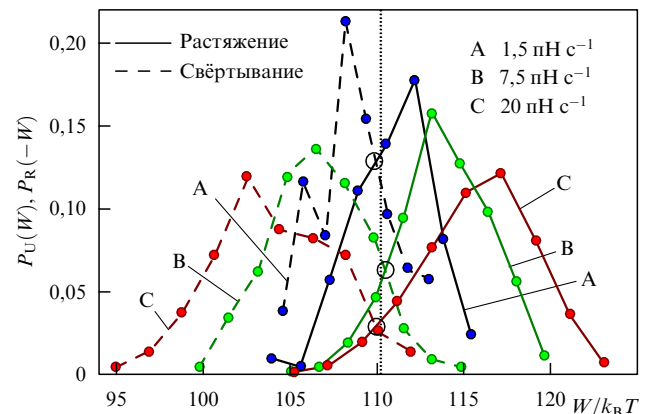


Рис. 8. Распределение вероятностей работы для растяжения (U) и свёртывания (R) РНК. Кривые А, В и С соответствуют различным скоростям деформации, указанным на рисунке [16]. Кривая А получена при 130 повторениях процесса деформации на трёх молекулах, кривая В — при 380 повторениях на четырёх молекулах, кривая С — при 700 повторениях на трёх молекулах, всего 10 экспериментов. Кружками показаны точки пересечения U- и R-кривых. Соответствующее значение  $W$  определяет разность свободных энергий  $\Delta F$ .

<sup>5</sup> В описываемых экспериментах деформация происходила при постоянном давлении. Поэтому величина  $\Delta F$  фактически равнялась изменению термодинамического потенциала Гиббса  $\Delta\Phi$  молекулы.

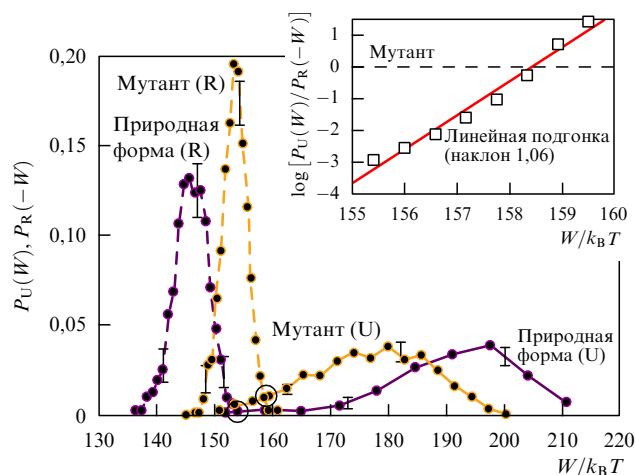


Рис. 9. Распределение вероятностей работы для растяжения (U) и свёртывания (R) РНК природной формы и мутанта [16]. Точки пересечения U- и R-кривых по-прежнему отмечены кружками и определяют разности свободных энергий  $\Delta F$ . На вставке приведён логарифм правой части равенства Крукса, построенный по данным, полученным для мутанта. Значение наклона кривой 1,06 находится в хорошем согласии с теоретическим значением 1.

#### 4. Заключение

В предлагаемой статье я коснулся только одной из возможных постановок задачи неравновесной статистической физики — задачи о флуктуациях в системе, выведенной из состояния термодинамического равновесия внешним воздействием, зависящим от времени. Мой выбор обусловлен, прежде всего, тем, что излагаемая теория достаточно проста и она может быть проверена в достаточно простых по идее экспериментах. Это, однако, не единственно возможная постановка вопроса. Например, были получены весьма общие соотношения в практически важной задаче о флуктуациях в стационарных, но далёких от равновесия системах [24]. Я обсуждаю в статье только реальные эксперименты. Однако много работ было посвящено проверке аналитических соотношений в численных экспериментах. Иногда такие расчёты дают указание на существование новых точных соотношений.

Я изложил все выводы в рамках классической статистической физики. Это не случайно. Обобщить эти выводы для квантового случая не так просто. Решающую роль в классической теории играет понятие траектории в фазовом пространстве, вдоль которой вычисляется работа. Это понятие не имеет смысла в квантовой механике. Более того, в квантовой механике невозможно ввести оператор работы, поскольку её нельзя измерить одномоментно. Правильное

квантовое определение работы имеет вид  $W = E_f - E_0$ , где  $E_f$  и  $E_0$  — значения энергии, измеренные в моменты  $t = 0$  и  $t = t_f$  в одной и той же реализации процесса. Пользуясь этим определением, Камписи, Хенги и Талкнер доказали квантовую версию равенств (9)–(10) (см. обзор [25]). Довольно подробное обсуждение квантового подхода к рассматриваемым явлениям можно найти в статье Эспозито, Харбола и Мукамела [26].

Я полагаю, что сказанного достаточно, чтобы убедить читателя в том, что неравновесная статистическая физика является очень плодотворным направлением теоретических и экспериментальных исследований. Её важность возрастает с каждым днём по мере развития физики нанообъектов. Неравновесная статистическая физика начинает находить приложения и в квантовой информатике (см., например, [27]). Она оказалась также очень полезной в исследованиях физико-химических аспектов биологии.

Я благодарен И.Р. Архиповой за обсуждение раздела статьи, связанного с биологией.

#### Список литературы

1. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Физматлит, 2001) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Pt. 1* (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
2. Onsager L *Phys. Rev.* **37** 405 (1931)
3. Onsager L *Phys. Rev.* **38** 2265 (1931)
4. Callen H B, Welton T A *Phys. Rev.* **83** 34 (1951)
5. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *ЖЭТФ* **72** 238 (1977) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Sov. Phys. JETP* **45** 125 (1977)]
6. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *ЖЭТФ* **76** 1071 (1979) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Sov. Phys. JETP* **49** 543 (1979)]
7. Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Physica A* **106** 443 (1981)
8. Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Physica A* **106** 480 (1981)
9. Jarzynski C *Phys. Rev. Lett.* **78** 2690 (1997)
10. Crooks G E *Phys. Rev. E* **60** 2721 (1999)
11. Crooks G E *Phys. Rev. E* **61** 2361 (2000)
12. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика* (М.: Физматлит, 2001) [Landau L D, Lifshitz E M *Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
13. Hermans J J. *Phys. Chem.* **95** 9029 (1991)
14. Jarzynski C *Phys. Rev. E* **73** 046105 (2006)
15. Douarche F et al. *Europhys. Lett.* **70** 593 (2005)
16. Collin D et al. *Nature* **437** 231 (2005)
17. Чугунов А, <http://biomolecula.ru/content/218>
18. Hammer G, Szabo A *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98** 3658 (2001)
19. Liphardt J et al. *Science* **292** 733 (2001)
20. Liphardt J et al. *Science* **296** 1832 (2002)
21. Greenleaf W J et al. *Science* **319** 630 (2008)
22. Bustamante C, Liphardt J, Ritort F *Phys. Today* **58** (7) 43 (2005)
23. Smith S B, Cui Y, Bustamante C *Meth. Enzymology* **361** 134 (2003)
24. Gallavotti G, Cohen E G D *Phys. Rev. Lett.* **74** 2694 (1995)
25. Campisi M, Hänggi P, Talkner P, arXiv:1012.2268; *Rev. Mod. Phys.* (in press)
26. Esposito M, Harbola U, Mukamel S *Rev. Mod. Phys.* **81** 1665 (2009)
27. Sagawa T, Ueda M *Phys. Rev. Lett.* **102** 250602 (2009)

#### Rigorous results of nonequilibrium statistical physics and their experimental verification

L.P. Pitaevskii

P.L. Kapitza Institute for Physical Problems, Russian Academy of Sciences,

ul. Kosygina 2, 119334 Moscow, Russian Federation,

INO-CNR BEC Center and Dipartimento di Fisica, Università di Trento, I-38123 Povo, Trento, Italy

E-mail: lev@science.unitn.it

Rigorous relations of non-equilibrium statistical physics are discussed. An arbitrary system brought into a strongly non-equilibrium state by an external time-dependent impact is considered. Based on the Hamiltonian formalism of classical mechanics, the Bochkov – Kuzovlev equality, the Jarzynski equality, and Crooks reversal relation valid for fluctuations in the work done on a system are derived. Verification of these equalities in mechanical experiments with a torsion pendulum and biological objects (folded ribonucleic acids) is described.

PACS numbers: 05.20. – y, 05.40. – a, 05.70.Ln

Bibliography — 27 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **181** (6) 647–654 (2011)

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201106d.0647

Received 18 April 2011

Physics – Uspekhi **54** (6) (2011)