

信息热力学：Szilard 引擎、Landauer 极限与分子马达

第 43 届决赛短训讲义组

2026 年 10 月

目录

1 导读	2
2 名词与符号	4
3 前置模块：小系统的统计热力学	4
3.1 微观态、熵与温度	4
3.2 概率分布的熵：Gibbs-Shannon 形式	6
3.3 玻尔兹曼分布与配分函数	7
3.4 自由能及其非平衡推广	8
3.5 等温过程的第二定律：最大功原理	9
3.6 单分子“理想气体”	9
3.7 布朗运动与过阻尼朗之万方程	10
3.8 单条轨迹上的功与热	12
4 Maxwell 妖与 Szilard 引擎	13
4.1 Maxwell 妖	13
4.2 单分子 Szilard 引擎	13
4.3 隔板在任意位置：最大平均功	14
4.4 佯谬在哪里？	16
5 Landauer 原理	16
5.1 一比特存储器：双势阱模型	16
5.2 擦除与 Landauer 极限	17
5.3 Bennett：测量可以可逆，擦除才必须耗散	18
6 有限时间的代价	19

1 导读	2
6.1 匀速拖动光阱	19
6.2 压缩光阱：自由能差与有限时间修正	20
6.3 双势阱擦除的朗之万模拟	21
7 布朗棘轮与分子马达	23
7.1 细致平衡：为什么均匀温度下没有定向运动	23
7.2 费曼棘轮	25
7.3 闪烁棘轮	26
7.4 分子马达的能量学	28
8 进阶：Jarzynski 等式	29
9 决赛风格例题	30
10 实验与数据处理：光镊的标定与擦除能量学	36
10.1 前置：功率谱	37
10.2 实验题	38
11 小结：推导链	43
A 斯莫卢霍夫斯基方程的推导	47
B 越过势垒：Kramers 速率与分裂概率	48
C Ornstein–Uhlenbeck 过程的关联函数与功率谱	49
D 拖动势阱中功的分布	50
E 第二定律的朗之万证明	51
F Jarzynski 等式的证明	51
G 加权最小二乘与误差传递	52
H 名词解释	53

1 导读

一个比特的信息值多少焦耳？这个听上去像玩笑的问题，从 1867 年 Maxwell 设想的“妖”开始，困扰了物理学家一百多年；2012 年，人们在实验室里用一颗直径 $2\,\mu\text{m}$ 的玻璃微球首次直接测

量了擦除一个比特放出的热量，“称”出了答案：在温度 T 下擦除一个比特，平均至少要向环境放出 $k_B T \ln 2$ 的热量。本讲沿这条线索，从普通物理的热学出发，建立处理“单个小粒子+热涨落+信息”的完整工具链，再把它用到生命体内的分子马达上。

背景：从 Maxwell 妖到单粒子实验

- **1867 年，Maxwell 妖。**Maxwell 在 1867 年 12 月 11 日致 Tait 的信中设想了一个“非常善于观察、手指灵巧的存在”：它守在隔开两室气体的小门旁，只放快分子向一侧、慢分子向另一侧，于是不做功就造出温差，违反热力学第二定律 [1]。他在 1871 年的《热的理论》中公开了这一设想 [2]；“妖”（demon）这个名字是 W. Thomson（开尔文）起的 [3]。
- **1929 年，Szilard 引擎。**Szilard 把妖简化为“只有一个分子的气缸”：知道分子在哪一半，就能让它推动活塞做功 $k_B T \ln 2$ [4]。这第一次把“信息”与“功”定量联系起来。
- **1961 年，Landauer 原理。**IBM 的 Landauer 指出：逻辑上不可逆的操作（如把存储器“清零”）必然伴随最少 $k_B T \ln 2$ 每比特的耗散 [5]。
- **1982 年，Bennett 的解答。**Bennett 论证测量本身原则上可以无耗散地进行，妖真正躲不过的代价是擦除自己的记忆，从而挽救了第二定律 [6, 7]。
- **2010–2016 年，实验时代。**Toyabe 等用反馈控制让一对 287 nm 聚苯乙烯小球组成的二聚体在“螺旋楼梯”态势中向上爬，把信息转化为自由能，效率约 28% [8]；Bérut 等用光镊双势阱擦除一个比特，长周期极限下测得的平均热量趋于 $k_B T \ln 2$ [9, 10]；Jun、Gavrilov 与 Bechhoefer 用“反馈阱”构造虚拟双势阱，外推得到平均擦除功 $(0.71 \pm 0.03)k_B T$ ($\ln 2 \approx 0.69$) [11]；Koski 等在单电子盒中实现了 Szilard 引擎 [12]。这一领域的综述见文献 [13]。
- **分子马达。**驱动蛋白 (kinesin) 沿微管以 8 nm 的步长“行走” [14]，每步水解一个 ATP [15]； F_1 -ATP 酶是一台每水解一个 ATP 转 120° 的旋转马达 [16, 17]，其能量转换效率接近 100% [18]。它们都工作在热涨落与能量尺度 $k_B T$ 相当的世界里。

本讲目标 学完后应能：

1. 用 Gibbs–Shannon 熵、玻尔兹曼分布与自由能写出“小系统”的第二定律 $W \geq \Delta F$ ，并理解它是对系综平均的陈述；
2. 计算 Szilard 引擎（隔板在任意位置）的最大平均功，并解释 Maxwell 妖佯谬的消解；
3. 推导 Landauer 极限，估算其数值并与现代器件对比；
4. 用过阻尼朗之万方程计算有限时间过程的耗散，理解 $\langle W \rangle \approx \Delta F + B/\tau$ 的来源，并会写简单的数值模拟；
5. 理解为什么均匀温度下的棘轮不能定向转动、闪烁棘轮为何可以，并用热力学估算分子马达的效率；

6. 掌握光镊标定（能量均分法与功率谱法）的原理与数据处理。

前置知识 普通物理热学（第一、第二定律，克劳修斯熵 $dS = \delta Q/T$ ，理想气体等温过程），力学（牛顿定律、阻尼振动），概率的基本概念（平均值、方差、正态分布），微积分。统计物理、随机过程与傅里叶分析的必要内容都在第 3 节和相应位置补齐。

建议学时 授课约 2 学时（第 4–7 节为主线）；前置模块、进阶内容（第 8 节）、例题与实验题供课后研读。

符号约定 本讲中 W 一律表示**外界对系统做的功**（ $W > 0$ 表示外界付出能量），从系统提取的功记为 $W_{\text{ext}} = -W$ ； Q 一律表示**系统放给热库的热量**。于是能量守恒（第一定律）写成

$$\Delta U = W - Q. \quad (1.1)$$

这是随机热力学文献中的通行约定，与中学教材“系统吸热为正”的写法差一个符号，请留意。

2 名词与符号

常用数值：室温 $T = 298 \text{ K}$ 时， $k_B T = 4.11 \times 10^{-21} \text{ J} = 4.11 \text{ pN nm} = 25.7 \text{ meV}$ 。注意 $1 \text{ pN nm} = 1 \times 10^{-21} \text{ J}$ ，这是生物物理中最顺手的能量单位。

3 前置模块：小系统的统计热力学

本节把后面要用的统计物理工具逐个建立起来。每个工具都从普通物理已知的事实出发。

3.1 微观态、熵与温度

定义：微观态与宏观态

微观态是对系统最细致的描述（例如每个分子的位置与速度落在哪个小格子里）；**宏观态**是只用少数宏观量（能量 U 、体积 V 、粒子数 N ……）给出的描述。一个宏观态对应很多微观态，其数记为 $\Omega(U, V, N)$ 。

定义：玻尔兹曼熵

孤立系统处于宏观态 (U, V, N) ，若所有相容的微观态出现概率相同（**等概率假设**），其熵为

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (3.1)$$

为什么取对数？两个独立的子系统合在一起，微观态数相乘 $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ ，而熵应当相加 $S = S_1 + S_2$ ，对数恰好把乘法变成加法。 k_B 的数值保证式 (3.1) 与克劳修斯熵 ($dS = \delta Q_{\text{吸}}/T$) 一致。

表 1 本讲主要符号

符号	含义	单位
k_B	玻尔兹曼常量, $1.380\,649 \times 10^{-23}$ (精确值 [19])	J/K
T	热库温度	K
Ω	宏观态对应的微观态数目	1
$p_i, p(x)$	微观态 i 的概率; 位置 x 处的概率密度	1; m^{-1}
S	熵 (Gibbs–Shannon 形式)	J/K
H	香农信息熵 (以 nat 或 bit 为单位)	nat, bit
I	测量获得的 (互) 信息	nat
$U, U(x, \lambda)$	能量; 粒子在可控势中的势能	J
Z	配分函数	1 或 m
$F = U - TS$	(亥姆霍兹) 自由能	J
W, W_{ext}	外界对系统做的功; 提取的功 $W_{\text{ext}} = -W$	J
Q	系统放给热库的热量	J
$\lambda(t)$	外界控制的参量 (势阱中心、势垒高度等)	依情形
γ	黏滞阻力系数, 球形粒子 $\gamma = 6\pi\eta r$	N·s/m
η, r	液体黏度; 微球半径	Pa·s; m
D	扩散系数, $D = k_B T / \gamma$	m^2/s
$\xi(t)$	热库施加的随机力	N
k	光阱 (谐振势) 刚度	N/m
$\tau_c = \gamma/k$	势阱中的位置弛豫时间	s
$\ell = \sqrt{k_B T/k}$	势阱中位置涨落的均方根	m
τ	一次操作 (协议) 的总时长	s
E_b	双势阱的势垒高度	J
x_0, t_0	双势阱半间距; 扩散时间单位 $t_0 = \gamma x_0^2 / (k_B T)$	m; s
B	有限时间耗散系数: $\langle W \rangle \approx \Delta F + B/\tau$	J·s
$S_x(f)$	位置的 (单边) 功率谱密度	m^2/Hz
$f_c = k/(2\pi\gamma)$	功率谱的拐角频率	Hz
d	棘轮势/马达轨道的空间周期 (驱动蛋白步长)	m
V_0, a	锯齿势的高度; 不对称参数 (近峰距离 ad)	J; 1
ΔG	一个 ATP 水解释放的自由能	J
$\langle \dots \rangle$	系综平均 (对大量重复实验取平均)	—

温度的统计定义 普通物理中，体积不变时系统吸热 $\delta Q_{\text{吸}}$ 全部变为内能， $dU = \delta Q_{\text{吸}}$ ，而 $dS = \delta Q_{\text{吸}}/T$ 。两式相除得

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}. \quad (3.2)$$

我们把这当作温度的定义：温度衡量“多给一点能量，系统的微观态数增加多快”。

3.2 概率分布的熵：Gibbs–Shannon 形式

当我们对系统的了解不足以确定它处于哪个微观态，而只知道它处于各微观态 i 的概率 p_i （满足 $\sum_i p_i = 1$ ）时，熵定义为

定义：Gibbs–Shannon 熵

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i. \quad (3.3)$$

对连续变量（例如粒子位置 x ），把 x 轴分成宽 δx 的小格， $p_i = p(x_i)\delta x$ ，于是

$$S = -k_B \int p(x) \ln[p(x) \delta x] dx.$$

格宽 δx 只贡献一个与过程无关的常数，在熵差中抵消。

与 $k_B \ln \Omega$ 的关系 若 Ω 个微观态等概率， $p_i = 1/\Omega$ ，代入式 (3.3)：

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega,$$

回到式 (3.1)。可以证明（第 3.4 节的 Gibbs 不等式）：在 Ω 个态上，等概率分布使式 (3.3) 取最大值。所以 Gibbs–Shannon 熵是玻尔兹曼熵向“不等概率”情形的推广。

粗粒化分解 这是本讲最常用的一个恒等式。设微观态被分成若干“组”（例如粒子在左半边还是右半边，存储器是 0 还是 1），组 j 内有 Ω_j 个微观态。若粒子处于组 j 的概率为 P_j ，并且组内各微观态等概率，则每个微观态的概率是 P_j/Ω_j 。代入式 (3.3)：

推导：熵的分解

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_j \sum_{\mu \in j} \frac{P_j}{\Omega_j} \ln \frac{P_j}{\Omega_j} && \text{(按组求和，每组 } \Omega_j \text{ 项相同)} \\ &= -k_B \sum_j P_j (\ln P_j - \ln \Omega_j) && \text{(组内求和给出因子 } \Omega_j \text{)} \\ &= \underbrace{-k_B \sum_j P_j \ln P_j}_{\text{“哪一组”的不确定性}} + \underbrace{\sum_j P_j k_B \ln \Omega_j}_{\text{组内熵的平均}}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

第一项只与“处于哪一组”的概率有关，它就是下面的信息熵（乘以 k_B ）。

定义：信息熵、比特与 nat

一组互斥结果的概率为 P_j ，其**香农熵**

$$H = - \sum_j P_j \log_2 P_j \quad (\text{bit}), \quad (3.5)$$

$$H_{\text{nat}} = - \sum_j P_j \ln P_j = H \ln 2 \quad (\text{nat}). \quad (3.6)$$

它衡量“得知结果前的平均不确定度”，或“得知结果时平均获得的信息量”。抛一枚均匀硬币 $P = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ， $H = 1 \text{ bit}$ ，这就是“一比特”的定义。对照式 (3.4)，1 bit 的不确定度对应热力学熵

$$k_B \ln 2 = 9.57 \times 10^{-24} \text{ J/K}. \quad (3.7)$$

练习

证明：两个结果的香农熵 $H_{\text{nat}}(p) = -p \ln p - (1-p) \ln(1-p)$ 在 $p = 1/2$ 时取最大值 $\ln 2$ ，在 $p \rightarrow 0$ 或 1 时趋于 0。（提示： $dH_{\text{nat}}/dp = \ln[(1-p)/p]$ 。）

3.3 玻尔兹曼分布与配分函数**假设：与大热库接触**

小系统（例如一颗微球）与一个大得多的热库（周围的水）交换能量，总能量 E_{tot} 守恒。热库的热容 C_R 极大，温度 T 不因小系统而改变。总系统（小系统+热库）是孤立的，满足等概率假设。

推导：玻尔兹曼分布

小系统处于某个能量为 E_i 的微观态 i 时，热库的能量为 $E_{\text{tot}} - E_i$ ，可取 $\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_i)$ 个微观态。由等概率假设， p_i 正比于总系统中“小系统在 i ”的微观态数：

$$p_i \propto \Omega_R(E_{\text{tot}} - E_i) = \exp \left[\frac{S_R(E_{\text{tot}} - E_i)}{k_B} \right].$$

因为 $E_i \ll E_{\text{tot}}$ ，把热库熵在 E_{tot} 处作泰勒展开，并用式 (3.2)：

$$S_R(E_{\text{tot}} - E_i) = S_R(E_{\text{tot}}) - \frac{E_i}{T} + \frac{E_i^2}{2} \frac{\partial^2 S_R}{\partial E^2} + \dots$$

二阶项中 $\partial^2 S_R / \partial E^2 = \partial(1/T) / \partial E = -1/(T^2 C_R)$ ，与一阶项之比为 $E_i/(2TC_R)$ ，热库越大越小（小参量 $E_i/(C_R T)$ ），略去。于是

$$p_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z}, \quad Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (3.8)$$

Z 称为**配分函数**，由归一化条件确定。对在势 $U(x)$ 中运动的粒子，位置的概率密度为

$$p_{\text{eq}}(x) = \frac{e^{-U(x)/k_B T}}{Z}, \quad Z = \int e^{-U(x)/k_B T} dx. \quad (3.9)$$

完整的分布还应包含速度： $p(x, v) \propto e^{-(mv^2/2 + U)/k_B T}$ 。它对 x 与 v 分解为乘积，速度部分是麦克

斯韦分布，与势 U 无关，在本讲关心的任何能量差、自由能差中都抵消，所以只保留位置部分。

例题：谐振势中的粒子

$U = \frac{1}{2}kx^2$ 。高斯积分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/(2\sigma^2)} dx = \sqrt{2\pi} \sigma$ 给出 $Z = \sqrt{2\pi k_B T/k}$, $p_{\text{eq}}(x)$ 为方差 $\langle x^2 \rangle = k_B T/k$ 的正态分布。于是

$$\frac{1}{2}k \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T, \quad (3.10)$$

这就是**能量均分定理**在一个坐标上的形式。实验题中将用它标定光阱刚度。

3.4 自由能及其非平衡推广

推导：平衡自由能与配分函数

平衡态的平均能量 $U = \sum_i p_i E_i$ 。把式 (3.8) 的 $\ln p_i = -E_i/k_B T - \ln Z$ 代入式 (3.3)：

$$S = -k_B \sum_i p_i \left(-\frac{E_i}{k_B T} - \ln Z \right) = \frac{U}{T} + k_B \ln Z.$$

移项即得平衡自由能

$$F_{\text{eq}} \equiv U - TS = -k_B T \ln Z. \quad (3.11)$$

对任意（不一定平衡的）分布 $\{p_i\}$ ，同样定义

$$F[p] = \sum_i p_i E_i - TS[p] = \sum_i p_i E_i + k_B T \sum_i p_i \ln p_i. \quad (3.12)$$

例如“粒子确定在左阱”的存储器就处于这样一个非平衡态（它没有在两阱间达到平衡）。

推导：非平衡自由能不低于平衡值

用 $E_i = -k_B T \ln(p_i^{\text{eq}}/Z)$ 消去式 (3.12) 中的 E_i ：

$$F[p] = -k_B T \ln Z + k_B T \sum_i p_i \ln \frac{p_i}{p_i^{\text{eq}}} \implies F[p] - F_{\text{eq}} = k_B T \sum_i p_i \ln \frac{p_i}{p_i^{\text{eq}}}.$$

对每一项用初等不等式 $\ln y \leq y - 1$ ($y > 0$, 仅 $y = 1$ 时取等)，取 $y = p_i^{\text{eq}}/p_i$ ：

$$\sum_i p_i \ln \frac{p_i}{p_i^{\text{eq}}} = - \sum_i p_i \ln \frac{p_i^{\text{eq}}}{p_i} \geq - \sum_i p_i \left(\frac{p_i^{\text{eq}}}{p_i} - 1 \right) = -1 + 1 = 0.$$

$$F[p] - F_{\text{eq}} = k_B T \sum_i p_i \ln \frac{p_i}{p_i^{\text{eq}}} \geq 0, \quad (3.13)$$

当且仅当 $p = p^{\text{eq}}$ 时取等号。

式 (3.13) 中的求和叫**相对熵**，它度量分布偏离平衡的程度。取所有 E_i 相等时 $p_i^{\text{eq}} = 1/\Omega$ ，式 (3.13) 化为 $S[p] \leq k_B \ln \Omega$ ，即上一小节提到的“等概率时熵最大”。

3.5 等温过程的第二定律：最大功原理

假设：等温过程

系统始终与温度 T 的热库接触，外界通过改变参量 λ （活塞位置、势阱位置、势垒高度……）对系统做功 W ；系统放热 Q 给热库。热库足够大，内部始终处于平衡。

推导：最大功原理

热库在恒温 T 下吸收热量 Q ，其熵变 $\Delta S_R = Q/T$ （克劳修斯）。第二定律要求系统+热库的总熵不减：

$$\Delta S + \frac{Q}{T} \geq 0 \implies Q \geq -T\Delta S.$$

代入第一定律 (1.1), $W = \Delta U + Q \geq \Delta U - T\Delta S$ 。温度不变, $\Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta F$, 于是

$$W \geq \Delta F, \quad \text{等价地} \quad W_{\text{ext}} = -W \leq -\Delta F. \quad (3.14)$$

等号对应准静态（可逆）过程。自由能的意义由此清楚：在等温条件下， $-\Delta F$ 是能从系统提取的最大功； ΔF 是把系统推到新状态必须付出的最小功。

假设：信息热力学的基本假设

对与热库接触、处于非平衡分布 p 的小系统，式 (3.14) 中的 S 与 F 取 Gibbs–Shannon 熵 (3.3) 与非平衡自由能 (3.12)，且 W 、 Q 理解为系综平均 $\langle W \rangle$ 、 $\langle Q \rangle$ ：

$$\langle W \rangle \geq F[p_{\text{末}}] - F[p_{\text{初}}]. \quad (3.15)$$

对过阻尼布朗粒子，式 (3.15) 可以从朗之万方程严格证明（附录 E）。注意它只约束平均值：单次实验中 W 是随机量，完全可以小于 ΔF （第 6、8 节将看到这一点）。

3.6 单分子“理想气体”

Szilard 引擎的工作物质是一个分子。“一个分子的压强”“一个分子的等温膨胀”是什么意思？

假设：单分子气体

质量为 m 的一个分子在截面积 A 、长 x 的气缸中运动，与器壁（温度 T ）碰撞时交换能量，因而它的速度服从温度 T 的麦克斯韦分布， $\langle mv_x^2 \rangle = k_B T$ 。活塞移动足够慢：每移动一小段，分子都已与器壁碰撞多次、重新达到平衡（准静态）。

推导：单分子的平均压强与等温功

速度分量为 v_x 的分子每与活塞弹性碰撞一次，给活塞冲量 $2mv_x$ ；它往返一次用时 $2x/v_x$ 。所以活塞受到的时间平均力为 $2mv_x \cdot v_x / (2x) = mv_x^2 / x$ 。再对 v_x 的分布取平均：

$$\langle f \rangle = \frac{\langle mv_x^2 \rangle}{x} = \frac{k_B T}{x}, \quad \langle p \rangle = \frac{\langle f \rangle}{A} = \frac{k_B T}{V}.$$

这正是 $N = 1$ 的理想气体状态方程。准静态等温地从 V_1 膨胀到 V_2 ，分子平均对活塞做功

$$W_{\text{ext}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{k_B T}{V} dV = k_B T \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.16)$$

分子动能的平均值 $\frac{3}{2}k_B T$ 不变 ($\Delta U = 0$)，所以这些功全部来自热库：系统从热库吸热 $k_B T \ln(V_2/V_1)$ 。

统计解释 分子在体积 V 内均匀分布， $Z \propto V$ (式 (3.9) 中 $U = 0$ ，积分区域就是体积)，所以 $F = -k_B T \ln V + \text{常数}$ ， $-\Delta F = k_B T \ln(V_2/V_1)$ ：式 (3.16) 正是最大功原理 (3.14) 的等号情形。从熵看， $S = k_B \ln V + \text{常数}$ ，体积加倍时 $\Delta S = k_B \ln 2$ ：分子位置的不确定度恰好增加了 1 bit。

注：对“一个分子”的平均意味着什么

单个分子撞击活塞是离散的、随机的，任一时刻的力都在剧烈涨落。式 (3.16) 中的功指的是对大量重复实验（系综）的平均，或者等价地，活塞足够慢、一次膨胀中积累了足够多次碰撞时的时间平均。单次实验的功会在平均值附近涨落。

3.7 布朗运动与过阻尼朗之万方程

后面的擦除实验、棘轮和分子马达都发生在水中的微米或纳米尺度上。本节建立描述它们的方程。41 届决赛实验已考过布朗运动的测量，这里只把它当作工具。

斯托克斯阻力 半径 r 的小球以速度 v 在黏度 η 的液体中缓慢运动（雷诺数 $\ll 1$ ）时，受阻力 $-\gamma v$ ，

$$\gamma = 6\pi\eta r \quad (3.17)$$

(斯托克斯公式 [20])。25 °C 的水 $\eta = 0.890 \text{ mPas}$ [21]； $r = 1 \mu\text{m}$ 时 $\gamma = 1.68 \times 10^{-8} \text{ N s/m}$ 。

过阻尼 小球的牛顿方程为 $m\dot{v} = -\gamma v + F(x) + \xi(t)$ ，其中 $F = -\partial U/\partial x$ 是势场力， $\xi(t)$ 是液体分子无规碰撞产生的随机力。没有 F 和 ξ 时速度按 e^{-t/τ_m} 衰减， $\tau_m = m/\gamma$ 。对 $r = 1 \mu\text{m}$ 的二氧化硅小球（密度约 $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ）， $m \approx 8.4 \times 10^{-15} \text{ kg}$ ， $\tau_m \approx 5 \times 10^{-7} \text{ s}$ ，远短于我们关心的毫秒到秒的时间尺度。在 $\tau_m/t_{\text{观测}} \ll 1$ 的条件下略去惯性项 $m\dot{v}$ ，得到

定义：过阻尼朗之万方程

$$\gamma \dot{x} = -\frac{\partial U(x, \lambda(t))}{\partial x} + \xi(t). \quad (3.18)$$

其物理含义是：每一时刻阻力、势场力与随机力平衡。把随机力写进牛顿方程来描述布朗运动的做法始于 Langevin (1908) [22, 23]。

假设：随机力的统计性质

1. 零均值： $\langle \xi(t) \rangle = 0$ （液体对静止小球没有平均推力）；
2. 不同时刻不相关：液体分子碰撞的关联时间（皮秒量级）远短于一切所关心的时间，所以

不同时刻的 ξ 互相独立；

3. 正态分布：一段时间内的冲量是大量独立小冲量之和，由中心极限定理服从正态分布。

把时间分成长 Δt 的小步 (Δt 远大于分子碰撞时间、远小于运动的时间尺度)。一步内随机力的冲量 $\Pi_n = \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \xi dt$ 是大量独立小冲量之和，独立随机量之和的方差等于方差之和，所以 $\text{Var}(\Pi_n)$ 与 Δt 成正比，记作 $\Gamma \Delta t$ ；不同步的 Π_n 相互独立。这在连续时间里常写成 $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \Gamma \delta(t-t')$ ，其中 δ 函数是面积为 1、宽度趋于零的尖峰，它表示“只有同一时刻才相关”。本讲只使用离散形式，无须 δ 函数的运算。

Euler–Maruyama 格式 把式 (3.18) 对一步积分 (Δt 内力 F 近似不变)：

$$x_{n+1} = x_n + \frac{F(x_n)}{\gamma} \Delta t + \sqrt{2D\Delta t} \zeta_n, \quad D \equiv \frac{\Gamma}{2\gamma^2}, \quad (3.19)$$

ζ_n 是互相独立的标准正态随机数 (均值 0、方差 1)。随机项 Π_n/γ 的方差是 $\Gamma \Delta t/\gamma^2 = 2D\Delta t$ 。式 (3.19) 也是本讲所有数值模拟所用的算法。

推导：自由扩散：D 的意义

$F = 0$ 时， $x_n - x_0 = \sqrt{2D\Delta t} \sum_{m<n} \zeta_m$ ， n 个独立项的方差相加：

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = n \cdot 2D\Delta t = 2Dt. \quad (3.20)$$

均方位移随时间线性增长， D 就是扩散系数。

推导：爱因斯坦关系：噪声强度由温度与阻力共同决定

取谐振势 $F = -kx$ 。令 $\alpha = k\Delta t/\gamma$ ，式 (3.19) 成为 $x_{n+1} = (1 - \alpha)x_n + \sqrt{2D\Delta t} \zeta_n$ 。两边平方取平均，交叉项因 ζ_n 与 x_n 独立且均值为零而消失：

$$\langle x_{n+1}^2 \rangle = (1 - \alpha)^2 \langle x_n^2 \rangle + 2D\Delta t. \quad (3.21)$$

稳态时 $\langle x_{n+1}^2 \rangle = \langle x_n^2 \rangle \equiv \sigma^2$ ，解得 $\sigma^2 = 2D\Delta t/(\alpha - \alpha^2) \rightarrow D\gamma/k$ ($\Delta t \rightarrow 0$)。另一方面，稳态就是热平衡，能量均分式 (3.10) 要求 $\sigma^2 = k_B T/k$ 。两者相等：

$$D = \frac{k_B T}{\gamma}, \quad \Gamma = 2\gamma k_B T. \quad (3.22)$$

这就是**爱因斯坦关系** [24]。它说明阻力 (耗散) 与随机力 (涨落) 出自同一机制——液体分子的碰撞，二者的强度被温度锁定在一起 (**涨落–耗散关系**)。 $r = 1 \mu\text{m}$ 的小球在 25°C 水中 $D = 0.245 \mu\text{m}^2/\text{s}$ 。

势阱中的弛豫 把式 (3.21) 改写为 $[\langle x_{n+1}^2 \rangle - \langle x_n^2 \rangle]/\Delta t$ ，令 $\Delta t \rightarrow 0$ (略去 α^2 项)，得到方差的演化方程

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2D - \frac{2k}{\gamma} \langle x^2 \rangle. \quad (3.23)$$

同理，对式 (3.18) 直接取平均得 $\gamma d\langle x \rangle / dt = -k\langle x \rangle$ ，平均位置按 e^{-t/τ_c} 衰减，

$$\tau_c = \frac{\gamma}{k}. \quad (3.24)$$

τ_c 是势阱中粒子“忘记”初始位置所需的时间。谐振势中的这种过阻尼随机运动称为 **Ornstein-Uhlenbeck (OU) 过程**。可以证明（附录 C）位置的时间关联函数为

$$\langle x(t)x(t+s) \rangle = \frac{k_B T}{k} e^{-|s|/\tau_c}. \quad (3.25)$$

交互演示：光阱中微球的朗之万模拟：左为轨迹 $x(t)$ ，右为位置直方图与玻尔兹曼分布 $p_{\text{eq}} \propto e^{-kx^2/2k_B T}$ 的对比。改变刚度 k 与温度 T （水的黏度随温度按经验式变化，因而 γ 、 τ_c 也随之改变），读数给出 $k_B T / \langle x^2 \rangle$ 与设定刚度的对比以及 $\tau_c = \gamma/k$ 。

网页版中此处为可调参数的交互动画（演示编号 infothermo-trap）。

概率流：斯莫卢霍夫斯基方程 对大量独立粒子（或一个粒子的大量重复实验），位置概率密度 $p(x, t)$ 的变化由两种“流”决定：势场力引起的**漂移流** pF/γ （过阻尼粒子的平均速度 F/γ 乘以密度），和扩散引起的**菲克流** $-D \partial p / \partial x$ （菲克定律：浓度梯度驱动的扩散流，从密处流向疏处，比例系数就是扩散系数）。总概率流与概率守恒（一维连续性方程）为（由离散格式 (3.19) 出发的推导见附录 A）

$$J = \frac{F}{\gamma} p - D \frac{\partial p}{\partial x}, \quad \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (3.26)$$

检验：平衡态没有概率流

把 $p_{\text{eq}} \propto e^{-U/k_B T}$ 代入： $\partial p / \partial x = -(U'/k_B T)p = Fp/k_B T$ ，于是 $J = (F/\gamma)p - (D/k_B T)Fp$ 。当且仅当 $D = k_B T/\gamma$ 时 $J \equiv 0$ 。这是爱因斯坦 1905 年得到式 (3.22) 的原始论证：漂移与扩散必须在玻尔兹曼分布下精确抵消。

利用 $D = k_B T/\gamma$ ，概率流可以写成很有用的紧凑形式（逐项求导即可验证）：

$$J = -D e^{-U/k_B T} \frac{\partial}{\partial x} \left(e^{U/k_B T} p \right). \quad (3.27)$$

3.8 单条轨迹上的功与热

在宏观热力学中，功与热是对整个过程定义的。对一个布朗粒子，我们可以沿着它的每一条随机轨迹定义功与热（Sekimoto 的随机能量学 [25]）。

定义：随机功与随机热

粒子在势 $U(x, \lambda)$ 中，外界按预定方式改变 $\lambda(t)$ 。在一小步中，粒子能量的改变可以拆成两部分：

$$dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial \lambda} d\lambda}_{dW} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial x} dx}_{-dQ}. \quad (3.28)$$

dW 是**外界做的功**：粒子位置不动、外界改变势能面所造成的能量变化（例如把光阱移到别处）。 $dQ = -(\partial U / \partial x) dx = F dx$ 是**放给热库的热**：粒子顺着势场力移动 dx 时，势场力做功 $F dx$ ，这部分能量通过阻力交给了液体。

沿轨迹求和: $W = \int (\partial U / \partial \lambda) \dot{\lambda} dt$, $Q = W - \Delta U$, 第一定律 (1.1) 在**每一条轨迹**上都成立。数值上, 按式 (3.19) 的每一步先在固定位置 x_n 把参量从 λ_n 改到 λ_{n+1} , 记功 $U(x_n, \lambda_{n+1}) - U(x_n, \lambda_n)$, 再让粒子运动。注意: 热不要用 $F(x_n)(x_{n+1} - x_n)$ 直接累加。随机位移 $\Delta x \sim \sqrt{\Delta t}$, 用步首的力会使每步多出 $-DU''\Delta t$ 量级的系统误差, 累积后不随 $\Delta t \rightarrow 0$ 消失。应取 F 在 x_n 与 x_{n+1} 处的平均 (中点规则), 或者干脆用 $Q = W - \Delta U$ 。本讲的代码用的是后者。

例题: 移动光阱的功

$U = \frac{1}{2}k(x - \lambda)^2$, λ 是光阱中心。 $\partial U / \partial \lambda = -k(x - \lambda)$, 所以 $dW = -k(x - \lambda)d\lambda$: 粒子落后于阱心 ($x < \lambda$) 时, 向前移阱要做正功。这正是“用光阱拖着小球走”的耗散来源 (第 6.1 节)。

4 Maxwell 妖与 Szilard 引擎

4.1 Maxwell 妖

设想一个盒子被隔板分成 A、B 两室, 装有同温度的气体。隔板上有一扇无质量、无摩擦的小门, 由一个“妖”把守: 它观察来到门边的每个分子, 只让速度快的从 A 进入 B, 只让速度慢的从 B 进入 A。开关门本身不做功, 可一段时间后 B 变热、A 变冷——不消耗功就把热量从低温处搬到了高温处, 与克劳修斯表述直接矛盾。Maxwell 本人的用意是说明第二定律只是统计规律 [1, 2]; 但“妖到底违反了什么”这一问题, 此后困扰了物理学家一百多年 [26]。

4.2 单分子 Szilard 引擎

Szilard 把妖的工作提炼到最简: 工作物质只有一个分子, 妖只需回答一个“是/否”问题 [4]。

假设: Szilard 引擎的理想化

1. 气缸体积 V , 内有一个分子, 器壁与温度 T 的热库接触, 满足第 3.6 节的单分子气体假设;
2. 隔板无限薄、无摩擦: 沿垂直于分子运动的方向插入或抽出时不做功;
3. 测量 (观察分子在隔板哪一侧) 理想、无误差, 结果记录在妖的存储器中;
4. 隔板插入后可作为活塞, 通过滑轮与重物相连, 准静态地移动。

一个循环如图 1 所示。先看 $p = 1/2$ (隔板插在正中):

1. 插入隔板, 分子以各 $1/2$ 的概率在左或右;
2. 测量得知分子在哪一侧 (比如左侧);
3. 让隔板向右 (远离分子一侧) 准静态移动, 分子从体积 $V/2$ 等温膨胀到 V 。由式 (3.16), 平均对外做功

$$W_{\text{ext}} = k_B T \ln \frac{V}{V/2} = k_B T \ln 2,$$

这份能量全部以热的形式取自热库;

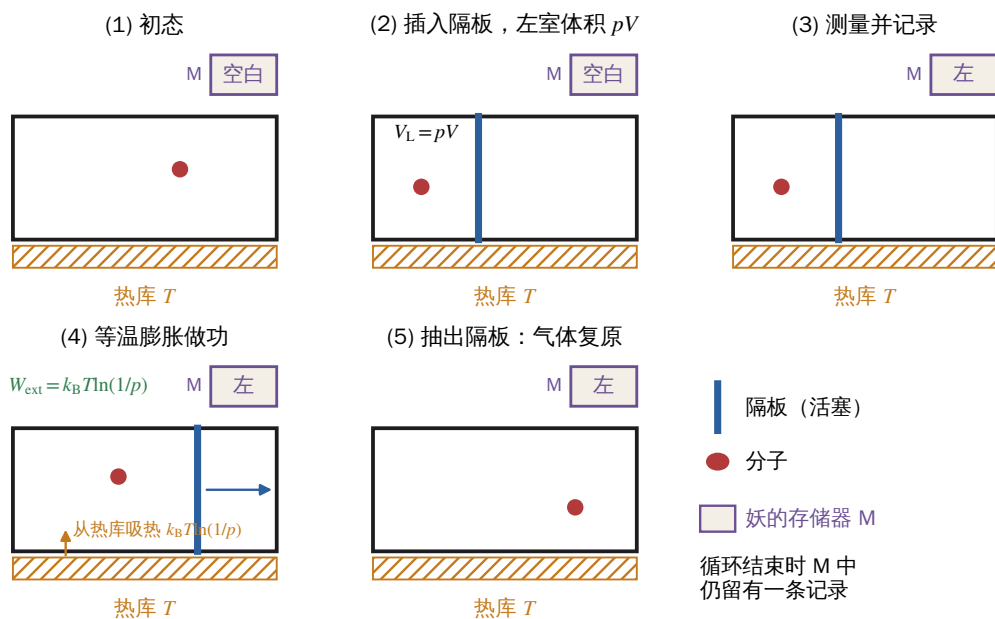


图 1 Szilard 引擎的一个循环（隔板插在左侧体积分数 p 处）。(1) 分子在整个气缸中；(2) 插入隔板；(3) 测量：妖把“分子在左”记入存储器 M；(4) 把隔板当活塞，让分子推着它等温膨胀，提起重物，同时从热库吸热；(5) 隔板到达端壁后抽出，气体回到初态——但存储器里留下了一条记录。

4. 隔板到达端壁，抽出。分子又在整个气缸中，与初态相同。

看起来，一个循环从单一热库吸热 $k_B T \ln 2$ 并全部变成功，没有其他变化——违反了第二定律的开尔文表述。

4.3 隔板在任意位置：最大平均功

把隔板插在使左室体积为 pV 的位置 ($0 < p < 1$)。分子在左侧的概率是 p ，在右侧的概率是 $1 - p$ 。

推导：任意位置隔板的平均功

第一步：分情形。测量后我们确切知道分子在哪一侧，于是两种情形各自是一个确定的等温过程：

- 结果“左”（概率 p ）：分子从 pV 准静态膨胀到 V ，由式 (3.16)， $W_{\text{ext}}^{(\text{L})} = k_B T \ln(1/p)$ ；
- 结果“右”（概率 $1 - p$ ）：分子从 $(1 - p)V$ 膨胀到 V ， $W_{\text{ext}}^{(\text{R})} = k_B T \ln[1/(1 - p)]$ 。

第二步：对测量结果取平均。

$$\langle W_{\text{ext}} \rangle = p k_B T \ln \frac{1}{p} + (1 - p) k_B T \ln \frac{1}{1 - p} = -k_B T [p \ln p + (1 - p) \ln(1 - p)]. \quad (4.1)$$

第三步：这已是最大值。在任一情形中，测量后分子的分布是“均匀分布在已知一侧”，过程末态是“均匀分布在整体 V ”。由最大功原理 (3.14)，该情形能提取的功不超过自由能的减少量。用单分子气体 $F = -k_B T \ln V + \text{常数}$ ，左侧情形 $-\Delta F = k_B T \ln(V/pV) = k_B T \ln(1/p)$ ，右侧同理；准静态膨胀正好取到等号。所以对每个测量结果分别取最优，再平均，就是式 (4.1)。

对照式 (3.5)，式 (4.1) 正是

$$\langle W_{\text{ext}} \rangle_{\text{max}} = k_B T H_{\text{nat}}(p), \quad (4.2)$$

即测量平均获得的信息量（以 nat 计）乘以 $k_B T$ 。

检验：极限与数值

- $p = 1/2$: $H_{\text{nat}} = \ln 2$ ，回到 $k_B T \ln 2$ 。由第 3.2 节的练习，这也是 $H_{\text{nat}}(p)$ 的最大值：每个二元测量至多带来 1 bit 信息。
- $p \rightarrow 0$: 分子几乎总在右侧大室，测量几乎不带来新信息；偶尔（概率 p ）在左侧小室时可提取很多功 $k_B T \ln(1/p)$ ，但 $p \ln(1/p) \rightarrow 0$ ，平均功趋于零。
- 量纲： $k_B T$ 是能量， H 无量纲。室温下 $k_B T \ln 2 = 2.85 \times 10^{-21} \text{ J}$ ($T = 298 \text{ K}$)。

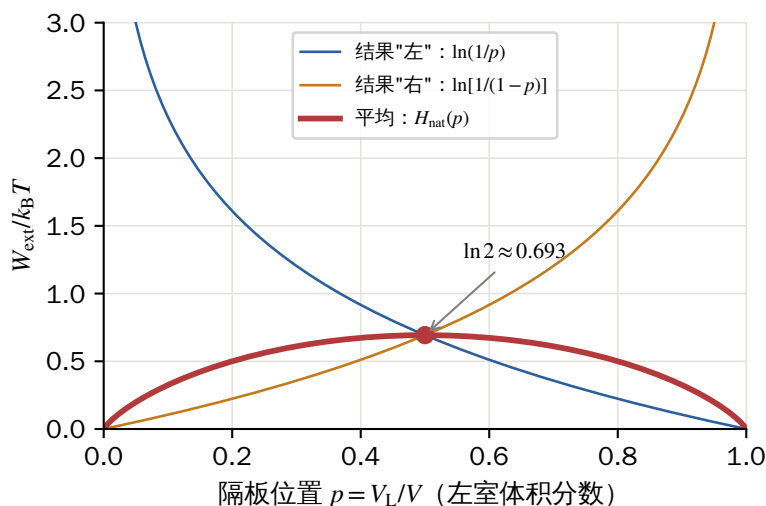


图 2 隔板位置 p 与可提取功的关系。两条细线是测量结果为“左”或“右”时的功 $k_B T \ln(1/p)$ 、 $k_B T \ln[1/(1-p)]$ ；粗线是按概率加权的平均，即 $k_B T H_{\text{nat}}(p)$ ，在 $p = 1/2$ 取最大值 $k_B T \ln 2$ 。

交互演示：Szilard 引擎循环动画。拖动滑块改变隔板位置 p ，动画中的分子在每个循环中随机出现在左或右侧；读数给出本次循环的功、累计平均功与理论值 $k_B T H_{\text{nat}}(p)$ 的比较。

网页版中此处为可调参数的交互动画（演示编号 infothermo-szilard）。

有测量误差时 如果测量有误（例如以概率 ε 报错），平均可提取的功会减小。Sagawa 与 Ueda 证明了有反馈控制时的推广第二定律 [27]

$$\langle W_{\text{ext}} \rangle \leq -\Delta F + k_B T I, \quad (4.3)$$

其中 I 是测量结果 M 与系统真实状态 X 之间的**互信息**（以 nat 计）： $I = H(X) - H(X | M)$ ，即测量前对 X 的不确定度（香农熵）减去得知 M 后平均剩下的不确定度，它衡量“测量平均告诉了我们多少关于 X 的信息”。其中**条件熵**定义为对测量结果加权平均的剩余熵： $H(X | M) = \sum_m P(M = m) H(X | M = m)$ ， $H(X | M = m)$ 是按后验分布 $P(X | M = m)$ 计算的香农熵。例如隔板居中、测量以概率 ε 报错时，无论结果如何，后验都是 $(1 - \varepsilon, \varepsilon)$ ，于是 $I = \ln 2 - H_{\text{nat}}(\varepsilon)$ 。

无误差测量时 I 就等于测量结果的香农熵，式 (4.3) 回到式 (4.2) (Szilard 循环中 $\Delta F = 0$)。例题 1 将具体推导有误差时的 I 与最优操作。

4.4 佯谬在哪里？

我们来做熵的账。一个循环 ($p = 1/2$) 中：

- 热库放出热量 $k_B T \ln 2$ ，熵减少 $k_B \ln 2$ ；
- 气体回到初态，熵不变；
- 唯一没有复原的是**妖的存储器**：它从“空白”变成了记有“左”或“右”的状态。

所以这个过程并不是真正的循环。要让整个装置（气体+妖）回到初态，必须把存储器清零。问题因此转化为：**清零一个比特至少要付出多少代价**？早期的观点认为代价出在测量上（例如妖需要用光子照亮分子）；Bennett 在 1982 年指出，测量原则上可以无耗散地进行，代价出在擦除 [6]。下一节推导这一代价。

5 Landauer 原理

5.1 一比特存储器：双势阱模型

最简单的物理存储器是一个处在双势阱中的布朗粒子（图 4 第 1 格）：粒子在左阱代表“0”，在右阱代表“1”。Bérut 等的实验中，双势阱由一束激光在两个焦点之间以 10 kHz 快速切换形成，两焦点相距 $1.45 \mu\text{m}$ ，势阱极小相距约 $0.9 \mu\text{m}$ ，高功率时势垒超过 $8k_B T$ [9]。本讲的模拟采用无量纲的四次势

$$U(x; \lambda, f) = E_b \left[\left(\frac{x}{x_0} \right)^4 - 2\lambda \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 \right] + Af \frac{x}{x_0}, \quad (5.1)$$

$\lambda = 1, f = 0$ 时它在 $x = \pm x_0$ 处有两个深 E_b 的极小，中间 $x = 0$ 处是高 E_b 的势垒； λ 控制势垒高度（ $\lambda = 0$ 时势垒消失）， f 控制倾斜。

为什么存储器能“记住” 存储器能保存信息，是因为势垒很高：粒子在一个阱内很快达到局域平衡（时间 $\sim \tau_c$ ），但跨越势垒要等很久。附录 B 推导了过阻尼粒子越过势垒的速率（Kramers 公式）

$$r = \frac{\sqrt{U''_{\min} |U''_{\max}|}}{2\pi\gamma} e^{-E_b/k_B T}, \quad (5.2)$$

$U''_{\min}, U''_{\max}$ 分别是阱底与势垒顶的曲率。保存时间随 E_b 指数增长：Bérut 等的实验中势垒 $8k_B T$ 时跳跃时间约 3000 s，势垒降到 $2.2k_B T$ 时只有约 10 s [10]。对式 (5.1) ($\lambda = 1, f = 0$)， $U''_{\min} = 8E_b/x_0^2$ ， $|U''_{\max}| = 4E_b/x_0^2$ ，取 $E_b = 12k_B T$ 得 $1/r \approx 1.5 \times 10^4 t_0$ ，其中 $t_0 = \gamma x_0^2/k_B T$ 是粒子扩散过距离 x_0 的特征时间。

存储器的熵 用粗粒化分解 (3.4)，把两个阱当作两“组”：粒子在 0、1 的概率为 P_0 、 P_1 ，阱内熵分别为 S_0 、 S_1 ，

$$S_{\text{mem}} = k_B H_{\text{nat}}(P_0) + P_0 S_0 + P_1 S_1. \quad (5.3)$$

对称双势阱 $S_0 = S_1$ ，阱内能量平均也相同；存储器熵的变化只来自第一项。

5.2 擦除与 Landauer 极限

定义：擦除（重置）

擦除是把存储器置为标准状态“0”的操作，无论它原来是 0 还是 1。它是**逻辑不可逆**的：两个输入对应同一个输出，从输出无法推知输入。

假设：擦除的初态与末态

擦除前，存储器的内容对我们是未知的（或已与任何其他记录失去关联）， $P_0 = P_1 = 1/2$ ；擦除后 $P_0 = 1$ 。双势阱对称，擦除前后势的形状相同；整个过程与温度 T 的热库接触。

推导：Landauer 极限

第一步：存储器的熵变。由式 (5.3)， $S_0 = S_1$ 时只有信息项变化：

$$\Delta S_{\text{mem}} = k_B [H_{\text{nat}}(1) - H_{\text{nat}}(\frac{1}{2})] = k_B (0 - \ln 2) = -k_B \ln 2.$$

第二步：第二定律。存储器 + 热库的总熵不减， $\Delta S_{\text{mem}} + \langle Q \rangle / T \geq 0$ ，所以

$$\langle Q \rangle \geq k_B T \ln 2. \quad (5.4)$$

第三步：功。擦除前后的平均能量相同 ($\Delta U = 0$)，由第一定律 $\langle W \rangle = \langle Q \rangle \geq k_B T \ln 2$ 。也可以直接用式 (3.15)： $\Delta F = \Delta U - T \Delta S_{\text{mem}} = k_B T \ln 2$ 。

注：为什么强调“未知”比特

如果存储器的内容与另一个系统有关联（例如刚测量完、分子还没有膨胀时，记录“左”与分子确实在左相对应），就可以利用这种关联把存储器可逆地复位：根据分子的位置去倾斜存储器的势，这是测量的逆过程，不要求耗散。Szilard 循环中，分子膨胀之后这种关联就消失了，记录变成了一个与世界无关的随机比特，此时擦除它才必须付出 $k_B T \ln 2$ 。

要点：Landauer 原理

在温度 T 下擦除一个未知比特，平均至少要向热库放热 $k_B T \ln 2$ （外界至少做功 $k_B T \ln 2$ ）。代价来源于存储器“哪一阱”不确定度的消失，必须由热库熵的增加来补偿；与比特原来的值无关，也与存储器的具体物理实现无关。

反过来的 Szilard 引擎 擦除可以用一个“倒着运行”的 Szilard 气缸准静态地实现：抽出隔板，让分子充满整个气缸（信息丢失），再用活塞从右端把分子等温压缩到左半边，最后插回隔板。压缩功正好是 $k_B T \ln(V/(V/2)) = k_B T \ln 2$ ——Landauer 极限是可以达到的。

数值 室温 $T = 300\text{ K}$ 时 (这里取 300 K 是为了与器件文献中常用的 300 K 数值直接对比; 298 K 时为 $2.85 \times 10^{-21}\text{ J}$)

$$k_{\text{B}}T \ln 2 = 2.87 \times 10^{-21}\text{ J} = 0.0179\text{ eV}. \quad (5.5)$$

作为对比, 现代 CMOS (互补金属氧化物半导体, 今天几乎所有数字芯片采用的晶体管电路) 逻辑门一次开关的能耗约为 50 aJ 到 3 fJ [28] ($1\text{ aJ} = 1 \times 10^{-18}\text{ J}$), 比 Landauer 极限高 10^4 – 10^6 倍。今天计算机的能耗远不是由 Landauer 极限决定的; 但在接近 $k_{\text{B}}T$ 的纳米尺度器件中, 它是不可逾越的下限。Hong 等在纳磁体比特上测量了擦除耗散 ($1\text{ zJ} = 1 \times 10^{-21}\text{ J}$): 最好的一组测量为 $(4.2 \pm 0.9)\text{ zJ}$, 室温下 5 次测量的平均为 $(6.1 \pm 1.4)\text{ zJ}$, 都已与 $k_{\text{B}}T \ln 2 \approx 2.9\text{ zJ}$ 处于同一量级 [29]。

不完全擦除 若擦除后粒子以概率 P_{s} 处于 0 (“成功率”), 末态信息熵为 $H_{\text{nat}}(P_{\text{s}})$, 同样的推导给出

$$\langle Q \rangle \geq k_{\text{B}}T [\ln 2 + P_{\text{s}} \ln P_{\text{s}} + (1 - P_{\text{s}}) \ln(1 - P_{\text{s}})]. \quad (5.6)$$

$P_{\text{s}} = 1/2$ 时下限为零: 什么都不做就是 “成功率 50% 的擦除”。Bérut 等正是用式 (5.6) 分析成功率不足 100% 的数据 [10]。

5.3 Bennett: 测量可以可逆, 擦除才必须耗散

定义: 逻辑可逆

若一个操作的输出唯一地决定输入, 称它逻辑可逆。

测量 = 复制到空白存储器。 设系统比特为 $s \in \{0, 1\}$, 妖的存储器初始为空白状态 0。“测量”就是映射 $(s, 0) \mapsto (s, s)$: 输出 $(0, 0)$ 对应输入 $(0, 0)$, 输出 $(1, 1)$ 对应输入 $(1, 0)$ ——一一对应, 逻辑可逆。物理上可以这样准静态地实现: (i) 先给存储器加一个把它推向 0 的小倾斜, 再缓慢降低势垒 (倾斜使粒子始终留在 0 一侧, 不会扩散到两阱); (ii) 然后让系统粒子通过相互作用缓慢改变倾斜: 系统为 0 时倾斜不变, 系统为 1 时倾斜缓慢翻转, 把存储器粒子平移到 1 一侧; (iii) 升起势垒, 撤去倾斜。每一步中存储器都处在 “以系统状态为条件” 的平衡态, 过程准静态, 所以总功可以趋于零, 不要求最小耗散 [6, 7]。(若降垒时不加倾斜, 存储器会先扩散到两阱、失去确定值; 准静态地这样做也可逆, 这一步提取 $k_{\text{B}}T \ln 2$, 随后的倾斜再付出 $k_{\text{B}}T \ln 2$, 净功仍为零。)

擦除是多对一的。 映射 $(0) \mapsto 0$ 、 $(1) \mapsto 0$ 丢失了信息, 第 5.2 节已证明其代价。

要点: Maxwell 妖的完整账本

妖的一个完整循环 ($p = 1/2$): 测量 (原则上零代价) $\rightarrow$ 让分子做功 (获得 $k_{\text{B}}T \ln 2$) $\rightarrow$ 擦除记忆以开始下一轮 (付出 $\geq k_{\text{B}}T \ln 2$)。净提取功 ≤ 0 , 第二定律成立。如果妖不擦除, 就需要一条不断变长的空白存储带: 空白存储器本身就是一种低熵 “燃料”, 信息可以被当作热力学资源消耗。

6 有限时间的代价

Landauer 极限 $k_B T \ln 2$ 只在准静态（无限慢）的擦除中才能达到。真实操作总在有限时间 τ 内完成，多付出的功（耗散功）随 τ 怎样变化？本节先用两个能精确求解的谐振势例子回答这个问题，再用数值模拟研究双势阱擦除。

6.1 匀速拖动光阱

假设：拖动势阱

粒子在谐振势 $U = \frac{1}{2}k(x - \lambda)^2$ 中，满足过阻尼朗之万方程 (3.18)。 $t < 0$ 时阱心 $\lambda = 0$ ，粒子已处于平衡； $0 \leq t \leq \tau$ 内阱心匀速移动 $\lambda = vt$ ，共移动 $L = v\tau$ 。

推导：平均滞后

对式 (3.18) 取系综平均。势场力 $-k(x - \lambda)$ 是 x 的线性函数，平均值就是 $-k(\langle x \rangle - \lambda)$ ； $\langle \xi \rangle = 0$ 。记平均位置 $m(t) = \langle x(t) \rangle$ ：

$$\gamma \dot{m} = -k(m - \lambda).$$

令 $y = m - \lambda$ （平均滞后）， $\dot{y} = \dot{m} - v$ ，代入得 $\gamma \dot{y} = -ky - \gamma v$ ，初值 $y(0) = 0$ 。这是一阶线性方程，解为

$$y(t) = -\frac{\gamma v}{k} \left(1 - e^{-t/\tau_c}\right). \quad (6.1)$$

经过几个 τ_c 后，粒子平均落后阱心 $\gamma v/k$ ：此时弹性力 $k \cdot \gamma v/k = \gamma v$ 恰好与阻力平衡，粒子以速度 v 跟着阱走。

推导：平均功

由第 3.8 节的例子， $dW = -k(x - \lambda)d\lambda = -k(x - \lambda)v dt$ ，对它取平均， $\langle dW \rangle = -kyv dt$ 。代入式 (6.1) 并积分：

$$\langle W \rangle = \gamma v^2 \int_0^\tau \left(1 - e^{-t/\tau_c}\right) dt = \gamma v^2 \left[\tau - \tau_c \left(1 - e^{-\tau/\tau_c}\right)\right]. \quad (6.2)$$

阱只是平移，形状不变， $\Delta F = 0$ ，所以 $\langle W \rangle$ 全是耗散。稳态时外界的功率为 γv^2 ，即阻力 γv 乘速度 v ：外界拖动势阱的功最终都通过阻力变成了水的热。

检验：极限与量纲

- 慢拖动 $\tau \gg \tau_c$ ： $\langle W \rangle \approx \gamma v^2 \tau = \gamma L^2/\tau$ ，与 τ 成反比， $\tau \rightarrow \infty$ 时趋于零，回到准静态。
- 快拖动 $\tau \ll \tau_c$ ：把 $e^{-\tau/\tau_c}$ 展开到二阶， $\langle W \rangle \approx \gamma v^2 \tau^2/(2\tau_c) = \frac{1}{2}kL^2$ 。阱瞬间移走 L ，粒子来不及动，弹性势能 $\frac{1}{2}kL^2$ 全由外界提供，与直观一致。
- 量纲： $\gamma v^2 \tau$ 为 $(\text{Ns/m})(\text{m/s})^2 \text{s} = \text{Nm}$ 。
- 数值：图 3(a)(b) 中 2 万条朗之万轨迹的平均与式 (6.1)、(6.2) 吻合（见 VERIFY.md）。

数量级 $r = 0.5 \mu\text{m}$ 的小球在 25°C 水中 $\gamma = 8.4 \times 10^{-9} \text{ N s/m}$ 。以 $1 \mu\text{m/s}$ 拖动 1 s ，耗散 $\gamma L^2/\tau \approx 8.4 \times 10^{-21} \text{ J} \approx 2k_{\text{B}}T$ ——与 Landauer 极限同一量级。所以在单粒子实验中“慢”必须真的很慢。

6.2 压缩光阱：自由能差与有限时间修正

拖动势阱的 $\Delta F = 0$ 。下面看一个 $\Delta F \neq 0$ 的例子：保持阱心不动，把刚度从 k_1 增大到 k_2 ，相当于压缩一个“单粒子气体”。

推导：压缩势阱的功

自由能差。由第 3.3 节例子， $Z = \sqrt{2\pi k_{\text{B}}T/k}$ ，代入式 (3.11)：

$$\Delta F = -k_{\text{B}}T \ln \frac{Z_2}{Z_1} = \frac{k_{\text{B}}T}{2} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (6.3)$$

随机功。 $U = \frac{1}{2}k(t)x^2$ ， $\partial U/\partial k = \frac{1}{2}x^2$ ，所以 $dW = \frac{1}{2}x^2 dk$ ，平均功

$$\langle W \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\tau \dot{k}(t) \sigma^2(t) dt, \quad \sigma^2 \equiv \langle x^2 \rangle. \quad (6.4)$$

$\sigma^2(t)$ 由方差方程 (3.23) 决定（把其中的 k 换成 $k(t)$ ）：

$$\frac{d\sigma^2}{dt} = \frac{2k(t)}{\gamma} \left[\frac{k_{\text{B}}T}{k(t)} - \sigma^2 \right]. \quad (6.5)$$

准静态极限。若 k 变化得无限慢，粒子时时处于平衡， $\sigma^2 = k_{\text{B}}T/k$ 。代入式 (6.4)： $\langle W \rangle = \frac{1}{2}k_{\text{B}}T \int \dot{k}/k dt = \frac{1}{2}k_{\text{B}}T \ln(k_2/k_1) = \Delta F$ ，回到最大功原理的等号。

慢但有限的过程：一阶修正。把式 (6.5) 改写为 $\sigma^2 = k_{\text{B}}T/k - [\gamma/(2k)] d\sigma^2/dt$ 。过程时长 τ 远大于弛豫时间 $\tau_c = \gamma/k$ 时，右边第二项是小量（小参量 τ_c/τ ），其中的 $d\sigma^2/dt$ 可以用零阶近似 $\sigma^2 \approx k_{\text{B}}T/k$ 代入：

$$\sigma^2 \approx \frac{k_{\text{B}}T}{k} - \frac{\gamma}{2k} \frac{d}{dt} \left(\frac{k_{\text{B}}T}{k} \right) = \frac{k_{\text{B}}T}{k} + \frac{\gamma k_{\text{B}}T \dot{k}}{2k^3}.$$

压缩时 ($\dot{k} > 0$) 方差大于平衡值：粒子来不及被压进更窄的阱，外界必须对它多做功。代入式 (6.4)：

$$\langle W \rangle \approx \Delta F + \frac{\gamma k_{\text{B}}T}{4} \int_0^\tau \frac{\dot{k}^2}{k^3} dt. \quad (6.6)$$

线性压缩。取 $k(t) = k_1 + (k_2 - k_1)t/\tau$ ， $\dot{k} = (k_2 - k_1)/\tau$ 为常数，把积分变量换成 k ($dt = dk/\dot{k}$)：

$$\int_0^\tau \frac{\dot{k}^2}{k^3} dt = \dot{k} \int_{k_1}^{k_2} \frac{dk}{k^3} = \frac{k_2 - k_1}{2\tau} \left(\frac{1}{k_1^2} - \frac{1}{k_2^2} \right).$$

$$\langle W \rangle \approx \Delta F + \frac{B}{\tau}, \quad B = \frac{\gamma k_{\text{B}}T}{8} (k_2 - k_1) \left(\frac{1}{k_1^2} - \frac{1}{k_2^2} \right). \quad (6.7)$$

检验：压缩到一半宽度

取 $k_2 = 4k_1$ ：均方根宽度 $\sqrt{k_{\text{B}}T/k}$ 减半， $\Delta F = \frac{1}{2}k_{\text{B}}T \ln 4 = k_{\text{B}}T \ln 2$ ——恰好是 Landauer 极限！这时 $B = \frac{45}{128} k_{\text{B}}T \tau_{c1} \approx 0.35 k_{\text{B}}T \tau_{c1}$ ($\tau_{c1} = \gamma/k_1$)。图 3(c) 中把方差方程 (6.5) 精确数

值积分, $\tau \geq 20\tau_{c1}$ 时超额功 $\langle W \rangle - \ln 2$ 与一阶近似 B/τ 的差别小于 4% (总功的相对差只有 0.1% 量级); $\tau \rightarrow 0$ 时 σ^2 来不及变, $\langle W \rangle \rightarrow \frac{1}{2}(k_2 - k_1)k_B T/k_1 = 1.5k_B T$ (突然压缩)。量纲: $\gamma k_B T/k$ 为 J·s, B/τ 为能量。

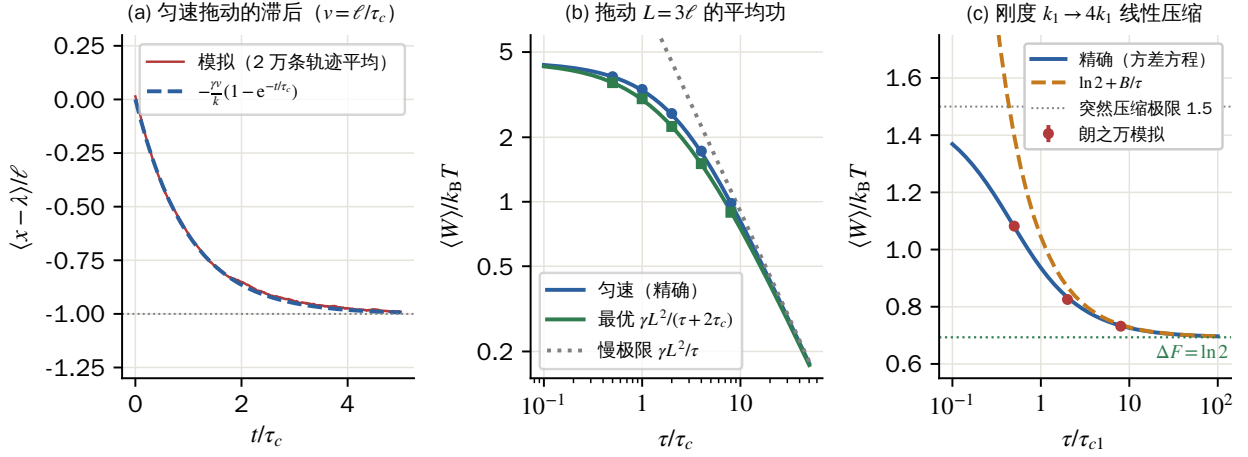


图 3 有限时间过程的耗散 (长度单位 $\ell = \sqrt{k_B T/k}$, 时间单位 $\tau_c = \gamma/k$)。 (a) 匀速拖动时平均滞后的建立, 虚线为式 (6.1); (b) 拖动距离 $L = 3\ell$ 的平均功: 匀速协议 (式 (6.2), 圆点为模拟) 与最优协议 (例题 2, 方点为模拟); (c) 刚度线性增大 4 倍的平均功, $\tau \rightarrow \infty$ 时趋于 $\Delta F = k_B T \ln 2$, 虚线为一阶近似 (6.7)。

要点: 耗散反比于时长的普遍来源

慢过程中, 系统对平衡的偏离 (滞后、方差偏差) 正比于变化速率, $\propto 1/\tau$; 耗散功率正比于“偏离 $\times$ 速率”, $\propto 1/\tau^2$; 乘以持续时间 τ , 总耗散 $\propto 1/\tau$ 。所以只要过程足够慢, 就有

$$\langle W \rangle = \Delta F + \frac{B}{\tau} + \mathcal{O}(\tau^{-2}), \quad B > 0. \quad (6.8)$$

B 的大小 $\sim \gamma \times (\text{移动距离})^2$, 与具体协议有关。

6.3 双势阱擦除的朗之万模拟

现在用数值模拟研究真正的比特擦除。取式 (5.1), $E_b = 12k_B T$, $A = 5k_B T$, 长度以 x_0 为单位, 时间以 $t_0 = \gamma x_0^2/k_B T$ 为单位。仿照 Bérut 等的实验 [9], 擦除协议分四段, 每段 $\tau/4$:

1. 降低势垒: λ 从 1 线性降到 0, $f = 0$;
2. 施加倾斜: f 从 0 线性增到 1, 把势向左倾 ($\lambda = 0$);
3. 升起势垒: λ 从 0 回到 1, 保持 $f = 1$, 粒子被关进左阱;
4. 撤去倾斜: f 从 1 回到 0, 势回到初始形状。

初始位置从玻尔兹曼分布 $e^{-U(x;1,0)/k_B T}$ 抽样 (两阱各半, 比特未知); 用式 (3.19) 积分 ($\Delta t = 4 \times 10^{-4} t_0$), 按第 3.8 节的规则逐步累计功 W 。每个 τ 模拟 4000 次 (固定随机种子, 代码见 `scripts/sim_erasure.py`)。

结果 (图 4、5):

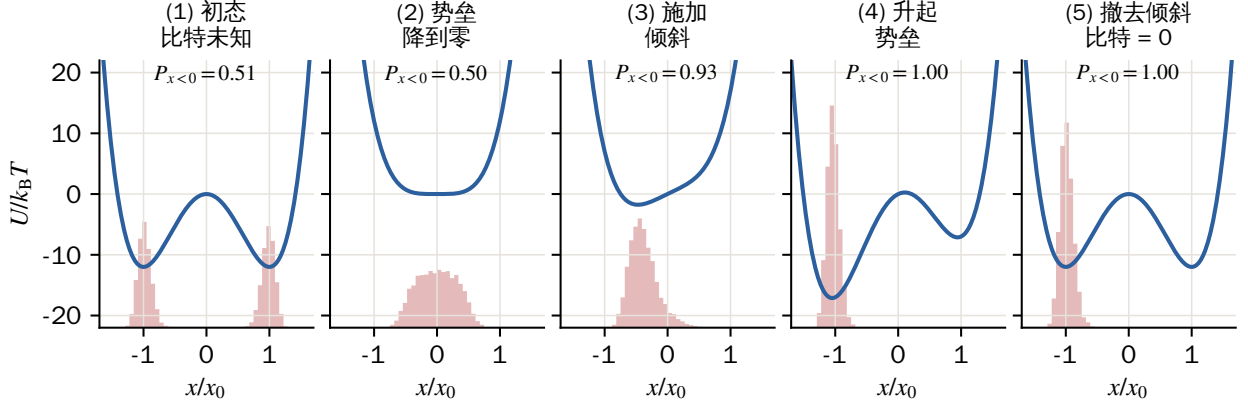


图 4 擦除协议的五个时刻 ($\tau = 40t_0$)：蓝线为势 $U(x)$ ，阴影为 6000 个粒子位置的直方图（任意缩放）， $P_{x<0}$ 为粒子在左阱的比例。初态两阱各半；末态 99.9% 以上在左阱（“0”）。

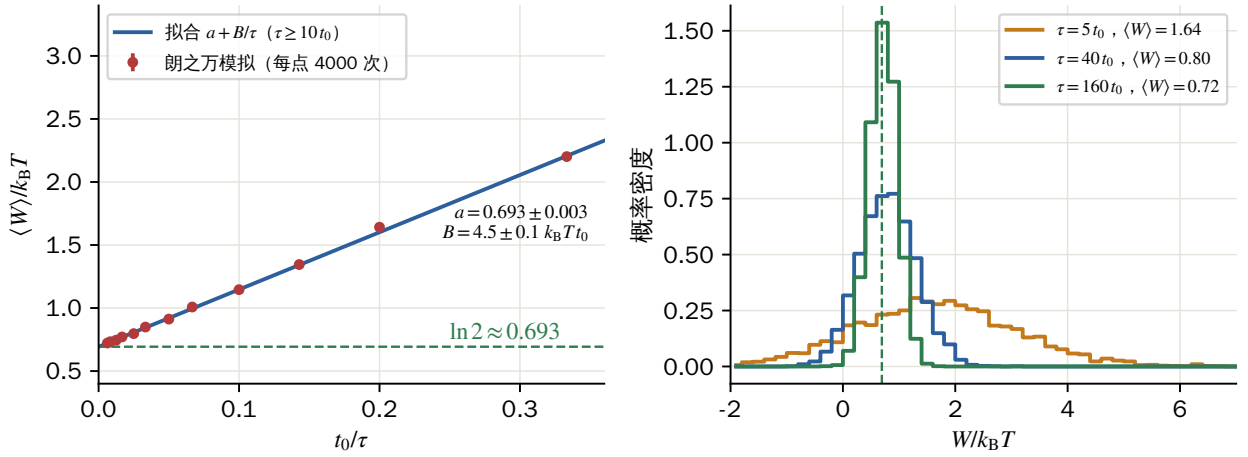


图 5 擦除功的模拟结果。左：平均功对 t_0/τ 作图， $\tau \geq 10t_0$ 的点用加权最小二乘拟合直线 $a + B/\tau$ ；外推值 a 与 $\ln 2$ 在统计误差内一致。右：三个 τ 下单次擦除功 W 的分布，竖虚线为 $\ln 2$ 。

- 擦除成功率（末态在左阱的比例）在 $\tau \geq 10t_0$ 时约为 99.8% 或更高。
- 平均功随 τ 增大而单调减小。对 $\tau \geq 10t_0$ 的数据拟合 $\langle W \rangle = a + B/\tau$ ，得 $a = (0.693 \pm 0.003)k_B T$ ，与 $\ln 2 = 0.6931$ 一致； $B = (4.5 \pm 0.1)k_B T t_0$ （只含统计误差；另一组随机种子不同、相互独立的模拟得 $a = 0.687 \pm 0.004$ 、 $B = 4.8 \pm 0.1$ ，两者各差约 1.4σ ，所以 B 的可靠值约为 $4.5\text{--}5 k_B T t_0$ ）。 $\tau \lesssim 5t_0$ 时数据偏离直线，因为式 (6.8) 只是慢过程的展开。
- 单次擦除的功是随机量，分布宽度可以比 $k_B T \ln 2$ 还大； $\tau = 40t_0$ 时约 5% 的擦除甚至 $W < 0$ 。第二定律只约束平均值 $\langle W \rangle \geq k_B T \ln 2$ 。

B 的量级估计 擦除中，粒子平均要在约 $\tau/2$ 的时间内（第 2、3 段）被推过约 x_0 的距离。套用拖动势阱的结果 $\gamma L^2/\tau$ ， $B \sim \gamma x_0^2/(1/2) = 2\gamma x_0^2 = 2k_B T t_0$ ，与模拟值 $4.5k_B T t_0$ 同一量级。

交互演示：双势阱擦除的朗之万模拟（数百个粒子同时演化）。调节总时长 τ （以 t_0 为单位），观察粒子云在四段协议中的变化；结束后显示单次功的直方图、平均功 $\langle W \rangle/k_B T$ 与成功率。 τ 越大， $\langle W \rangle$ 越接近 $\ln 2$ 。

网页版中此处为可调参数的交互动画（演示编号 `infothermo-erasure`）。

与实验对照 Bérut 等的实验用直径 $2\mu\text{m}$ 的二氧化硅小球、光镊双势阱，擦除段时长 τ 在 5–40 s 之间；他们由轨迹计算每次擦除放出的热，发现平均热随 τ 增大而减小、长时间极限趋于 Landauer 极限（图 6）[9]。在后续的详细分析中，固定截距为 $\ln 2$ 拟合 $\ln 2 + B/\tau$ 得 $B = 8.15k_B T \cdot \text{s}$ ；截距也作为自由参数时得 $0.72k_B T$ [10]。按斯托克斯公式、取与全讲一致的 25°C 水估算（原文未给出水温；按 20°C 估算会大 13%），他们的小球 $\gamma \approx 1.7 \times 10^{-8} \text{ N s/m}$ ， $x_0 \approx 0.45\mu\text{m}$ （两阱极小相距约 $0.9\mu\text{m}$ [9]）， $t_0 \approx 0.83\text{s}$ ，所以实验的 $B \approx 10k_B T t_0$ ，与本讲模拟同一量级（协议细节不同：实验中低势垒仍有 $2.2k_B T$ ，倾斜由移动样品池产生的黏滞力实现）。Jun 等用反馈阱做了更高精度的测量，外推得 $(0.71 \pm 0.03)k_B T$ [11]。

7 布朗棘轮与分子马达

细胞里的分子马达在热涨落中工作：驱动蛋白每走一步 8nm ，所用能量只有约 $20\text{--}25 k_B T$ 。热涨落能否被“整流”成定向运动？Maxwell 妖用信息做到了；没有妖时，需要什么条件？

7.1 细致平衡：为什么均匀温度下没有定向运动

假设：细致平衡原理

与单一温度 T 的热库处于平衡的系统中，任意两个状态 i 、 j 之间的跃迁，正反两个方向的“概率流”分别相等：

$$p_i^{\text{eq}} k_{i \rightarrow j} = p_j^{\text{eq}} k_{j \rightarrow i} \implies \frac{k_{i \rightarrow j}}{k_{j \rightarrow i}} = e^{-(E_j - E_i)/k_B T}. \quad (7.1)$$

它比“总流入 = 总流出”更强，来源于微观运动方程的时间反演对称性。

把它用于周期结构：设马达在周期为 d 的轨道上，状态 n 与 $n+1$ 只差一个平移，能量相同。由式 (7.1)，向前一步与向后一步的速率完全相等，无论势的形状多么不对称，平均速度都是零。

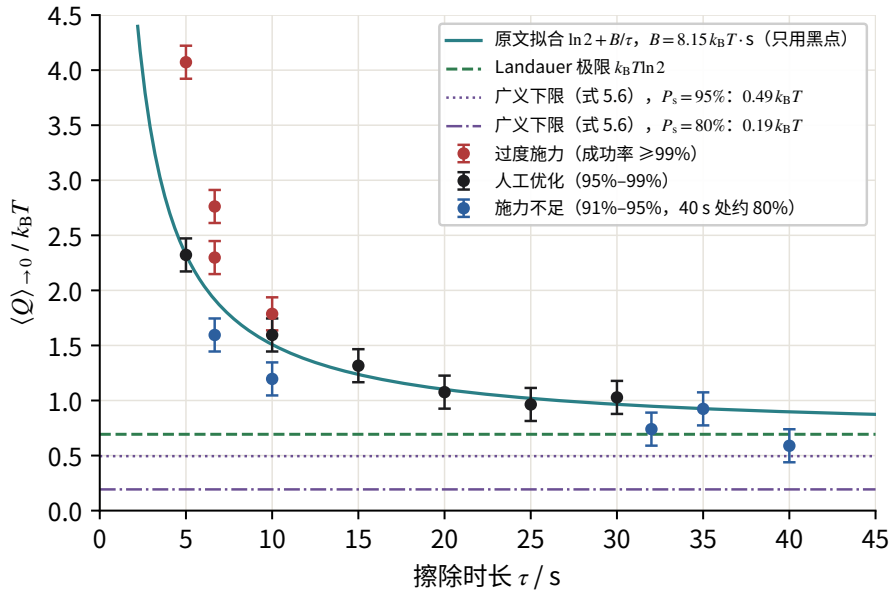


图 6 Bérut 等测得的平均耗散热 $\langle Q \rangle_{\rightarrow 0}$ 随擦除时长 τ 的变化。 $\langle Q \rangle_{\rightarrow 0}$ 是只对擦除成功（末态为 0）的轨迹取的条件平均，不是全部轨迹的平均。三组点的区别在于倾斜力的大小：红点“过度施力”，成功率 $\geq 99\%$ ；黑点为人工优化的协议，成功率 95%–99%；蓝点“施力不足”，成功率 91%–95%，最后一点（ $\tau = 40$ s）只有约 80%。误差棒 $\pm 0.15 k_B T$ 由重复测量的离散度估计。青线是原文只对黑点作的拟合 $\ln 2 + B/\tau$ （ $B = 8.15 k_B T \cdot s$ ），绿色虚线为 Landauer 极限 $\ln 2$ ，紫色点线与点划线是成功率为 95%、80% 时的广义下限（式 (5.6)）。蓝点低于 $\ln 2$ 并不违反第二定律：成功率低于 100% 时，下限按式 (5.6) 降低， $P_s \approx 80\%$ 时下限只有约 $0.19 k_B T$ ；原文同时给出该点对全部轨迹的平均热 $\langle Q \rangle = 0.26 k_B T$ ，仍高于这一下限 [10]。实验数据取自 Bérut 等 (2015) 图 8 [10]，本讲数字化后重绘 (scripts/fig_berut_redraw.py)； $\tau = 10$ s 处红、黑点重叠，红点按其误差棒上端取值。

推导：连续势中的同一结论

在周期势 $U(x+d) = U(x)$ 中，设概率分布达到稳态 ($\partial p/\partial t = 0$)。由式 (3.26), $\partial J/\partial x = 0$, J 是常数。把式 (3.27) 两边乘以 $e^{U/k_B T}$, 从 0 积分到 d :

$$J \int_0^d e^{U/k_B T} dx = -D \left[e^{U/k_B T} p \right]_0^d = 0.$$

最后一步用到 U 与 p 都以 d 为周期。左边的积分恒为正，所以 $J = 0$: 没有净流动。

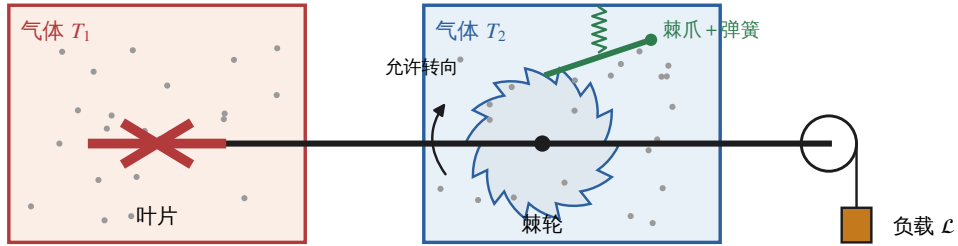
7.2 费曼棘轮

图 7 费曼的棘轮-棘爪机构：轴的一端是浸在温度 T_1 气体中的叶片，另一端是浸在温度 T_2 气体中的棘轮，棘爪由弹簧压在齿上，只允许一个方向转动；轴上的滑轮挂着负载。

费曼在《费曼物理学讲义》第 1 卷第 46 章中分析了图 7 的装置 [30]：气体分子随机撞击叶片，棘爪似乎只允许棘轮朝一个方向转，于是似乎能从单一热库中不断提起重物。

推导：费曼的速率分析

设每转过一齿，轴转角 θ 。棘爪要越过一个齿，必须先被抬高，弹簧储能 ε ；负载力矩为 $\mathcal{L}$ 。

- **前进一步**：叶片一侧必须由涨落集中起能量 $\varepsilon + \mathcal{L}\theta$ （抬起棘爪并提升重物）；这份能量来自温度 T_1 的气体，速率 $R_F = \nu e^{-(\varepsilon + \mathcal{L}\theta)/k_B T_1}$ 。这里用到：要越过能量为 E 的门槛，需要一次 $\geq E$ 的能量涨落，其概率按玻尔兹曼因子 $e^{-E/k_B T}$ 衰减； ν 是“尝试频率”，相当于 Kramers 式 (5.2) 中的前置因子。
- **后退一步**：棘爪自己因温度 T_2 的热涨落被抬起（需要能量 ε ），此时棘轮可以向回滑一齿，速率 $R_B = \nu e^{-\varepsilon/k_B T_2}$ 。

平均角速度

$$\bar{\omega} = \theta \nu \left[e^{-(\varepsilon + \mathcal{L}\theta)/k_B T_1} - e^{-\varepsilon/k_B T_2} \right]. \quad (7.2)$$

- $T_1 = T_2$ 、 $\mathcal{L} = 0$: $\bar{\omega} = 0$ 。棘爪自己也在热运动，“单向”机构在热涨落面前失效，与第 7.1 节的普遍结论一致。
- $T_1 = T_2$ 、 $\mathcal{L} > 0$: $\bar{\omega} < 0$ ，重物下降——装置不能从单一热库提取功。
- $T_1 > T_2$: 只要 $(\varepsilon + \mathcal{L}\theta)/T_1 < \varepsilon/T_2$ 就有 $\bar{\omega} > 0$ ，装置成为在两个热库之间工作的热机。费曼论证：在 $\bar{\omega} \rightarrow 0$ 的平衡点 $(\varepsilon + \mathcal{L}\theta)/T_1 = \varepsilon/T_2$ ，按费曼（并不完整）的记账，每前进一步从

热库 1 吸热 $\varepsilon + \mathcal{L}\theta$ 、向热库 2 放热 ε 、做功 $\mathcal{L}\theta$ ，效率 $\mathcal{L}\theta/(\varepsilon + \mathcal{L}\theta) = 1 - T_2/T_1$ 正是卡诺效率。下面的注说明这一计账漏掉了什么。

注：Parrondo 与 Español 的批评

Parrondo 与 Español 在 1996 年指出，费曼的速率模型只统计了“越齿”事件的能量账，漏掉了一条热传导通道 [31]。叶片与棘轮由刚性轴相连，轴的转动自由度（角速度）同时与温度 T_1 、 T_2 的两个热库耦合：叶片一侧的分子碰撞使它的转动动能趋向 $\frac{1}{2}k_B T_1$ ，棘轮一侧趋向 $\frac{1}{2}k_B T_2$ 。所以即使 $\bar{\omega} = 0$ 、负载处于平衡点，轴的随机转动也像一根导热杆，持续把热量从 T_1 带到 T_2 。这部分热不做功，因此在任何负载下效率都严格低于卡诺效率，功率趋于零时也不例外。后来 Sekimoto 用朗之万方程对这类装置的能量学作了定量分析 [25]。这提醒我们：只有“准静态且没有热漏”的过程才能达到可逆极限。

7.3 闪烁棘轮

另一条路是不用温差，而由外界周期性地改变势本身，使系统始终处于非平衡态。最简单的模型是**闪烁棘轮**（flashing ratchet）[32, 33]。

假设：闪烁棘轮模型

粒子（扩散系数 D ）在周期 d 的不对称锯齿势中：在每个周期内，从极小（取 $x = 0$ ）向 $+x$ 方向只需走 ad 就到达峰顶（陡坡），向 $-x$ 方向要走 $(1-a)d$ 才到达峰顶（缓坡）， $0 < a < 1/2$ ；峰高 $V_0 \gg k_B T$ 。外界周期性地开关这个势：开启 t_{on} ，关闭 t_{off} 。 t_{on} 足够长，使粒子每次都回落到某个极小。

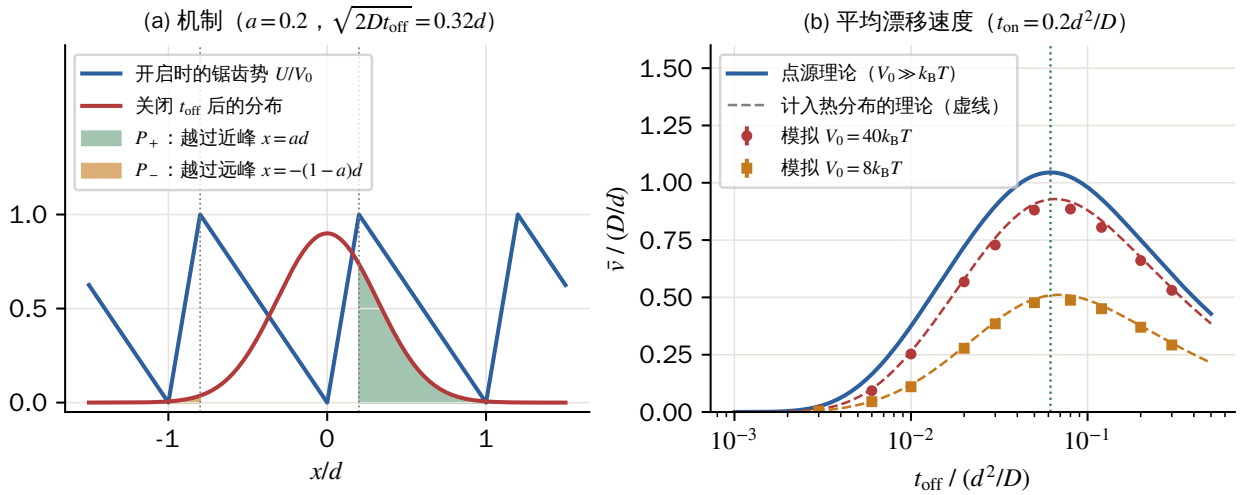


图 8 闪烁棘轮（长度以周期 d 为单位，时间以 d^2/D 为单位）。(a) 势关闭期间粒子从极小 $x = 0$ 自由扩散成高斯分布；重新开启时，越过近峰 $x = a$ 的部分（绿色，概率 P_+ ）滑入前方的阱，越过远峰 $x = a - 1$ 的部分（橙色， P_- ）滑入后方的阱。(b) 平均漂移速度随关闭时间的变化：实线为点源理论（式 (7.4)，并计入跨越多个周期的项），点为朗之万模拟（每点 3000 个粒子、40 个循环），虚线为计入阱内热分布与回落分裂概率的理论（计入热分布的理论）。 V_0 越大，模拟越接近点源理论。

推导：漂移速度

关闭阶段。粒子从极小 $x = 0$ 出发自由扩散 t_{off} ，由式 (3.20)，位置服从均值为 0、方差 $\sigma^2 = 2Dt_{\text{off}}$ 的正态分布。

开启阶段。这里作两个简化：关闭前粒子全部位于阱底这一个点上（忽略阱内的热分布）；开启后粒子按所在区间确定地滑回相应的阱（忽略峰顶附近被热涨落推回的可能）。这两个简化合称**点源近似**，相应的结果称为**点源理论**，在 $V_0 \gg k_B T$ 时成立。势重新出现后，粒子滑向所在区间的极小：若 $x > ad$ （越过近峰），落入前一个阱 $x = d$ ；若 $x < -(1-a)d$ （越过远峰），落入后一个阱 $x = -d$ ；否则回到原处。正态分布超过 c 的概率写成误差函数：

$$\Pr(x > c) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{c}{\sqrt{2}\sigma}, \quad \operatorname{erfc} z \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-u^2} du.$$

于是一个循环中前进与后退一格的概率为

$$P_+ = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{ad}{\sqrt{4Dt_{\text{off}}}}, \quad P_- = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{(1-a)d}{\sqrt{4Dt_{\text{off}}}}. \quad (7.3)$$

平均速度。忽略跨越两个以上周期的小概率事件，每个循环平均前进 $(P_+ - P_-)d$ ：

$$\bar{v} \approx \frac{(P_+ - P_-)d}{t_{\text{on}} + t_{\text{off}}}. \quad (7.4)$$

因为 $a < 1 - a$, $P_+ > P_-$ ，粒子平均向陡坡一侧（近峰方向）运动。

- $t_{\text{off}} \ll (ad)^2/D$ ：粒子来不及扩散到近峰， $P_{\pm}$ 指数地小， $\bar{v} \rightarrow 0$ 。
- $t_{\text{off}} \gg d^2/D$ ：粒子扩散得很远，越过近峰与远峰的概率都趋于 $1/2$ ， $P_+ - P_- \rightarrow 0$ ，且循环周期变长， $\bar{v} \rightarrow 0$ 。

所以存在最优的 t_{off} （图 8(b)， $a = 0.2$ 、 $t_{\text{on}} = 0.2d^2/D$ 时 $t_{\text{off}}^* \approx 0.06d^2/D$ ）。模拟中 $V_0 = 8k_B T$ 时速度只有理论值的一半左右（ t_{off} 很短时更低）：刚越过近峰、落在缓坡上的粒子，会在开启阶段被热涨落推回来，这一“边界层”的宽度约为 $(1-a)dk_B T/V_0$ ，对 $V_0 = 8k_B T$ 已是 ad 的一半；此外阱内的热分布也使粒子的平均出发点偏向缓坡一侧。 $V_0 = 40k_B T$ 时，最优点附近的偏差降到约 15%。把这两个效应都算进去（初始取阱内玻尔兹曼分布，落点按附录 B 的分裂概率 $q(y)$ 分配到相邻两阱），得到的理论本讲称为**计入热分布的理论**，它与模拟的差别在 5% 左右（图中虚线）。

要点：闪烁棘轮为什么不违反第二定律

每次开启势，外界都对粒子做功（粒子在 $U = 0$ 的位置突然被抬到 $U(x) > 0$ ）；关闭时势能被丢掉，随后在滑落中转为热。能量由开关势的外界提供，过程始终远离平衡，细致平衡不再适用。只有“不对称”或只有“涨落”都不够，还必须有**打破细致平衡的非平衡驱动**。

Rousselet 等在 1994 年用这一原理实现了胶体颗粒的定向输运：用光刻的叉指电极在玻璃上产生锯齿状的介电势并周期开关，观察到乳胶小球的定向运动，速度依赖于颗粒大小，可用于分离颗粒 [34, 35]。

交互演示：闪烁棘轮的粒子系综模拟。调节关闭时间 t_{off} (以 d^2/D 为单位) 与势高 V_0 , 观察粒子云的定向漂移; 读数给出模拟的平均速度与式 (7.4) 的预言。

网页版中此处为可调参数的交互动画 (演示编号 `infothermo-ratchet`)。

7.4 分子马达的能量学

驱动蛋白 驱动蛋白是一种马达蛋白, 其马达部分由两条相同的重链构成 (二聚体, 有两个“头”); 它沿微管 (细胞内由微管蛋白聚合成的、直径约 25 nm 的管状“轨道”, 沿轴向的结构周期为 8 nm) 把囊泡等“货物”运向细胞外周 [36]。Svoboda 等用光阱干涉测量直接观察到它以 8 nm 的步长前进 [14]; Schnitzer 与 Block 证明低负载下每前进 8 nm 水解一个 ATP [15]。用光阱对它施加反向力, 速度随负载增大而下降, 直到**失速力**: Svoboda 与 Block 测得驱动蛋白能抵抗 5–6 pN 的负载 [37]; Visscher 等在饱和 ATP 浓度 (2 mM) 下测得失速力约 7.0 pN [38]。

ATP 的“燃料价值” ATP (三磷酸腺苷) 是细胞的“能量货币”: 它水解为 ADP (二磷酸腺苷) 和无机磷酸 P_i 时释放自由能, 马达蛋白利用的就是这份自由能。释放的自由能取决于三者浓度。在典型的细胞条件下 ($[ATP]=1$ mM, $[ADP]=0.01$ mM, $[P_i]=1$ mM), $\Delta G \approx 100 \times 10^{-21} \text{ J} \approx 100 \text{ pN nm} \approx 24 k_B T$ [39]; 大肠杆菌中约 $20 k_B T$ [40]; Kinosita 等在讨论 F_1 时采用约 90 pN nm [18]。所以 ΔG 不是一个常数, 而是随浓度在 $20\text{--}25 k_B T$ (约 $80\text{--}100 \text{ pN}\cdot\text{nm}$) 之间变化。本讲统一以 100 pN nm 为典型值, 涉及具体实验时注明其条件。

推导：驱动蛋白的效率与失速力上限

马达在负载 F 下每步做功 Fd 。由第二定律 (等温、每步消耗自由能 ΔG), 平均意义下 $Fd \leq \Delta G$, 所以失速力不能超过

$$F_s \leq \frac{\Delta G}{d} \approx \frac{100 \text{ pN nm}}{8 \text{ nm}} = 12.5 \text{ pN}. \quad (7.5)$$

在接近失速时 ($F \approx 7 \text{ pN}$) 每步做功约 56 pN nm , 效率

$$\eta_{\text{kin}} = \frac{Fd}{\Delta G} \approx \frac{7 \times 8}{100} \approx 0.56. \quad (7.6)$$

实测失速力明显低于热力学上限 (7.5), 说明在高负载下 ATP 的化学自由能并没有全部可逆地转化为前进的功, 有相当一部分以热的形式耗散在马达的内部过程中。

F_1 -ATP 酶 F_1 是 ATP 合酶的可溶部分。Noji 等把荧光标记的肌动蛋白丝接在其中心的 γ 亚基上, 在显微镜下直接看到了它的旋转, 并由丝在黏滞液体中转动所受的阻力, 估算出马达的力矩超过 40 pN nm [16]。Yasuda 等发现低 ATP 浓度下它以 120° 的离散步旋转, 每步对应一个 ATP, 且每步做功在很宽的负载范围内不变 [17]。

检验： F_1 的效率

力矩 $N \approx 40 \text{ pN nm}$, 每步转角 $2\pi/3$, 每步做功

$$W_{\text{step}} = N \cdot \frac{2\pi}{3} \approx 40 \times 2.09 \approx 84 \text{ pN nm}.$$

以 Kinosita 等采用的 90 pN nm 计, 效率约 93%; 以典型值 100 pN nm 计, 约 84%。无论取哪个值, 效率都在 84%–93%, 接近 100%[18]。量纲检查: 力矩 (N·m) 乘角度 (无量纲) 是能量。

注: 分子马达与布朗棘轮

分子马达的工作方式常被描述为“化学驱动的布朗棘轮”: ATP 的结合、水解与产物释放改变马达与轨道的相互作用势 (类似闪烁棘轮的开关), 热涨落负责搬运, 化学反应的不可逆性提供方向。与宏观热机不同, 它们是等温机器, 效率的上限由 ΔG 而不是卡诺公式给出。

8 进阶: Jarzynski 等式

第二定律 $\langle W \rangle \geq \Delta F$ 是一个不等式。1997 年 Jarzynski 发现, 把功的平均换成指数平均, 可以得到一个等式 [41]。

要点: Jarzynski 等式

系统初始处于参量 λ_A 下的平衡态, 与温度 T 的热库接触, 外界按任意给定的协议 (快慢不限) 把参量改到 λ_B 。对大量重复实验,

$$\langle e^{-W/k_B T} \rangle = e^{-\Delta F/k_B T}, \quad \Delta F = F_{\text{eq}}(\lambda_B) - F_{\text{eq}}(\lambda_A). \quad (8.1)$$

推导: 最简单的情形: 突然改变

若参量在瞬间由 λ_A 跳到 λ_B , 粒子来不及移动, 单次功 $W = U_B(x) - U_A(x)$, x 服从初态的玻尔兹曼分布 $e^{-U_A/k_B T}/Z_A$ 。于是

$$\langle e^{-W/k_B T} \rangle = \int \frac{e^{-U_A(x)/k_B T}}{Z_A} e^{-[U_B(x)-U_A(x)]/k_B T} dx = \frac{1}{Z_A} \int e^{-U_B(x)/k_B T} dx = \frac{Z_B}{Z_A},$$

由式 (3.11), $Z_B/Z_A = e^{-\Delta F/k_B T}$ 。

一般协议可以看作很多“小突变+在固定参量下弛豫”的交替, 附录 F 用归纳法给出证明。

它包含第二定律 对任意随机量 X , 由 $e^y \geq 1+y$, $\langle e^X \rangle = e^{\langle X \rangle} \langle e^{X-\langle X \rangle} \rangle \geq e^{\langle X \rangle} \langle 1+X-\langle X \rangle \rangle = e^{\langle X \rangle}$ (Jensen 不等式)。取 $X = -W/k_B T$, 与式 (8.1) 结合得 $e^{-\Delta F/k_B T} \geq e^{-\langle W \rangle/k_B T}$, 即 $\langle W \rangle \geq \Delta F$ 。

一个可解的例子 匀速拖动谐振势阱 (第 6.1 节): $\Delta F = 0$ 。 $W = -kv \int_0^\tau (x - \lambda) dt$ 是高斯随机过程 $x(t)$ 的线性组合, 因而本身服从正态分布; 附录 D 证明其方差

$$\sigma_W^2 = 2k_B T \langle W \rangle. \quad (8.2)$$

对正态分布 $\langle e^{-W/k_B T} \rangle = \exp[-\langle W \rangle/k_B T + \sigma_W^2/(2k_B^2 T^2)]$ (附录 D), 代入式 (8.2) 恰好等于 $1 = e^{-\Delta F/k_B T}$ 。式 (8.1) 成立的代价是: 平均功 $\langle W \rangle > 0$, 而指数平均却被少数 $W < 0$ 的轨迹拉回到 1。

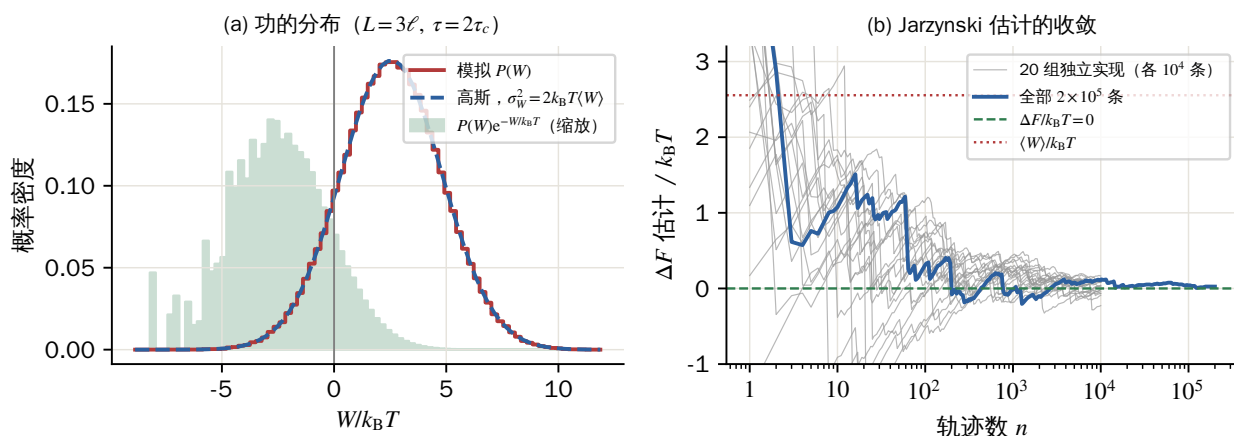


图 9 拖动势阱 ($L = 3\ell$, $\tau = 2\tau_c$) 的 20 万次模拟。(a) 功的分布与高斯分布 $\sigma_W^2 = 2k_B T \langle W \rangle$ 的比较；绿色阴影是 $P(W)e^{-W/k_B T}$ (缩放后)，它显示主导指数平均的是 $W < 0$ 的稀有轨迹。(b) 用前 n 条轨迹估计 $\Delta F = -k_B T \ln \overline{e^{-W/k_B T}}$ ：灰线为 20 组互相独立的实现 (各 10^4 条)，粗线为全部 20 万条。各组都要上千条轨迹才稳定在真值 0 附近， $n = 10^4$ 时 20 组估计的离散度约 $0.09k_B T$ ；而单纯的平均功 $\langle W \rangle \approx 2.55k_B T$ 远离 ΔF 。

交互演示：拖动光阱的功的统计。调节拖动距离 L 与时长 τ ，累积模拟轨迹，显示功的直方图、 $\langle W \rangle$ 、 $\sigma_W^2 / (2k_B T \langle W \rangle)$ 与 Jarzynski 估计 $-k_B T \ln \overline{e^{-W/k_B T}}$ (应趋于 0)。

网页版中此处为可调参数的交互动画 (演示编号 infothermo-drag)。

实验验证 Liphardt 等用光镊拉伸单个 RNA 分子 (四膜虫 I 类内含子的 P5abc 结构域)：两端通过 RNA-DNA 杂交“手柄”连在两颗聚苯乙烯小球上，一颗在光阱中，另一颗吸在微吸管 (micropipette) 的管口上 [42]。他们以不同速率拉开 RNA 的折叠结构，快拉时过程明显不可逆，但用式 (8.1) 处理功的分布，仍在约 $k_B T/2$ 的精度内得到了与可逆拉伸一致的自由能差。这为从非平衡测量中提取平衡信息开辟了道路。

9 决赛风格例题

例题 1：有测量误差的 Szilard 引擎与信息-能量转换效率

科研背景：Toyabe 等在 2010 年用反馈控制让一个旋转布朗运动的胶体二聚体沿“螺旋楼梯”状的势“向上爬”，首次在实验上把信息转化为自由能 [8]。真实的测量总有误差，本题研究误差的影响。

单分子 Szilard 引擎 (温度 T ，体积 V) 中，隔板插在正中。妖的测量有误：无论分子实际在哪一侧，妖都以概率 ε ($0 < \varepsilon < 1/2$) 报告错误的一侧。

1. 妖报告“左” (记为 $M = L$)。求此时分子实际在左侧的条件概率 $P(X = L | M = L)$ 。
2. 得到 $M = L$ 后，妖把隔板准静态地移到使左室体积为 qV 的位置 ($0 < q < 1$)，然后抽出隔板。分别求分子实际在左侧、实际在右侧时，分子对外做的功；并求给定 $M = L$ 时的平均提取功 $w(q)$ 。
3. 求使 $w(q)$ 最大的 q^* 和最大平均功 W^* 。若妖不顾测量误差，仍把隔板推到端壁 ($q \rightarrow 1$)，

会怎样?

4. 定义互信息 $I = H(X) - H(X | M)$, 其中 $H(X)$ 是测量前 X 的香农熵 (nat), $H(X | M) = \sum_m P(M = m) H(X | M = m)$ 是得知测量结果后 X 的平均剩余不确定度。求 I , 并与 W^* 比较。
5. 为了重复工作, 妖每次循环都要擦除存储器。证明: 计入擦除代价后, 完整循环的净提取功不为正。
6. Toyabe 等的一组数据: 测量获得的平均互信息 $I = 0.22 \text{ nat}$, 反馈使粒子平均获得的自由能减去外界做的功为 $\langle \Delta F - W \rangle = 0.062 k_B T$ 。求信息到能量的转换效率 $\langle \Delta F - W \rangle / (k_B T I)$ 。

解答

(1) 贝叶斯公式。先验 $P(X = L) = P(X = R) = 1/2$ 。

$$P(X = L | M = L) = \frac{P(M = L | X = L)P(X = L)}{P(M = L)} = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \frac{1}{2}}{(1 - \varepsilon) \frac{1}{2} + \varepsilon \cdot \frac{1}{2}} = 1 - \varepsilon.$$

(2) 分情形计算。分子在左时, 只有左室的分子推隔板, 左室从 $V/2$ 准静态变到 qV , 由式 (3.16), $W_{\text{ext}}^{(L)} = k_B T \ln(2q)$ ($q > 1/2$ 时为正)。分子在右时, 右室从 $V/2$ 变到 $(1 - q)V$, $W_{\text{ext}}^{(R)} = k_B T \ln[2(1 - q)]$ ($q > 1/2$ 时为负, 即外界压缩分子做功)。用 (1) 的条件概率加权:

$$w(q) = k_B T [(1 - \varepsilon) \ln(2q) + \varepsilon \ln(2(1 - q))].$$

(3) 最优化。

$$\frac{1}{k_B T} \frac{dw}{dq} = \frac{1 - \varepsilon}{q} - \frac{\varepsilon}{1 - q} = 0 \implies q^* = 1 - \varepsilon,$$

二阶导数 $-(1 - \varepsilon)/q^2 - \varepsilon/(1 - q)^2 < 0$, 确为极大。代回:

$$W^* = k_B T [\ln 2 + (1 - \varepsilon) \ln(1 - \varepsilon) + \varepsilon \ln \varepsilon] = k_B T [\ln 2 - H_{\text{nat}}(\varepsilon)].$$

由对称性, $M = R$ 时结果相同, 所以 W^* 也是每循环的平均最大功。 $\varepsilon \rightarrow 0$ 回到 $k_B T \ln 2$; $\varepsilon \rightarrow 1/2$ 时测量毫无用处, $W^* \rightarrow 0$ 。最优操作的含义是: 把隔板移到“左室体积分数等于分子在左的后验概率”处。

若 $q \rightarrow 1$, $\ln[2(1 - q)] \rightarrow -\infty$: 一旦测量出错 (概率 ε), 外界要把分子压缩到零体积, 需要无限大的功, 平均功趋于 $-\infty$ 。不考虑测量误差的“贪心”操作是灾难性的。例如 $\varepsilon = 0.1$ 时, $W^* = 0.368 k_B T$ (只有 $k_B T \ln 2$ 的 53%), 而 $q = 0.75$ 时 $w = 0.296 k_B T$ 。

(4) 互信息。 $H(X) = \ln 2$ 。给定任一测量结果, X 的条件分布是 $(1 - \varepsilon, \varepsilon)$, $H(X | M = m) = H_{\text{nat}}(\varepsilon)$, 所以

$$I = \ln 2 - H_{\text{nat}}(\varepsilon), \quad W^* = k_B T I.$$

最优反馈恰好达到式 (4.3) 的上限 ($\Delta F = 0$): 可提取的功由测量获得的互信息决定, 而不是由测量结果本身的熵决定。

(5) 闭合循环。存储器的记录 L、R 各以 $1/2$ 的概率出现 ($P(M = L) = 1/2$), 与下一轮无关。由 Landauer 原理, 擦除它至少要做功 $k_B T \ln 2$ 。净提取功

$$W^* - k_B T \ln 2 = -k_B T H_{\text{nat}}(\varepsilon) \leq 0,$$

这里的 $-k_B T H_{\text{nat}}(\varepsilon) < 0$ 只是一种**特定实现**的结果：它假设测量本身零代价，而擦除要对整个记录（熵 $\ln 2$ ）付代价。这个结论不能推广成“测量误差必然带来额外耗散”。Sagawa 与 Ueda 证明，测量与擦除两步合起来的最小代价是 $k_B T I$ ，而不是 $k_B T H(M)$ [43]。例如可以先做一次无误差的复制（原则上零代价），再让记录以概率 ε 准静态地“弛豫”到错误的值，这一步本身能从热库提取 $k_B T H_{\text{nat}}(\varepsilon)$ 。所以一般地

$$W_{\text{净}} = W^* - W_{\text{测量}} - W_{\text{擦除}} \leq k_B T I - k_B T I = 0,$$

最优实现可以取等号。无论怎样实现，净功都不为正，第二定律成立。

(6) 效率 = $0.062/0.22 \approx 0.28$ ，即 28%，与原文一致 [8]。

评分要点：贝叶斯后验；两种情形的等温功（含负号）；极值条件与 $q^* = 1 - \varepsilon$ ； $W^* = k_B T [\ln 2 - H(\varepsilon)]$ 与互信息的对应；擦除代价使净功 ≤ 0 （并指出“严格为负”依赖于具体实现）。

例题 2：有限时间内最省功地搬运一个粒子

科研背景：把比特从一个存储单元搬到另一个、把被光镊捕获的细胞器移到指定位置，都要在有限时间内移动一个处于热涨落中的粒子。Schmiedl 与 Seifert 在 2007 年求出了这类问题的最优协议 [44]，结果出人意料。

刚度为 k 的光阱捕获一个阻力系数为 γ 的微球，温度 T ， $\tau_c = \gamma/k$ 。 $t < 0$ 时阱心在 $\lambda = 0$ ，微球已平衡。要求在时间 τ 内把阱心移到 $\lambda = L$ （ $t > \tau$ 时阱心停在 L ）， $\lambda(t)$ 在 $0 < t < \tau$ 内的形式（包括在 $t = 0$ 和 $t = \tau$ 是否跳变）可以任意选择。

1. 记 $m(t) = \langle x(t) \rangle$ 。证明：对任意协议，外界做的平均功只依赖于 $m(t)$ ：

$$\langle W \rangle = \int_0^\tau \gamma \dot{m}^2 dt + \frac{1}{2} k (L - m(\tau))^2.$$

2. 固定 $m(\tau) = m_f$ ，证明 $\int_0^\tau \dot{m}^2 dt \geq m_f^2/\tau$ ，并指出取等条件。
3. 求最小平均功 W^* 与对应的最优协议 $\lambda^*(t)$ ，说明它在 $t = 0$ 与 $t = \tau$ 处的跳变。
4. 与匀速协议（式 (6.2)）比较：在 $\tau \ll \tau_c$ 与 $\tau \gg \tau_c$ 两个极限下二者各趋于什么？
5. 在 Bérut 实验的条件下（直径 $2 \mu\text{m}$ 的小球在 25°C 水中， $\gamma = 1.7 \times 10^{-8} \text{Ns/m}$ ， $T = 298 \text{K}$ ），要把一个比特的粒子搬运 $1 \mu\text{m}$ ，且耗散不超过 Landauer 极限的 10%，至少需要多长时间？

解答

(1) 对 $\gamma \dot{x} = -k(x - \lambda) + \xi$ 取平均，得 $\gamma \dot{m} = -k(m - \lambda)$ ，即

$$\lambda = m + \tau_c \dot{m}.$$

平均功分三部分。 $t = 0$ 处若阱心从 0 跳到 $\lambda(0^+)$ ，粒子不动，功 $\frac{1}{2} k (x - \lambda(0^+))^2 - \frac{1}{2} k x^2$ ，它是 x 的一次函数（ x^2 项抵消），平均值可用 $m(0) = 0$ 代入： $\frac{1}{2} k \lambda(0^+)^2$ 。 $0 < t < \tau$ 内

$dW = k(\lambda - x)d\lambda$, 也是 x 的一次函数, 平均为 $k(\lambda - m)\dot{\lambda} dt$ 。令 $u = \lambda - m = \tau_c \dot{m}$, $\dot{\lambda} = \dot{m} + \dot{u}$:

$$\int_0^\tau ku(\dot{m} + \dot{u}) dt = \int_0^\tau k\tau_c \dot{m}^2 dt + \frac{k}{2} [u^2]_{0^+}^{\tau^-}.$$

$t = \tau$ 处阱心从 $\lambda(\tau^-)$ 跳到 L , 平均功 $\frac{1}{2}k(m_f - L)^2 - \frac{1}{2}ku(\tau^-)^2$ 。三部分相加, $u(0^+) = \lambda(0^+)$ 的项与第一部分抵消, $u(\tau^-)$ 的项也抵消, 又 $k\tau_c = \gamma$, 得所证结果。物理意义: 第一项是平均运动克服黏滞阻力的耗散, 第二项是过程结束时粒子尚未到达阱心而储存的弹性势能 (随后将耗散掉)。

(2) 由柯西-施瓦茨不等式,

$$m_f^2 = \left(\int_0^\tau \dot{m} dt \right)^2 \leq \int_0^\tau 1^2 dt \int_0^\tau \dot{m}^2 dt = \tau \int_0^\tau \dot{m}^2 dt,$$

当且仅当 $\dot{m}$ 为常数 (粒子平均**匀速**运动) 时取等。

(3) 于是 $\langle W \rangle \geq \gamma m_f^2 / \tau + \frac{1}{2}k(L - m_f)^2 \equiv g(m_f)$ 。令 $g'(m_f) = 2\gamma m_f / \tau - k(L - m_f) = 0$:

$$m_f = \frac{L\tau}{\tau + 2\tau_c}, \quad W^* = g(m_f) = \frac{\gamma L^2}{\tau + 2\tau_c}.$$

(代回化简: $g = \frac{L^2}{(\tau + 2\tau_c)^2} [\gamma\tau + \frac{1}{2}k \cdot 4\tau_c^2] = \frac{\gamma L^2(\tau + 2\tau_c)}{(\tau + 2\tau_c)^2}$ 。) 最优协议由 $\lambda = m + \tau_c \dot{m}$ 、 $m = m_f t / \tau$ 给出:

$$\lambda^*(t) = \frac{L(t + \tau_c)}{\tau + 2\tau_c}, \quad 0 < t < \tau.$$

$t = 0^+$ 时 $\lambda^* = L\tau_c / (\tau + 2\tau_c) \neq 0$: 开始时阱心要**突然跳**一段, 立刻给粒子一个推力, 使它从一开始就以最终的速度运动; $t = \tau^-$ 时 $\lambda^* = L(\tau + \tau_c) / (\tau + 2\tau_c) < L$, 结束时阱心再跳一段到 L 。两次跳变大小相同, 都是 $L\tau_c / (\tau + 2\tau_c)$ 。图 3(b) 的方点是按此协议的模拟结果, 与 W^* 一致。

(4) $\tau \ll \tau_c$: $W^* \rightarrow \gamma L^2 / (2\tau_c) = \frac{1}{2}kL^2$, 与匀速协议的极限相同 (都等于瞬间移阱)。 $\tau \gg \tau_c$: $W^* \approx \gamma L^2 / \tau - 2\gamma L^2 \tau_c / \tau^2$, 匀速协议 $\approx \gamma L^2 / \tau - \gamma L^2 \tau_c / \tau^2$, 主项都是 $\gamma L^2 / \tau$ ($B = \gamma L^2$)。两者之比在中间区域最大, 数值计算给出最大约 1.14 ($\tau \approx 2.7\tau_c$ 处): 最优协议最多省 12% 的功, 但它给出了一个原则——**最省功的方式是让系统匀速地偏离平衡, 必要时在端点跳变**。

(5) $\tau \gg \tau_c$ 时 $W^* \approx \gamma L^2 / \tau$ 。要求 $\gamma L^2 / \tau \leq 0.1 k_B T \ln 2$:

$$\tau \geq \frac{\gamma L^2}{0.1 k_B T \ln 2} = \frac{1.7 \times 10^{-8} \times (10^{-6})^2}{0.1 \times 2.85 \times 10^{-21}} \text{ s} \approx 60 \text{ s}.$$

即使是“最优”的搬运, 也要一分钟以上。这说明在微米尺度上接近 Landauer 极限需要很长的操作时间, 也解释了 Bérut 实验中 τ 取几十秒的原因。

评分要点: 平均方程 $\lambda = m + \tau_c \dot{m}$; 功对 x 线性因而只依赖 m ; 端点跳变的功的正确处理; 柯西-施瓦茨; $W^* = \gamma L^2 / (\tau + 2\tau_c)$ 及两次跳变; 数值约 60 s。

例题 3: 闪烁棘轮能拉动多大的负载? ——与驱动蛋白比较

科研背景: 分子马达能否看作“化学反应开关势能的布朗棘轮”? 这个问题曾引起热烈讨论 [33, 35]。判断的关键是力与效率: 真实的驱动蛋白能顶着约 7 pN 的负载前进, 接近失速时效率约 56% (式 (7.6))。本题计算一台理想的闪烁棘轮在负载下的表现, 再与之对照。

模型同第 7.3 节：粒子（阻力系数 γ , $D = k_B T / \gamma$ ）在周期 d 、不对称参数 a ($0 < a < 1/2$)、峰高 V_0 的锯齿势中，势周期性地开启 t_{on} 、关闭 t_{off} 。现在粒子还始终受到一个指向 $-x$ 的恒定负载力 F_L （例如马达拖着的货物）。设 $V_0 \gg k_B T$, $F_L d < V_0 / (1 - a)$ （开启时缓坡一侧仍向前倾，阱不会被负载“拉平”）， t_{on} 足够长，使粒子每次都回落到阱底。取 $f \equiv F_L d / k_B T$ 为无量纲负载。

1. 写出关闭阶段结束时粒子位置的分布，求一个循环中前进一格与后退一格的概率 $P_{\pm}(F_L)$ （只计相邻格子）。
2. 求平均速度 $\bar{v}(F_L)$ ，并证明失速力（ $\bar{v} = 0$ 的负载）为

$$F_s = \frac{(1 - 2a)\gamma d}{2t_{\text{off}}} = \frac{(1 - 2a)}{2} \frac{d}{Dt_{\text{off}}} k_B T.$$

再说明：在本题的点源模型内，若把跨越多个周期的事件也计入，这个结果仍严格成立。为什么 F_s 随 t_{off} 减小而增大？代价是什么？

3. 能量输入。(a) 证明开启期间粒子在阱内处于平衡分布时，锯齿势能的平均值 $\langle U \rangle \approx k_B T$ （忽略负载），所以每次关闭势外界做功 $W_{\text{off}} \approx -k_B T$ 。(b) 若关闭期间扩散的均方根距离 $\sigma = \sqrt{2Dt_{\text{off}}} \ll ad$ ，求每次开启势外界做的平均功 W_{on} 。
4. 取 $a = 0.2$, $V_0 = 20k_B T$, $t_{\text{on}} = 0.2 d^2 / D$, $t_{\text{off}} = 0.03 d^2 / D$ 。(a) 检验 t_{on} 是否足够长。(b) 求 $\bar{v}(0)$ 与 F_s 。(c) 此时 $\sigma > ad$, (3)(b) 的近似不再适用；数值积分给出 $W_{\text{on}} = 8.6k_B T$ 。把 $\bar{v}(F_L)$ 近似为线性，估算最大输出功率与最高效率 $\eta = F_L \bar{v}(t_{\text{on}} + t_{\text{off}}) / (W_{\text{on}} + W_{\text{off}})$ 。
5. 设驱动蛋白是这样一台闪烁棘轮： $d = 8 \text{ nm}$ ，每水解一个 ATP ($\Delta G \approx 100 \text{ pN nm}$) 开关一次势， V_0 不能超过 ΔG 。(a) 要使失速力达到实测的 7 pN , Dt_{off}/d^2 至多多大？此时负载是否已接近“拉平”阱的极限？(b) 取 (5)(a) 的参数 ($a = 0.2$, $Dt_{\text{off}}/d^2 = 0.022$, $V_0 \approx 24k_B T$)，按 (4)(c) 的方法估计每个循环（每个 ATP）最多输出多少功？与真实驱动蛋白 ($7 \text{ pN} \times 8 \text{ nm}$) 相比说明什么？

解答

(1) 漂移+扩散。 关闭期间粒子做有恒定外力的布朗运动。对式 (3.18) 取平均，平均位置以速度 $-F_L/\gamma$ 漂移；涨落部分与无力时相同（力是常数，不影响 $x - \langle x \rangle$ 的方程）。所以从阱底 $x = 0$ 出发， t_{off} 后

$$x \sim \mathcal{N}(-\delta, \sigma^2), \quad \delta = \frac{F_L t_{\text{off}}}{\gamma} = f \frac{Dt_{\text{off}}}{d^2} d, \quad \sigma^2 = 2Dt_{\text{off}}.$$

其中 $\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ 表示均值为 μ 、方差为 σ^2 的正态分布。越过近峰 $x = ad$ 需要相对平均值走 $ad + \delta$ ，越过远峰 $x = -(1 - a)d$ 只需走 $(1 - a)d - \delta$ ：

$$P_+ = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{ad + \delta}{\sqrt{4Dt_{\text{off}}}}, \quad P_- = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{(1 - a)d - \delta}{\sqrt{4Dt_{\text{off}}}}.$$

(2) 失速力（点源模型内）。 $\bar{v} = (P_+ - P_-)d / (t_{\text{on}} + t_{\text{off}})$ 。erfc 单调递减，所以 $P_+ = P_-$ 当且仅当两个宗量相等： $ad + \delta = (1 - a)d - \delta$ ，即 $\delta = (1 - 2a)d/2$ 。代入 $\delta = F_L t_{\text{off}}/\gamma$ 即得 F_s 。

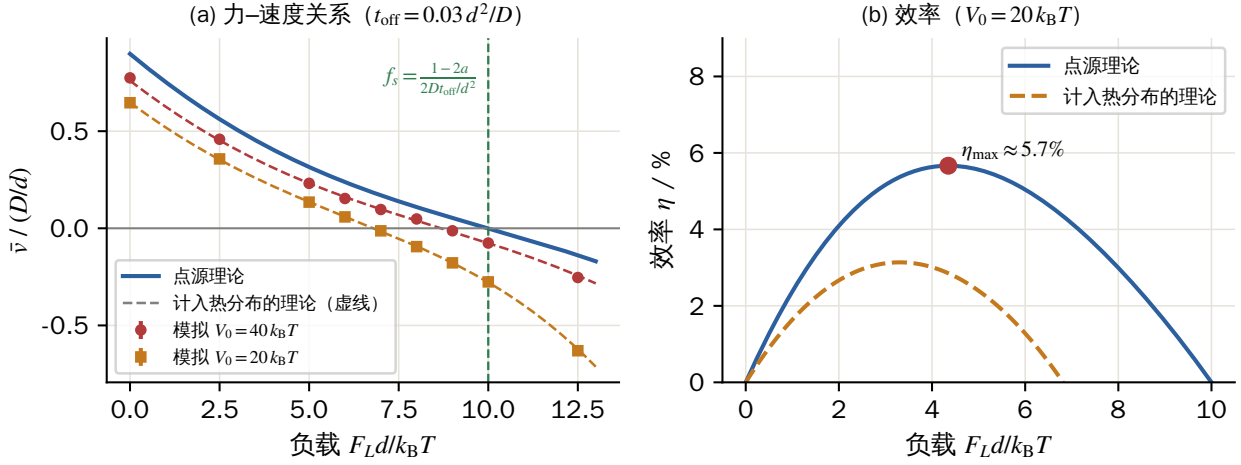


图 10 例题 3: 带负载的闪烁棘轮 ($a = 0.2$, $t_{\text{on}} = 0.2 d^2/D$, $t_{\text{off}} = 0.03 d^2/D$)。 (a) 平均速度与负载的关系: 实线为点源理论, 点为朗之万模拟 (每点 2000 个粒子; 先跑 2 个循环达到稳态, 再在相同相位 (关闭段结束) 起止统计 20 个循环; 步长 $5 \times 10^{-6} d^2/D$), 虚线为计入热分布的理论 (阱内玻尔兹曼初态 + 回落分裂概率)。 (b) 效率 η 与负载的关系 ($V_0 = 20 k_B T$)。

计入所有周期: 落入第 n 个阱的条件是 $x \in ((n-1+a)d, (n+a)d)$ 。 $\delta = (1-2a)d/2$ 时分布的中心 $-\delta = (a - \frac{1}{2})d$ 恰好位于区间 $((a-1)d, ad)$ 的中点, 于是这些区间关于中心两两对称 (第 n 格与第 $-n$ 格), 正态分布又关于中心对称, 所以 $P_n = P_{-n}$, $\bar{v} = 0$ 严格成立。

$F_s \propto 1/t_{\text{off}}$: 负载在关闭期间造成的后退距离 $\delta \propto F_L t_{\text{off}}$, t_{off} 越短, 同样的负载推回得越少。代价是扩散距离 $\sigma \propto \sqrt{t_{\text{off}}}$ 也变小, P_+ 指数地减小, 空载速度很低 (第 7.3 节)。

(3)(a) 关闭势的功。 开启期间阱底两侧各是一段线性势, 玻尔兹曼分布在两侧都是指数分布: 例如右侧 $p \propto e^{-U/k_B T}$, $U = V_0 x/(ad)$, 于是

$$\langle U \rangle_{\text{右}} = \frac{\int_0^\infty U e^{-U/k_B T} dU}{\int_0^\infty e^{-U/k_B T} dU} = k_B T,$$

左侧同理 ($V_0 \gg k_B T$ 时积分上限可推到无穷)。所以 $\langle U \rangle \approx k_B T$, 与斜率无关。关闭势的瞬间粒子不动, 势能从 U 变为 0, 外界做功 $W_{\text{off}} = -\langle U \rangle \approx -k_B T$, 并不是零。

(3)(b) 开启势的功。 $\sigma \ll ad$ 时几乎所有粒子都在阱底附近的两段斜坡上, 开启势外界做功 $U(x)$: $x > 0$ 一侧 $U = V_0 x/(ad)$, $x < 0$ 一侧 $U = V_0 |x|/[(1-a)d]$ 。半高斯的平均 $\int_0^\infty x p(x) dx = \sigma/\sqrt{2\pi}$ (忽略 δ), 所以

$$W_{\text{on}} \approx \frac{V_0}{d} \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{1-a} \right).$$

(4)(a) 缓坡上的力为 $V_0/[(1-a)d] = 25 k_B T/d$, 滑行速度 $25D/d$, 滑过 $(1-a)d$ 用时 $0.032 d^2/D \ll t_{\text{on}} = 0.2 d^2/D$, 足够长。

(4)(b) $\sqrt{4Dt_{\text{off}}} = 0.346d$. $P_+(0) = \frac{1}{2} \text{erfc}(0.2/0.346) = 0.207$, $P_-(0) = \frac{1}{2} \text{erfc}(0.8/0.346) = 5 \times 10^{-4}$,

$$\bar{v}(0) = \frac{0.207 d}{0.23 d^2/D} = 0.90 D/d, \quad F_s = \frac{0.6}{2 \times 0.03} \frac{k_B T}{d} = 10 \frac{k_B T}{d}.$$

(4)(c) 线性近似 $\bar{v} \approx \bar{v}(0)(1 - F_L/F_s)$, 输出功率 $F_L \bar{v}$ 在 $F_L = F_s/2$ 处最大, 为 $\bar{v}(0)F_s/4$ 。每循环输出 $\bar{v}(0)F_s(t_{\text{on}} + t_{\text{off}})/4 = 0.90 \times 10 \times 0.23/4 \approx 0.52 k_B T$ 。输入 $W_{\text{on}} + W_{\text{off}} \approx 8.6 - 1.0 = 7.6 k_B T$,

所以

$$\eta_{\max} \approx \frac{0.52}{7.6} \approx 7\%.$$

(作为对照： $\sigma = 0.245d$ 时 (3)(b) 的近似给出 $12.2k_B T$ ，偏高，因为越过近峰的那部分粒子落在下降段上。线性近似下输入 $W_{\text{on}} + W_{\text{off}}$ 近似不随负载变化，所以最大功率点也就是最大效率点。不作线性近似、在点源理论内数值求解时，两者略有分离：输出功率的极大在 $f \approx 4.2$ ，效率 $\eta(F_L)$ 的极大在 $f \approx 4.3$ ， $\eta_{\max} = 5.7\%$ ，两处每循环输出都约为 $0.37k_B T$ 。改用计入热分布的理论， $\eta_{\max}$ 只有 3.1% (图 10(b))。图 10(a) 中朗之万模拟给出的失速力也低于点源值 $10k_B T/d$ ： $V_0 = 40k_B T$ 时为 8.8 ± 0.1 ， $V_0 = 20k_B T$ 时为 6.81 ± 0.07 ，与计入热分布的理论 (8.69, 6.81) 在 1.3% 以内一致。)

(5)(a) $k_B T = 4.12 \text{ pN}\cdot\text{nm}$ ， $f = 7 \times 8/4.12 = 13.6$ 。由 (2)， $Dt_{\text{off}}/d^2 \leq 0.6/(2 \times 13.6) = 0.022$ 。 $V_0 \leq \Delta G \approx 24k_B T$ 时，“拉平”阱的极限是 $f < V_0/(1-a) \approx 30$ ，13.6 已是它的一半左右，(2) 中“负载只在关闭期间起作用”的近似明显受到挑战；再计入 (4)(c) 所说的热分布效应，实际失速力还要更低。

(5)(b) 取 (5)(a) 的参数 $a = 0.2$ 、 $Dt_{\text{off}}/d^2 = 0.022$ ，此时点源失速力 $f_s = 0.6/0.044 = 13.6$ 。 $P_+(0) = \frac{1}{2} \text{erfc}(0.2/\sqrt{0.088}) = 0.170$ ， $P_-(0) \approx 7 \times 10^{-5}$ 。按 (4)(c) 的线性近似，每循环最大输出为 $0.170 \times 13.6/4 \approx 0.58k_B T \approx 2.4 \text{ pN}\cdot\text{nm}$ 。在点源理论内数值求极大只有 $0.35k_B T \approx 1.4 \text{ pN}\cdot\text{nm}$ (线性近似偏高，与 (4) 相同)。再计入热分布，同样参数下每循环最大输出降到 $0.21k_B T$ ，而且失速力只有 $9.7k_B T/d \approx 5.0 \text{ pN}$ ，达不到 7 pN 。若在 $a = 0.1-0.4$ 、 t_{off} 上寻优，并要求计入热分布的失速力 $\geq 7 \text{ pN}$ ，每循环输出至多 $0.41k_B T \approx 1.7 \text{ pN}\cdot\text{nm}$ (在 $a = 0.1$ 、 $Dt_{\text{off}}/d^2 \approx 0.017$ 处；scripts/ex3_kinesin.py)。即使把 a 推到 0.05 (陡坡只有 0.4 nm ，已不像分子尺度的势)，也只有约 $2.5 \text{ pN}\cdot\text{nm}$ 。所以每个循环 (一个 ATP) 至多输出约 $2 \text{ pN}\cdot\text{nm}$ ，只占 ΔG 的约 1-2%；输入势能的 $W_{\text{on}} + W_{\text{off}}$ 本身也只有几个 $k_B T$ ，其余的化学自由能在开关势的步骤中就以热的形式耗散了。真实的驱动蛋白每个 ATP 做功约 $56 \text{ pN}\cdot\text{nm}$ ，效率约 56%，比“盲目开关”的闪烁棘轮高出一个数量级以上。由此可见，驱动蛋白不是一台只靠开关势、松散耦合的棘轮。它的化学循环与机械步紧密耦合 (每 8 nm 恰好一个 ATP[15])：ATP 的结合与水解在“恰当的时刻”改变势，相当于一个只在有利时才行动的 Maxwell 妖，热涨落只负责最后一段搬运。

评分要点：有力时的漂移+扩散分布； $P_{\pm}$ 宗量相等给出 F_s ；多周期情形的对称性论证； $\langle U \rangle = k_B T$ 与 $W_{\text{off}} \approx -k_B T$ ；半高斯平均； t_{on} 检验；线性近似下的最大功率在 $F_s/2$ (并区分最大功率点与最大效率点)；(5)(b) 用 (5)(a) 的参数而不是 (4) 的参数；与驱动蛋白比较时同时用力与每 ATP 的功两个指标。

10 实验与数据处理：光镊的标定与擦除能量学

单粒子能量学实验的第一步永远是**标定**：只有知道了势阱刚度、阻力系数和位移的刻度，才能把记录到的轨迹换算成功和热。本节先补充功率谱的知识，然后给出一道笔试型实验题。

10.1 前置：功率谱

定义：功率谱密度

对一段时长 T_r 、采样间隔 Δt 的记录 $x_n = x(n\Delta t)$ ($n = 0, \dots, N-1$, $N\Delta t = T_r$), 定义频率 $f_j = j/T_r$ 处的傅里叶系数与**单边功率谱**的估计 (周期图)

$$\tilde{X}(f_j) = \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} x_n e^{-i2\pi f_j n \Delta t}, \quad S_x(f_j) = \frac{2}{T_r} |\tilde{X}(f_j)|^2, \quad 0 < f_j < \frac{1}{2\Delta t}. \quad (10.1)$$

它的意义是: $S_x(f) \delta f$ 是频率在 $(f, f + \delta f)$ 内的那部分运动对 $\langle x^2 \rangle$ 的贡献, 即

$$\int_0^\infty S_x(f) df = \langle x^2 \rangle \quad (10.2)$$

(帕塞瓦尔定理, 附录 C)。单位是 m^2/Hz 。

周期图的统计误差 对稳态的高斯过程, $\tilde{X}(f_j)$ 的实部与虚部是两个独立、同方差的正态量, $|\tilde{X}|^2$ 是两者平方之和, 服从指数分布, 其标准差等于平均值: 单个周期图点的相对误差是 100%! 实用中把 M 段记录的周期图平均, 再把相邻 n_f 个频率点平均, 相对误差降为 $1/\sqrt{Mn_f}$ 。

推导：光阱中微球的功率谱：洛伦兹型

随机力的谱。按第 3.7 节的离散描述, 一步内的冲量 Π_n 相互独立、方差 $\Gamma \Delta t = 2\gamma k_B T \Delta t$ 。随机力的傅里叶系数 $\tilde{\Xi}(f) = \sum_n \Pi_n e^{-i2\pi f n \Delta t}$, 各项相互独立, 平方的平均等于方差之和:

$$\left\langle |\tilde{\Xi}(f)|^2 \right\rangle = N \cdot 2\gamma k_B T \Delta t = 2\gamma k_B T T_r \implies S_\xi = \frac{2}{T_r} \left\langle |\tilde{\Xi}|^2 \right\rangle = 4\gamma k_B T.$$

与频率无关, 所以称为**白噪声**。

运动方程的傅里叶变换。对 $\gamma \dot{x} + kx = \xi$ 作傅里叶变换, $\dot{x}$ 变成 $i2\pi f \tilde{X}$ ($T_r \gg \tau_c$ 时记录两端的边界项可略):

$$(k + i2\pi\gamma f) \tilde{X} = \tilde{\Xi} \implies S_x(f) = \frac{S_\xi}{|k + i2\pi\gamma f|^2} = \frac{4\gamma k_B T}{k^2 + 4\pi^2\gamma^2 f^2}.$$

整理。分子分母同除以 $4\pi^2\gamma^2$, 并令 $f_c = k/(2\pi\gamma)$, 用 $D = k_B T/\gamma$:

$$S_x(f) = \frac{D}{\pi^2 (f_c^2 + f^2)}, \quad f_c = \frac{k}{2\pi\gamma} = \frac{1}{2\pi\tau_c}. \quad (10.3)$$

检验：帕塞瓦尔与极限

$\int_0^\infty \frac{D df}{\pi^2 (f_c^2 + f^2)} = \frac{D}{\pi^2 f_c} \cdot \frac{\pi}{2} = \frac{D}{2\pi f_c} = \frac{k_B T/\gamma}{k/\gamma} = \frac{k_B T}{k}$, 与能量均分 (3.10) 一致。 $f \ll f_c$: 谱为常数 $D/(\pi^2 f_c^2)$, 慢运动被势阱“压住”; $f \gg f_c$: $S_x \approx D/(\pi^2 f^2)$, 与自由扩散相同——短时间内粒子感觉不到势阱。拐角频率 f_c 只由 k/γ 决定, 与位移的标定无关。

线性化 式 (10.3) 取倒数:

$$\frac{1}{S_x} = \frac{\pi^2}{D} f^2 + \frac{\pi^2 f_c^2}{D}, \quad (10.4)$$

$1/S_x$ 对 f^2 是直线：斜率 $b = \pi^2/D$ ，截距 $a = \pi^2 f_c^2/D$ ，所以 $f_c^2 = a/b$ ， $D = \pi^2/b$ 。（实际研究中常直接对式 (10.3) 作非线性拟合，并考虑采样混叠（以频率 f_s 采样时，高于 $f_s/2$ 的频率成分会“折叠”到低频，使测得的高频谱偏高）、探测器低通滤波等修正 [45]；本题的线性化足以说明原理。）

10.2 实验题

本题的四张数据表放在题干之后（表 2-5）。

例题：实验题：光镊标定与比特擦除的能量学（模拟数据）

说明：本题数据由第 3.7 节的朗之万模型加统计涨落生成，是模拟数据（生成代码 `scripts/sim_trap.py`、`scripts/sim_erasure.py`）。随机种子事先固定（光阱数据为 43），未按结果筛选，所以数据中的统计涨落是“典型”而非“挑过”的。

装置。直径 $(1.00 \pm 0.02) \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯小球被光镊捕获在 $T = 298.15 \text{ K}$ 的水中（ $\eta = 0.890 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，相对不确定度 1%）。小球的位移由四象限光电探测器（把小球散射光斑的移动转换为电压信号的器件）测量，电压按厂家给出的转换系数换算成位移（nm），记录值 $x_{\text{rec}} = \beta x$ ，刻度因子 β 名义上为 1，但未经验证。以 $f_s = 20 \text{ kHz}$ 采样，共记录 40 段热涨落，每段 $T_r = 2.00 \text{ s}$ 。之后用压电台（由压电陶瓷驱动、可作纳米级精确平移的样品台；本测量最大行程 $100 \mu\text{m}$ ，需用大行程型号）让样品池以速度 $\pm v$ 匀速平移（光阱不动），每个速度各记录 4.00 s ，丢弃速度反向后的前 20 ms ，求两段平均位置之差的一半 Δx_{rec} （这样可以消去探测器的零点偏移）。 $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。

- 能量均分法。**由表 2 求光阱刚度 k_{eq} 及其统计不确定度（暂取 $\beta = 1$ ）。
- 功率谱法。**说明为什么表 3 中每个 S_x 的相对标准误差约为 3.5%。按式 (10.4) 作线性化，用加权最小二乘拟合求 f_c 与 D ，进而求 $k_{\text{PSD}} = 2\pi\gamma f_c$ 。给出不确定度（区分统计误差与来自 γ 的系统误差）。
- 比较与诊断。**两种方法得到的 k 是否一致？两种方法各依赖哪些标定量（ β 、 γ ）？有人建议“再比较 D 的拟合值与 $k_B T/\gamma$ ”作为第三个检验，它能提供新信息吗？只用 (1)(2) 的数据，能否判断差异来自 β 还是来自 γ ？若不能，需要什么先验？列举至少两种可能的物理原因。
- 与 γ 无关的标定。**(a) 证明样品池以速度 v 平移时，记录到的平均位移为 $\Delta x_{\text{rec}} = \beta v/(2\pi f_c)$ ，与 γ 、 k 无关。(b) 由表 4 与 (2) 的 f_c 求 β ；再由 (1)(2) 求出与 γ 的先验无关的 k 与 γ ，并与斯托克斯值比较，回答 (3) 的问题。(c) 若怀疑激光局部加热了水，还可以做什么实验加以区分？(d) 用 τ_c 估计表 2 中各段方差应有的相对离散度，与数据比较。
- 擦除能量学。**换用半径 $1.00 \mu\text{m}$ 的小球和双势阱（两阱半间距 $x_0 = 0.45 \mu\text{m}$ ），按第 6.3 节的四段协议擦除比特。每个 τ 重复 600 次，由轨迹算出平均功（表 5）。拟合 $\langle W \rangle = a + B/\tau$ ，外推 $\tau \rightarrow \infty$ ，与 Landauer 极限比较；把 B 换算成以 $k_B T t_0$ 为单位。
- 讨论。**列出影响 (5) 结论的主要系统误差，并提出改进方案。

表 2 各段记录的位置方差 $\overline{x_{\text{rec}}^2}$ (单位 nm^2 , 已减去本段均值; 模拟数据)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
901.6	925.2	801.8	905.7	889.4	956.3	919.7	909.6	926.0	874.5
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
871.3	877.9	946.8	890.4	891.2	874.3	914.1	917.1	872.0	872.2
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
875.7	876.4	909.7	894.6	1008.8	899.6	952.8	868.8	924.8	952.4
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
888.7	917.5	947.6	952.8	886.2	910.1	935.3	908.8	938.0	896.6

表 3 功率谱: 40 段周期图的平均, 再在以 f 为中心、宽 10 Hz 的频带内平均 (每个值平均了 800 个周期图点; 模拟数据)

f/Hz	10	20	30	50	70	90	110
$S_x/(\text{nm}^2/\text{Hz})$	5.966	5.676	5.463	4.912	3.912	3.247	2.572
f/Hz	140	180	230	300	400	500	
$S_x/(\text{nm}^2/\text{Hz})$	1.852	1.369	0.875	0.517	0.321	0.210	

表 4 压电台匀速平移标定: 样品池速度 v 与记录到的平均位移 Δx_{rec} (模拟数据)

$v/(\mu\text{m/s})$	5	10	15	20	25
$\Delta x_{\text{rec}}/\text{nm}$	7.61	17.48	25.98	34.56	44.49

表 5 不同擦除时长 τ 下的平均功 (每点 600 次; $\sigma_{\langle W \rangle}$ 为平均值的标准误差; 模拟数据)

τ/s	$\langle W \rangle/k_{\text{B}}T$	$\sigma_{\langle W \rangle}/k_{\text{B}}T$	成功率/%
4	1.689	0.060	99.8
6	1.369	0.051	99.7
8	1.184	0.040	99.8
10	1.158	0.039	100.0
15	0.926	0.032	99.8
20	0.857	0.025	100.0
30	0.831	0.024	99.8
40	0.802	0.019	100.0
60	0.744	0.019	99.8
90	0.742	0.012	100.0

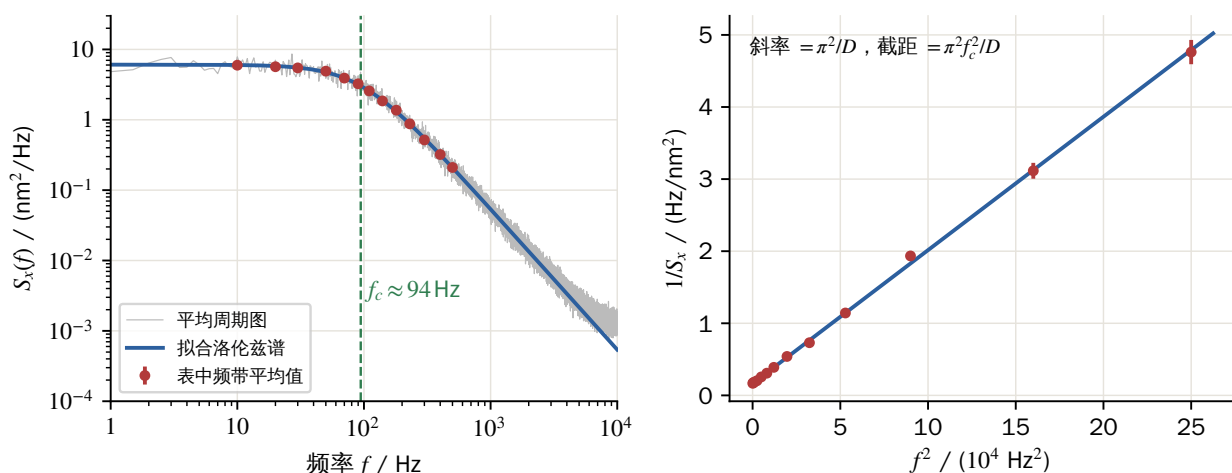


图 11 实验题 (2) 的数据处理。左：40 段周期图的平均（灰）、表 3 的频带平均值（红点）与拟合的洛伦兹谱；高频端灰线高于拟合曲线，是有限采样率造成的混叠。右： $1/S_x$ 对 f^2 的线性化与加权拟合。

解答

(1) 能量均分。40 个方差的平均值 $\overline{\sigma_{\text{rec}}^2} = 907.1 \text{ nm}^2$ ，样本标准差 $s = 35.3 \text{ nm}^2$ ，平均值的标准误差 $s/\sqrt{40} = 5.6 \text{ nm}^2$ (0.62%)。 $k_B T = 4.116 \times 10^{-21} \text{ J}$,

$$k_{\text{eq}} = \frac{k_B T}{\overline{\sigma_{\text{rec}}^2}} = \frac{4.116 \times 10^{-21}}{907.1 \times 10^{-18}} \text{ N/m} = (4.54 \pm 0.03) \text{ pN}/\mu\text{m}.$$

(2) 功率谱。每个值平均了 $40 \times 20 = 800$ 个独立周期图点（每段 2 s，频率分辨率 0.5 Hz，10 Hz 频带内 20 个点），相对误差 $1/\sqrt{800} = 3.5\%$ 。于是 $y_i = 1/S_i$ 的误差 $\sigma_i = 0.035 y_i$ （一阶误差传递 $\sigma_{1/S}/(1/S) = \sigma_S/S$ ，在 3.5% 时与精确值相差不到 0.2%），权重 $w_i = 1/\sigma_i^2$ 。以 $X_i = f_i^2$ 为自变量作加权直线拟合（公式见附录 G），得

$$b = (1.850 \pm 0.031) \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}, \quad a = (0.1646 \pm 0.0030) \text{ Hz}/\text{nm}^2,$$

$\chi^2 = 6.5$ （自由度 11），拟合良好（图 11）。由此

$$f_c = \sqrt{a/b} = (94.3 \pm 1.4) \text{ Hz}, \quad D = \pi^2/b = (0.533 \pm 0.009) \mu\text{m}^2/\text{s}.$$

f_c 的误差由 $f_c^2 = a/b$ 的误差传递得到，计入了 a 、 b 的协方差（附录 G）。斯托克斯阻力 $\gamma_S = 6\pi\eta r = 8.388 \times 10^{-9} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}$,

$$k_{\text{PSD}} = 2\pi\gamma_S f_c = 4.97 \text{ pN}/\mu\text{m},$$

统计误差 1.4% (± 0.07)，系统误差来自 $\gamma \propto \eta r$: $\sqrt{2\% + 1\%} = 2.2\%$ (± 0.11)。

(3) 比较与诊断。 $k_{\text{PSD}} - k_{\text{eq}} = 0.43 \pm 0.13 \text{ pN}/\mu\text{m}$ （三项误差平方和开方），差异约 3.2σ （用未取整的 $0.433/0.135$ ），是显著的。

- 能量均分法 $k = \beta^2 k_B T / \overline{\sigma_{\text{rec}}^2}$ 依赖位移刻度 β ，不需要 γ ；
- 功率谱法中 f_c 是频率，与 β 无关，但 $k = 2\pi\gamma f_c$ 依赖 γ 。

D_{fit} 不提供新信息。洛伦兹谱的面积是 $D/(2\pi f_c)$ ，由帕塞瓦尔定理 (10.2) 它就是方差，所以 $D_{\text{fit}} \approx 2\pi f_c \overline{\sigma_{\text{rec}}^2}$ ，进而

$$\frac{D_{\text{fit}}}{k_B T / \gamma_S} \approx \frac{2\pi \gamma_S f_c}{k_B T / \overline{\sigma_{\text{rec}}^2}} = \frac{k_{\text{PSD}}}{k_{\text{eq}}}.$$

数据给出 1.087 与 1.095。两者之差（洛伦兹谱面积与方差之比为 0.992）完全在统计误差内：面积的统计误差约 1.0%，方差约 0.6%，合成约 1.2%。所以这是同一个比值的两种写法，不提供新信息。

两个观测量不能分辨三个未知量。独立的观测量只有 $\overline{\sigma_{\text{rec}}^2} = \beta^2 k_B T / k$ 与 $f_c = k / (2\pi \gamma)$ ，未知量却有 β 、 k 、 γ 三个。按 $\beta = 1$ 算出的 $k_{\text{eq}} = k_B T / \overline{\sigma_{\text{rec}}^2} = k / \beta^2$ ，用斯托克斯值算出的 $k_{\text{PSD}} = 2\pi \gamma_S f_c = k \gamma_S / \gamma$ ，所以观测到的比值只确定一个组合：

$$\frac{k_{\text{PSD}}}{k_{\text{eq}}} = \beta^2 \frac{\gamma_S}{\gamma}.$$

只有假设“真实阻力就是斯托克斯值、准确到 2.2%”，才能把差异全部归于 β ： $\beta \approx \sqrt{1.095} = 1.046$ 。这是一个先验，数据本身无法检验它。至少有两种机制同样能解释 $\beta^2 \gamma_S / \gamma \approx 1.10$ ：

- **激光局部加热：**1064 nm 光镊焦点处升温几 K 很常见。25 °C 附近水的黏度每升高 1 K 约下降 2.3%，升温 4 K 就使 γ 降低约 9%， k_{PSD} 便偏高约 10%；
- **小球半径偏小：**厂家标称的 $(1.00 \pm 0.02) \mu\text{m}$ 未必可靠，半径小 9% 也有同样效果。

（近壁效应使 γ 增大，方向相反，不能解释本例。）

(4) 与 γ 无关的标定。(a) 样品池以速度 v 平移时，小球相对液体以 $-v$ 运动，受黏滞力 γv （沿液体运动方向）。光阱不动，稳态时弹性力与之平衡： $k \Delta x = \gamma v$ ， $\Delta x = \gamma v / k = v / (2\pi f_c)$ （用 $f_c = k / (2\pi \gamma)$ ）。乘以刻度因子， $\Delta x_{\text{rec}} = \beta v / (2\pi f_c)$ ： γ 与 k 恰好以 f_c 的形式出现，而 f_c 是频率，测量它不需要知道位移刻度。

(b) 半差法在原理上已经消去了零点偏移，所以模型 $\Delta x_{\text{rec}} = s v$ 不含截距：截距为零是一个物理约束，不是拟合时的随意假设。（若强行留一个截距，以单点误差 0.73 nm 计得截距 $(-1.2 \pm 0.8) \text{ nm}$ ，与零相差约 1.6σ ，斜率变为 1.82 ± 0.05 ，误差增大约 2.5 倍。可见用上物理约束能显著减小误差。）表 4 的数据各点误差相同，过原点直线的最小二乘斜率 $s = \sum v_i \Delta x_i / \sum v_i^2 = 1.750 \text{ nm}/(\mu\text{m}/\text{s})$ ；由残差估计单点误差 0.73 nm（自由度 4；理论值 $\sigma \sqrt{2\tau_c/T} / \sqrt{2} \approx 0.62 \text{ nm}$ ），斜率误差 $0.73 / \sqrt{\sum v_i^2} = 0.020$ （1.1%）。于是

$$\beta = 2\pi f_c s = 2\pi \times 94.3 \text{ Hz} \times 1.750 \times 10^{-3} \text{ s} = 1.037 \pm 0.019,$$

误差为 f_c 的 1.4% 与 s 的 1.1% 的平方和。 β 比 1 大约 2σ ：厂家系数很可能把位移放大了约 4%。再由 (1)(2)：

$$k = \frac{\beta^2 k_B T}{\overline{\sigma_{\text{rec}}^2}} = 1.075 \times 4.54 = (4.88 \pm 0.18) \text{ pN}/\mu\text{m}$$

（相对误差 $\sqrt{(2 \times 1.8\%)^2 + 0.6\%^2} = 3.7\%$ ）。求 γ 时要注意： $\beta = 2\pi f_c s$ 本身含有 f_c ， β 与 f_c 相关，不能把 k 和 f_c 的误差当作独立量合成。先把 β 代入、消去相关量，再传递误差：

$$\gamma = \frac{k}{2\pi f_c} = \frac{\beta^2 k_B T}{2\pi f_c \overline{\sigma_{\text{rec}}^2}} = \frac{2\pi f_c s^2 k_B T}{\overline{\sigma_{\text{rec}}^2}},$$

f_c 只出现一次幂，于是

$$\frac{\delta\gamma}{\gamma} = \sqrt{\left(\frac{\delta f_c}{f_c}\right)^2 + \left(2\frac{\delta s}{s}\right)^2 + \left(\frac{\delta\sigma^2}{\sigma^2}\right)^2} = \sqrt{1.4^2 + 2.2^2 + 0.6^2} \% = 2.7\%,$$

$$\gamma = (8.23 \pm 0.22) \times 10^{-9} \text{ N s/m}.$$

(若误当作独立量，按 k 的 3.7% 与 f_c 的 1.4% 合成，会得到 4.0%，把误差高估约 1.5 倍。) 于是 $\gamma/\gamma_s = 0.982 \pm 0.027$ (统计)，再计入 γ_s 本身的 2.2% 为 ± 0.034 ，与斯托克斯值一致。所以 (3) 中的差异主要来自位移刻度 β 。对加热的限制：取单侧 2σ 下限 $0.982 - 2 \times 0.034 = 0.91$ ，即 γ 至多降低约 9%，对应升温至多约 $9\%/(2.3\%/K) \approx 4 \text{ K}$ 。若真有几 K 的加热，均分法中的 T 也应取局部温度，4 K 对 k 的影响约 1.3%，小于 k 本身 3.7% 的误差。三个观测量 σ_{rec}^2 、 f_c 、 s 恰好确定三个未知量 β 、 k 、 γ ，诊断才真正闭合。(生成数据时埋设的是 $\beta = 1.05$ 、 $k = 5.00 \text{ pN}/\mu\text{m}$ 、无加热；本组数据给出的 β 、 k 都在真值的 1σ 以内。)

(c) 加热量正比于激光功率 P ，而 β 与 P 无关 (只要光斑形状不变)。光阱刚度 $k \propto P$ ：若无加热， $f_c \propto P$ 是过原点的直线；若有加热， γ 随 P 增大而减小， f_c/P 随 P 上升。也可以在不同 P 下重复 (4)(b)，看推出的 γ 是否随 P 变化。

(d) 方差的离散度： $\tau_c = 1/(2\pi f_c) = 1.69 \text{ ms}$ 。附录 C 证明，长 T_r 的记录所测方差的相对标准差为 $\sqrt{2\tau_c/T_r} = \sqrt{2 \times 1.69/2000} = 4.1\%$ ；数据的 $s/\sigma^2 = 3.9\%$ 。40 个样本的标准差本身有约 $1/\sqrt{2 \times 39} \approx 11\%$ 的相对不确定度，二者一致。这也说明 2 s 的记录只相当于约 $T_r/\tau_c \approx 1200$ 个独立样本，而不是 40000 个采样点。

(5) 擦除能量学。以 $X = 1/\tau$ 为自变量、 $\sigma_{\langle W \rangle}$ 为误差作加权直线拟合 (全部 10 点)：

$$a = (0.691 \pm 0.010)k_B T, \quad B = (4.01 \pm 0.17)k_B T \cdot \text{s}, \quad \chi^2 = 7.1 \text{ (自由度8)}.$$

外推值与 $\ln 2 = 0.693$ 在 0.2σ 内一致。只用 $\tau \geq 10 \text{ s}$ 的点， $a = 0.690 \pm 0.012$ ，结论不变。此时 $\gamma = 6\pi\eta r = 1.678 \times 10^{-8} \text{ N}\cdot\text{s/m}$ ($r = 1.00 \mu\text{m}$)， $t_0 = \gamma x_0^2/k_B T = 0.825 \text{ s}$ ， $B = (4.9 \pm 0.2)k_B T t_0$ ，与第 6.3 节的模拟 (4.5 ± 0.1) 同一量级 (两组模拟统计独立，差异约 1.3σ)。

(6) 讨论 (要点)。

- **势能的标定**： W 由轨迹和势 $U(x, t)$ 算出，位移刻度 β 或刚度的误差会按比例影响 W 。实验中常由平衡分布 $U = -k_B T \ln p(x)$ 直接以 $k_B T$ 为单位标定势 [10]，这样 β 只影响横坐标而不影响能量。
- **激光加热**：改变 $\eta(T)$ ，从而改变 γ 、 t_0 与 B ；擦除实验中光强随协议变化，加热也随之变化。
- **擦除成功率**：成功率 $P_s < 1$ 时下限变为式 (5.6)； $P_s = 99.8\%$ 时下限只降低 $k_B T H_{\text{nat}}(0.998) \approx 0.014 k_B T$ ，小于统计误差。
- **$1/\tau$ 律的适用范围**： $\langle W \rangle = a + B/\tau$ 只是慢过程的一阶展开； τ 很短的点应检验残差，必要时舍去或加 $1/\tau^2$ 项。
- **采样与滤波**：有限采样率造成混叠 (图 11 高频端)，探测器的低通特性会压低高频谱；应只拟合 $f \ll f_s/2$ 的区段或使用含混叠的精确谱 [45]。

- **近壁效应**：小球靠近盖玻片时阻力大于 $6\pi\eta r$ ；(4) 的方法测出的是实际的 γ ，可以据此检验。
- **改进**：压电台步进已知距离（如 100 nm）作为 β 的第二种标定；增加记录时长与重复次数（误差 $\propto 1/\sqrt{T_{\text{总}}}$ ）；在更长的 τ 上测量以减小外推的杠杆臂；同时测量热 Q 与功 W 互相校验。

评分要点：均分公式与标准误差；周期图点的指数分布与 $1/\sqrt{n}$ ；线性化及加权拟合（含 f_c 的误差传递）；指出 D_{fit} 与 $k_{\text{PSD}}/k_{\text{eq}}$ 等价、两个观测量不能分辨 β 与 γ ；压电台关系 $\Delta x = \beta v / (2\pi f_c)$ 的推导与 β 、 k 、 γ 的求解；注意 β 与 f_c 相关、先消去再传递误差；区分加热的实验； $\sqrt{2\tau_c/T_r}$ 的检验； $1/\tau$ 外推与 $\ln 2$ 比较；至少三条合理的系统误差与改进。

11 小结：推导链

1. **统计基础**： $S = k_B \ln \Omega \rightarrow$ （不等概率）Gibbs–Shannon 熵 (3.3) $\rightarrow$ 粗粒化分解 (3.4)：信息熵是热力学熵的一部分， $1 \text{ bit} \leftrightarrow k_B \ln 2$ 。
2. **热库与自由能**：等概率假设 + 热库展开 $\rightarrow$ 玻尔兹曼分布 (3.8) $\rightarrow F = -k_B T \ln Z$ (3.11)；Gibbs 不等式 $\rightarrow F[p] \geq F_{\text{eq}}$ (3.13)；克劳修斯不等式 + 第一定律 $\rightarrow \langle W \rangle \geq \Delta F$ (3.14)、(3.15)。
3. **单分子气体**：动理论 $\rightarrow \langle p \rangle = k_B T / V \rightarrow$ 等温功 $k_B T \ln(V_2/V_1)$ (3.16)，等于 $-\Delta F$ 。
4. **Szilard**：测量后分情形用 (3) $\rightarrow \langle W_{\text{ext}} \rangle = k_B T H_{\text{nat}}(p)$ (4.2)；有误差时为 $k_B T I$ （例题 1、式 (4.3)）；测量与擦除的总代价 $\geq k_B T I$ （Sagawa–Ueda 2009），所以完整循环净功 ≤ 0 。
5. **Landauer**：存储器熵 (5.3) + 第二定律 $\rightarrow \langle Q \rangle \geq k_B T \ln 2$ (5.4)；不完全擦除 (5.6)；Bennett：测量可逆、擦除不可逆 $\rightarrow$ 妖的账本闭合。
6. **动力学工具**：斯托克斯阻力 + 过阻尼 $\rightarrow$ 朗之万方程 (3.18) $\rightarrow$ 离散格式 (3.19) $\rightarrow$ （均分）爱因斯坦关系 (3.22)；概率流 (3.26)；随机功与热 (3.28)。
7. **有限时间**：平均方程 $\rightarrow$ 滞后 (6.1) 与耗散 $\gamma L^2/\tau$ (6.2)；方差方程 $\rightarrow \langle W \rangle = \Delta F + B/\tau$ (6.7)；最优协议 $\gamma L^2/(\tau + 2\tau_c)$ （例题 2）；擦除模拟外推到 $\ln 2$ （图 5）。
8. **棘轮与马达**：细致平衡 (7.1) 或周期势中 $J = 0 \rightarrow$ 单一温度无定向运动；费曼棘轮 (7.2)；闪烁棘轮 (7.4)（非平衡驱动；点源近似与计入热分布的理论）；负载下失速力 $(1 - 2a)\gamma d/(2t_{\text{off}})$ （点源模型，例题 3），每个开关循环至多输出 ATP 自由能的约 1–2%，与驱动蛋白对比说明后者是紧耦合的；第二定律 $\rightarrow$ 失速力上限 $\Delta G/d$ (7.5)。
9. **涨落定理**：突变情形的直接计算 $\rightarrow$ Jarzynski 等式 (8.1)（附录 F） $\rightarrow$ Jensen 不等式给回第二定律；高斯功分布要求 $\sigma_W^2 = 2k_B T \langle W \rangle$ (8.2)。
10. **实验**：OU 过程 $\rightarrow$ 洛伦兹谱 (10.3)；均分法与功率谱法只能确定组合 $\beta^2 \gamma_S / \gamma$ （ D_{fit} 由帕塞瓦尔定理不提供新信息）；压电台平移 $\Delta x = \beta v / (2\pi f_c)$ 补足第三个观测量，使 β 、 k 、 γ 全部确定；相关量要先消去再传递误差。

参考文献

- [1] Cargill Gilston Knott. *Life and Scientific Work of Peter Guthrie Tait*. Cambridge University Press, Cambridge, 1911. URL <https://archive.org/details/lifescientificwo00knotuoft>. Maxwell's letter to Tait of 11 December 1867 printed on pp. 213–214; “Concerning Demons” catechism pp. 214–215.
- [2] James Clerk Maxwell. *Theory of Heat*. Longmans, Green, and Co., London, 1871. URL <https://archive.org/details/B-001-003-070>. Demon passage: section “Limitation of the Second Law of Thermodynamics”, pp. 308–309 of the 1871 first edition.
- [3] William Thomson. Kinetic theory of the dissipation of energy. *Nature*, 9(232):441–444, 1874. doi: 10.1038/009441c0.
- [4] L. Szilard. Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen. *Zeitschrift für Physik*, 53(11–12):840–856, 1929. doi: 10.1007/BF01341281.
- [5] R. Landauer. Irreversibility and heat generation in the computing process. *IBM Journal of Research and Development*, 5(3):183–191, 1961. doi: 10.1147/rd.53.0183.
- [6] Charles H. Bennett. The thermodynamics of computation—a review. *International Journal of Theoretical Physics*, 21(12):905–940, 1982. doi: 10.1007/BF02084158.
- [7] Charles H. Bennett. Notes on Landauer's principle, reversible computation, and Maxwell's Demon. *Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 34(3):501–510, 2003. doi: 10.1016/S1355-2198(03)00039-X. URL <https://arxiv.org/abs/physics/0210005>.
- [8] Shoichi Toyabe, Takahiro Sagawa, Masahito Ueda, Eiro Muneyuki, and Masaki Sano. Experimental demonstration of information-to-energy conversion and validation of the generalized Jarzynski equality. *Nature Physics*, 6(12):988–992, 2010. doi: 10.1038/nphys1821. URL <https://arxiv.org/abs/1009.5287>.
- [9] Antoine Bérut, Artak Arakelyan, Artyom Petrosyan, Sergio Ciliberto, Raoul Dillenschneider, and Eric Lutz. Experimental verification of Landauer's principle linking information and thermodynamics. *Nature*, 483(7388):187–189, 2012. doi: 10.1038/nature10872.
- [10] Antoine Bérut, Artyom Petrosyan, and Sergio Ciliberto. Information and thermodynamics: experimental verification of Landauer's erasure principle. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2015(6):P06015, 2015. doi: 10.1088/1742-5468/2015/06/P06015. URL <https://arxiv.org/abs/1503.06537>.
- [11] Yonggun Jun, Momčilo Gavrilov, and John Bechhoefer. High-precision test of Landauer's principle in a feedback trap. *Physical Review Letters*, 113(19):190601, 2014. doi: 10.1103/PhysRevLett.113.190601. URL <https://arxiv.org/abs/1408.5089>.

- [12] Jonne V. Koski, Ville F. Maisi, Jukka P. Pekola, and Dmitri V. Averin. Experimental realization of a Szilard engine with a single electron. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(38):13786–13789, 2014. doi: 10.1073/pnas.1406966111. URL <https://arxiv.org/abs/1402.5907>.
- [13] Juan M. R. Parrondo, Jordan M. Horowitz, and Takahiro Sagawa. Thermodynamics of information. *Nature Physics*, 11(2):131–139, 2015. doi: 10.1038/nphys3230.
- [14] Karel Svoboda, Christoph F. Schmidt, Bruce J. Schnapp, and Steven M. Block. Direct observation of kinesin stepping by optical trapping interferometry. *Nature*, 365(6448):721–727, 1993. doi: 10.1038/365721a0.
- [15] Mark J. Schnitzer and Steven M. Block. Kinesin hydrolyses one ATP per 8-nm step. *Nature*, 388(6640):386–390, 1997. doi: 10.1038/41111.
- [16] Hiroyuki Noji, Ryohei Yasuda, Masasuke Yoshida, and Kazuhiko Kinosita, Jr. Direct observation of the rotation of F₁-ATPase. *Nature*, 386(6622):299–302, 1997. doi: 10.1038/386299a0.
- [17] Ryohei Yasuda, Hiroyuki Noji, Kazuhiko Kinosita, Jr., and Masasuke Yoshida. F₁-ATPase is a highly efficient molecular motor that rotates with discrete 120° steps. *Cell*, 93(7):1117–1124, 1998. doi: 10.1016/S0092-8674(00)81456-7.
- [18] Kazuhiko Kinosita, Jr., Ryohei Yasuda, Hiroyuki Noji, and Kengo Adachi. A rotary molecular motor that can work at near 100% efficiency. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B*, 355(1396):473–489, 2000. doi: 10.1098/rstb.2000.0589. URL <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC1692765/>.
- [19] National Institute of Standards and Technology. CODATA value: Boltzmann constant. NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. URL <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?k>. $k = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (exact); accessed 2026-10-03.
- [20] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*, volume 6 of *Course of Theoretical Physics*. Pergamon, Oxford, 2nd edition, 1987. §20, Stokes formula $F = 6\pi\eta Rv$.
- [21] M. L. Huber, R. A. Perkins, A. Laesecke, D. G. Friend, J. V. Sengers, M. J. Assael, I. N. Metaxa, E. Vogel, R. Mareš, and K. Miyagawa. New international formulation for the viscosity of H₂O. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 38(2):101–125, 2009. doi: 10.1063/1.3088050. Values via NIST Chemistry WebBook, SRD 69: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [22] Paul Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences (Paris)*, 146:530–533, 1908. URL <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3100t>.
- [23] Don S. Lemons and Anthony Gythiel. Paul Langevin’s 1908 paper “On the theory of Brownian motion” [“Sur la théorie du mouvement brownien,” C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530–533 (1908)]. *American Journal of Physics*, 65(11):1079–1081, 1997. doi: 10.1119/1.18725.

- [24] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905. doi: 10.1002/andp.19053220806. Old numbering: Ann. Phys. (Leipzig), 4. Folge, Bd. 17.
- [25] Ken Sekimoto. Kinetic characterization of heat bath and the energetics of thermal ratchet models. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(5):1234–1237, 1997. doi: 10.1143/JPSJ.66.1234.
- [26] Harvey S. Leff and Andrew F. Rex, editors. *Maxwell's Demon 2: Entropy, Classical and Quantum Information, Computing*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2003. ISBN 0-7503-0759-5. doi: 10.1887/0750307595.
- [27] Takahiro Sagawa and Masahito Ueda. Second law of thermodynamics with discrete quantum feedback control. *Physical Review Letters*, 100(8):080403, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.080403. URL <https://arxiv.org/abs/0710.0956>.
- [28] David A. B. Miller. Attojoule optoelectronics for low-energy information processing and communications. *Journal of Lightwave Technology*, 35(3):346–396, 2017. doi: 10.1109/JLT.2017.2647779.
- [29] Jeongmin Hong, Brian Lambson, Scott Dhuey, and Jeffrey Bokor. Experimental test of Landauer's principle in single-bit operations on nanomagnetic memory bits. *Science Advances*, 2(3):e1501492, 2016. doi: 10.1126/sciadv.1501492. URL <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC4795654/>.
- [30] Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, and Matthew Sands. *The Feynman Lectures on Physics, Vol. I*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1963. URL https://www.feynmanlectures.caltech.edu/I_46.html.
- [31] Juan M. R. Parrondo and Pep Español. Criticism of Feynman's analysis of the ratchet as an engine. *American Journal of Physics*, 64(9):1125–1130, 1996. doi: 10.1119/1.18393.
- [32] Armand Ajdari and Jacques Prost. Mouvement induit par un potentiel périodique de basse symétrie : diélectrophorèse pulsée. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, Série II*, 315:1635–1639, 1992. No DOI; reference as cited in Reimann, Phys. Rep. 361, 57 (2002), ref. [34].
- [33] R. Dean Astumian and Peter Hänggi. Brownian motors. *Physics Today*, 55(11):33–39, 2002. doi: 10.1063/1.1535005.
- [34] Juliette Rousselet, Laurence Salome, Armand Ajdari, and Jacques Prost. Directional motion of Brownian particles induced by a periodic asymmetric potential. *Nature*, 370(6489):446–448, 1994. doi: 10.1038/370446a0.
- [35] Peter Reimann. Brownian motors: noisy transport far from equilibrium. *Physics Reports*, 361(2–4):57–265, 2002. doi: 10.1016/S0370-1573(01)00081-3.

- [36] Jonathon Howard. *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton*. Sinauer Associates, Sunderland, MA, 2001.
- [37] Karel Svoboda and Steven M. Block. Force and velocity measured for single kinesin molecules. *Cell*, 77(5):773–784, 1994. doi: 10.1016/0092-8674(94)90060-4.
- [38] Koen Visscher, Mark J. Schnitzer, and Steven M. Block. Single kinesin molecules studied with a molecular force clamp. *Nature*, 400(6740):184–189, 1999. doi: 10.1038/22146.
- [39] Jonathon Howard. Mechanics of motor proteins. In H. Flyvbjerg, F. Jülicher, P. Ormos, and F. David, editors, *Physics of Bio-Molecules and Cells (Les Houches Session LXXV, 2001)*, pages 69–94. Springer / EDP Sciences, Berlin, 2002. doi: 10.1007/3-540-45701-1_2. URL https://publications.mpi-cbg.de/Howard_2002_207.pdf.
- [40] Ron Milo and Rob Phillips. *Cell Biology by the Numbers*. Garland Science, New York, 2016. URL <http://book.bionumbers.org/how-much-energy-is-released-in-atp-hydrolysis/>. Section “How much energy is released in ATP hydrolysis?”.
- [41] C. Jarzynski. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Physical Review Letters*, 78(14):2690–2693, 1997. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.2690.
- [42] Jan Liphardt, Sophie Dumont, Steven B. Smith, Ignacio Tinoco, Jr., and Carlos Bustamante. Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski’s equality. *Science*, 296(5574):1832–1835, 2002. doi: 10.1126/science.1071152.
- [43] Takahiro Sagawa and Masahito Ueda. Minimal energy cost for thermodynamic information processing: Measurement and information erasure. *Physical Review Letters*, 102(25):250602, 2009. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.250602. URL <https://arxiv.org/abs/0809.4098>.
- [44] Tim Schmiedl and Udo Seifert. Optimal finite-time processes in stochastic thermodynamics. *Physical Review Letters*, 98(10):108301, 2007. doi: 10.1103/PhysRevLett.98.108301. URL <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0701554>.
- [45] Kirstine Berg-Sørensen and Henrik Flyvbjerg. Power spectrum analysis for optical tweezers. *Review of Scientific Instruments*, 75(3):594–612, 2004. doi: 10.1063/1.1645654.

A 斯莫卢霍夫斯基方程的推导

本附录从离散格式 (3.19) 推出式 (3.26)。

推导：从一步随机位移到概率密度的演化

第一步：一步之后的分布。 设 t 时刻位置密度为 $p(x, t)$。按式 (3.19)，从 y 出发的粒子一步后位于 $x = y + \Delta(y)$，$\Delta(y) = F(y)\Delta t/\gamma + \sqrt{2D\Delta t}\zeta$。任取一个光滑的“探测函数”$g(x)$，它在

$t + \Delta t$ 时刻的平均值为

$$\int g(x) p(x, t + \Delta t) dx = \left\langle \int g(y + \Delta(y)) p(y, t) dy \right\rangle_{\zeta}.$$

第二步：对小位移展开。把 $g(y + \Delta)$ 在 y 处展开到二阶： $g + g'\Delta + \frac{1}{2}g''\Delta^2$ 。对 ζ 取平均， $\langle \Delta \rangle = F\Delta t/\gamma$ ， $\langle \Delta^2 \rangle = 2D\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2)$ ；更高阶项的平均是 $\mathcal{O}(\Delta t^{3/2})$ 或更高，略去：

$$\int g [p(x, t + \Delta t) - p(x, t)] dx = \Delta t \int \left[g' \frac{F}{\gamma} + g'' D \right] p dx.$$

第三步：分部积分。右边第一项分部一次、第二项分部两次（无穷远处 $p \rightarrow 0$ ），把导数从 g 移到 p 上：

$$\int g \frac{p(x, t + \Delta t) - p(x, t)}{\Delta t} dx = \int g \left[-\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{\gamma} p \right) + D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right] dx.$$

第四步： g 是任意的，所以等式两边乘在 g 上的函数必须处处相等；令 $\Delta t \rightarrow 0$ ：

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{\gamma} p - D \frac{\partial p}{\partial x} \right) = -\frac{\partial J}{\partial x},$$

即式 (3.26)。

展开中保留到 Δ^2 的原因是：随机位移 $\sqrt{2D\Delta t}\zeta$ 是 $\Delta t^{1/2}$ 量级，它的平方与漂移项同为 Δt 量级，这正是扩散项的来源。

B 越过势垒：Kramers 速率与分裂概率

本附录用斯莫卢霍夫斯基方程 (3.26) 推导式 (5.2)，并给出第 7.3 节用到的分裂概率。

假设：高势垒

势在 x_A 处有极小（阱），在 x_C 处有极大（势垒）， $E_b = U(x_C) - U(x_A) \gg k_B T$ 。粒子越过势垒后立即被移走（在势垒另一侧的 x_B 处吸收），从而建立一个稳定的、很小的概率流 J 。

推导：Kramers 公式

第一步：稳态流。稳态下 J 为常数。由式 (3.27)， $J e^{U/k_B T} = -D d(e^{U/k_B T} p)/dx$ 。从 x_A 积分到 x_B ，并用 $p(x_B) = 0$ ：

$$J \int_{x_A}^{x_B} e^{U/k_B T} dx = D e^{U(x_A)/k_B T} p(x_A).$$

第二步：阱内粒子数。因 J 很小，阱内分布近似是局域平衡 $p(x) \approx p(x_A) e^{-[U(x) - U(x_A)]/k_B T}$ ，阱内总概率 $n_A = p(x_A) e^{U(x_A)/k_B T} \int_{\text{阱}} e^{-U/k_B T} dx$ 。

第三步：速率。逃逸速率 $r = J/n_A$ ：

$$r = \frac{D}{\int_{\text{阱}} e^{-U/k_B T} dx \int_{\text{垒}} e^{U/k_B T} dx}.$$

第四步：高斯近似。 $E_b \gg k_B T$ 时，第一个积分由阱底附近贡献， $U \approx U(x_A) + \frac{1}{2}U''_{\min}(x - x_A)^2$ ；第二个积分由垒顶附近贡献， $U \approx U(x_C) - \frac{1}{2}|U''_{\max}|(x - x_C)^2$ 。两个都是高斯积分：

$$\int_{\text{阱}} e^{-U/k_B T} dx \approx e^{-U(x_A)/k_B T} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{U''_{\min}}}, \quad \int_{\text{垒}} e^{U/k_B T} dx \approx e^{U(x_C)/k_B T} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{|U''_{\max}|}}.$$

代入并用 $D = k_B T/\gamma$ ，即得式 (5.2)。

检验

量纲： $\sqrt{U''_{\min}|U''_{\max}|}$ 的单位是 N/m，除以 γ (N·s/m) 得 s^{-1} 。指数因子 $e^{-E_b/k_B T}$ 就是阿伦尼乌斯因子；前置因子 $\sim 1/\tau_c$ 是粒子在阱内“尝试”的频率。用 `scripts/verify_numeric.py` 对 $E_b = 4, 5k_B T$ 的四次双势阱做朗之万模拟，平均逃逸时间与一维过阻尼平均首达时间的精确积分一致，而式 (5.2) 给出的逃逸时间分别偏短 12% 与 10% (见 VERIFY.md)。这一偏差来自第四步的高斯近似，相对大小是 $k_B T/E_b$ 量级，势垒越高越小。

分裂概率 粒子从 y ($x_1 < y < x_2$) 出发，先到达 x_2 而不是 x_1 的概率记为 $q(y)$ 。走一小步 Δt 后粒子位于 $y + \Delta y$ ，此后的命运只取决于新位置，所以 $q(y) = \langle q(y + \Delta y) \rangle$ 。按式 (3.19)， $\langle \Delta y \rangle = (F/\gamma)\Delta t$ ， $\langle \Delta y^2 \rangle = 2D\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2)$ ；把 $q(y + \Delta y)$ 泰勒展开到二阶并取平均：

$$0 = \frac{F}{\gamma}q' + Dq'' \implies q'' - \frac{U'}{k_B T}q' = 0 \implies \left(e^{-U/k_B T}q'\right)' = 0.$$

积分两次并用边界条件 $q(x_1) = 0$ 、 $q(x_2) = 1$ ：

$$q(y) = \frac{\int_{x_1}^y e^{U/k_B T} dx}{\int_{x_1}^{x_2} e^{U/k_B T} dx}. \quad (\text{B.1})$$

被积函数在势垒顶附近最大，所以 q 在垒顶附近一个宽约 $k_B T/|U'|$ 的区间内从 0 升到 1。闪烁棘轮中，取 x_1, x_2 为相邻两个极小， $q(y)$ 就是开启势后落在 y 的粒子滚入前方阱的概率；把它代替“越峰即滚入”的阶跃函数，就得到图 8(b) 中“计入热分布的理论”曲线。

C Ornstein–Uhlenbeck 过程的关联函数与功率谱

谐振势中的过阻尼粒子 $\gamma\dot{x} = -kx + \xi$ 称为 Ornstein–Uhlenbeck (OU) 过程。

关联函数 (3.25) 取 $s > 0$ 。从时刻 t 到 $t + s$ 积分运动方程（这是一阶线性方程，可用积分因子 e^{t/τ_c} ）：

$$x(t + s) = x(t)e^{-s/\tau_c} + \frac{1}{\gamma} \int_t^{t+s} e^{-(t+s-t')/\tau_c} \xi(t') dt'.$$

第二项只含 t 之后的随机力，与 $x(t)$ 独立且均值为零。两边乘 $x(t)$ 取平均， $\langle x(t)x(t + s) \rangle = \langle x^2 \rangle e^{-s/\tau_c} = (k_B T/k)e^{-s/\tau_c}$ 。 $s < 0$ 时交换两个时刻即可，所以出现 $|s|$ 。

离散帕塞瓦尔定理 (10.2) 记

$$X_j = \sum_{n=0}^{N-1} x_n e^{-i2\pi j n/N}, \quad \tilde{X}(f_j) = \Delta t X_j.$$

利用正交关系 $\sum_{j=0}^{N-1} e^{i2\pi j(n-n')/N} = N\delta_{nn'}$ (等比数列求和; $\delta_{nn'}$ 在 $n = n'$ 时为 1, 否则为 0),

$$\sum_{j=0}^{N-1} |X_j|^2 = \sum_{n,n'} x_n x_{n'} \sum_j e^{-i2\pi j(n-n')/N} = N \sum_n x_n^2.$$

实数序列满足 $|X_{N-j}| = |X_j|$, 正、负频率各占一半, 于是 (略去 $j = 0$ 与奈奎斯特频率两个端点)

$$\frac{1}{N} \sum_n x_n^2 = \sum_{0 < f_j < 1/(2\Delta t)} \frac{2|\tilde{X}(f_j)|^2}{T_r} \cdot \frac{1}{T_r} = \sum_j S_x(f_j) \delta f, \quad \delta f = \frac{1}{T_r}.$$

这就是式 (10.2) 的离散形式。

测量方差的统计误差 用一段长 T_r 的记录估计 $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle$: $\overline{x^2} = T_r^{-1} \int_0^{T_r} x^2 dt$. 它的方差为

$$\text{Var}(\overline{x^2}) = \frac{1}{T_r^2} \int_0^{T_r} \int_0^{T_r} [\langle x^2(t)x^2(t') \rangle - \sigma^4] dt dt'.$$

对零均值的联合正态变量 u, w (方差都是 σ^2 , 协方差 C), 可以写 $w = (C/\sigma^2)u + c$, c 与 u 独立、方差 $\sigma^2 - C^2/\sigma^2$. 利用 $\langle u^4 \rangle = 3\sigma^4$:

$$\langle u^2 w^2 \rangle = \frac{C^2}{\sigma^4} \cdot 3\sigma^4 + \sigma^2 \left(\sigma^2 - \frac{C^2}{\sigma^2} \right) = \sigma^4 + 2C^2.$$

取 $C = \sigma^2 e^{-|t-t'|/\tau_c}$, 并在 $T_r \gg \tau_c$ 时把对 $t - t'$ 的积分延伸到无穷:

$$\text{Var}(\overline{x^2}) \approx \frac{1}{T_r} \int_{-\infty}^{\infty} 2\sigma^4 \exp\left(-\frac{2|s|}{\tau_c}\right) ds = \frac{2\sigma^4 \tau_c}{T_r}, \quad \frac{\delta \sigma^2}{\sigma^2} = \sqrt{\frac{2\tau_c}{T_r}}.$$

与 N 个独立样本的结果 $\sqrt{2/N}$ 对比, 长 T_r 的连续记录相当于 $N_{\text{eff}} = T_r/\tau_c$ 个独立样本。

D 拖动势阱中功的分布

推导: 功的方差

记 $y = x - \lambda$, $\gamma \dot{y} = -ky - \gamma v + \xi$. 把 y 分成平均值与涨落: $y = \langle y \rangle + \delta y$, $\langle y \rangle$ 即式 (6.1), δy 满足 $\gamma \dot{\delta y} = -k \delta y + \xi$, 与 v 无关; 初始平衡, 所以 δy 是稳态 OU 过程, 关联函数为式 (3.25). 功 $W = -kv \int_0^\tau y dt$, 其涨落部分 $\delta W = -kv \int_0^\tau \delta y dt$:

$$\sigma_W^2 = k^2 v^2 \int_0^\tau \int_0^\tau \frac{k_B T}{k} e^{-|t-t'|/\tau_c} dt dt' = k^2 v^2 \frac{k_B T}{k} \cdot 2\tau_c \left[\tau - \tau_c (1 - e^{-\tau/\tau_c}) \right].$$

(二重积分对 $t' < t$ 的一半计算后乘 2: $\int_0^\tau dt \int_0^t e^{-(t-t')/\tau_c} dt' = \tau_c [\tau - \tau_c (1 - e^{-\tau/\tau_c})]$.) 又 $k\tau_c = \gamma$, 与式 (6.2) 对比即得 $\sigma_W^2 = 2k_B T \langle W \rangle$.

正态性 $\delta y(t)$ 是初始位置与各步随机冲量 Π_n 的线性组合，这些量都是正态的，正态量的线性组合仍是正态量，所以 W 服从正态分布。

正态变量的指数平均 设 W 服从均值 μ 、方差 s^2 的正态分布（以 $k_B T$ 为单位）。配方：

$$\langle e^{-W} \rangle = \int \frac{e^{-w} e^{-(w-\mu)^2/(2s^2)}}{\sqrt{2\pi}s} dw = e^{-\mu+s^2/2} \int \frac{e^{-(w-\mu+s^2/2)^2/(2s^2)}}{\sqrt{2\pi}s} dw = e^{-\mu+s^2/2}.$$

被积函数的峰在 $w = \mu - s^2$ ；对拖动势阱 $s^2 = 2\mu$ ，峰在 $w = -\mu < 0$ ：主导指数平均的确实是 $W < 0$ 的轨迹（图 9(a)）。

E 第二定律的朗之万证明

推导：平均功不小于非平衡自由能差

粒子在 $U(x, \lambda(t))$ 中，概率密度 $p(x, t)$ 满足式 (3.26)。非平衡自由能（式 (3.12) 的连续形式）

$$\mathcal{F}(t) = \int p U dx + k_B T \int p \ln p dx.$$

对时间求导，分三项：

$$\frac{d\mathcal{F}}{dt} = \underbrace{\int p \frac{\partial U}{\partial t} dx}_{\langle \dot{W} \rangle} + \int (U + k_B T \ln p + k_B T) \frac{\partial p}{\partial t} dx.$$

第一项是外界做功的平均功率（式 (3.28)）。第二项中常数 $k_B T$ 的贡献为 $k_B T d(\int p)/dt = 0$ 。代入 $\partial p/\partial t = -\partial J/\partial x$ 并分部积分（无穷远处 $J \rightarrow 0$ ）：

$$\int (U + k_B T \ln p) \frac{\partial p}{\partial t} dx = \int J \frac{\partial}{\partial x} (U + k_B T \ln p) dx.$$

由式 (3.26) 与 $D = k_B T/\gamma$ ， $J = -(p/\gamma) \partial_x (U + k_B T \ln p)$ ，即 $\partial_x (U + k_B T \ln p) = -\gamma J/p$ 。于是

$$\frac{d\mathcal{F}}{dt} = \langle \dot{W} \rangle - \gamma \int \frac{J^2}{p} dx \leq \langle \dot{W} \rangle. \quad (\text{E.1})$$

从 0 积分到 τ ： $\langle W \rangle - \Delta\mathcal{F} = \gamma \int_0^\tau \int J^2/p dx dt \geq 0$ 。

式 (E.1) 还给出了耗散的具体形式：概率流 J 越大（过程越快），耗散越大；准静态过程中 $J \rightarrow 0$ ，等号成立。例如匀速拖动的稳态， $J = pv$ ，耗散功率 $\gamma \int pv^2 dx = \gamma v^2$ ，与第 6.1 节一致。

F Jarzynski 等式的证明

假设：离散化的协议

把协议分成 N 步： $\lambda_0 = \lambda_A, \lambda_1, \dots, \lambda_N = \lambda_B$ 。第 k 步先在粒子位置不变的情况下把参量从 λ_k 改到 λ_{k+1} （做功 $U_{k+1}(x) - U_k(x)$ ， $U_k \equiv U(x, \lambda_k)$ ），再在固定参量 λ_{k+1} 下让粒子运动 Δt 。运

动由转移概率 $K_{k+1}(x' | x)$ 描述, 它保持该参量下的玻尔兹曼分布不变:

$$\int K_{k+1}(x' | x) e^{-U_{k+1}(x)/k_B T} dx = e^{-U_{k+1}(x')/k_B T}.$$

(对朗之万动力学, 这正是第 3.7 节“平衡态没有概率流”的结论。)

推导: 归纳法

记 W_k 为前 k 步的累计功, x_k 为第 k 步结束时的位置。定义“以 $e^{-W_k/k_B T}$ 加权的位置分布”

$$g_k(x) = \left\langle e^{-W_k/k_B T} \delta(x_k - x) \right\rangle$$

(即: 在 x 附近结束的那些轨迹, 把它们的 $e^{-W_k/k_B T}$ 加起来再除以总轨迹数和格宽)。断言

$$g_k(x) = \frac{e^{-U_k(x)/k_B T}}{Z_A}.$$

$k=0$: $W_0=0$, g_0 就是初始平衡分布, 成立。设对 k 成立。第 $k+1$ 步的改参量部分使每条轨迹的权重乘上 $e^{-[U_{k+1}(x)-U_k(x)]/k_B T}$, 加权分布变为 $e^{-U_{k+1}(x)/k_B T}/Z_A$; 随后的运动不改变权重, 只按 K_{k+1} 搬运概率, 由假设, $e^{-U_{k+1}/k_B T}$ 形状保持不变。所以对 $k+1$ 也成立。最后对 x 积分:

$$\left\langle e^{-W/k_B T} \right\rangle = \int g_N(x) dx = \frac{Z_B}{Z_A} = e^{-\Delta F/k_B T}.$$

证明中从未要求过程慢: 每一步之后系统都可以远离平衡, 等式依然成立。 $N \rightarrow \infty$ 给出连续协议的结果。

G 加权最小二乘与误差传递

数据 (X_i, y_i) , y_i 的标准误差 σ_i , 拟合直线 $y = a + bX$ 。最小化 $\chi^2 = \sum_i w_i (y_i - a - bX_i)^2$, $w_i = 1/\sigma_i^2$ 。令 $\partial\chi^2/\partial a = \partial\chi^2/\partial b = 0$, 记 $S = \sum w_i$, $S_x = \sum w_i X_i$, $S_y = \sum w_i y_i$, $S_{xx} = \sum w_i X_i^2$, $S_{xy} = \sum w_i X_i y_i$, $\Delta = SS_{xx} - S_x^2$, 解得

$$a = \frac{S_{xx}S_y - S_xS_{xy}}{\Delta}, \quad b = \frac{SS_{xy} - S_xS_y}{\Delta}. \quad (\text{G.1})$$

a 、 b 都是 y_i 的线性组合, $a = \sum_i c_i y_i$, 按独立误差的传递 $\sigma_a^2 = \sum c_i^2 \sigma_i^2$, 化简后

$$\sigma_a^2 = \frac{S_{xx}}{\Delta}, \quad \sigma_b^2 = \frac{S}{\Delta}, \quad \text{cov}(a, b) = -\frac{S_x}{\Delta}. \quad (\text{G.2})$$

拟合优度: 若模型正确、误差估计合理, $\chi_{\min}^2$ 应接近自由度 $n-2$ 。

比值的误差 对 $g = a/b$, 一阶泰勒展开 $\delta g/g = \delta a/a - \delta b/b$, 平方取平均:

$$\left(\frac{\sigma_g}{g}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 - \frac{2 \text{cov}(a, b)}{ab}.$$

实验题中 $f_c^2 = a/b$, 再由 $\sigma_{f_c}/f_c = \frac{1}{2}\sigma_{f_c^2}/f_c^2$ 得 f_c 的误差。因为 $\text{cov}(a, b) < 0$, 最后一项使误差增大, 不能忽略。

H 名词解释

表 6 术语中英对照

术语	英文	一句话定义
Maxwell 妖	Maxwell's demon	能观察并操控单个分子、看似违反第二定律的假想存在
Szilard 引擎	Szilard engine	用一个分子和一次二元测量提取功的思想实验
Landauer 原理	Landauer's principle	擦除 1 比特至少放热 $k_B T \ln 2$
逻辑不可逆	logical irreversibility	输出不能唯一确定输入的运算
香农熵	Shannon entropy	概率分布的平均不确定度 $-\sum P \ln P$
互信息	mutual information	测量使系统不确定度减少的量
相对熵	relative entropy	$\sum p \ln(p/p^{\text{eq}})$, 分布偏离平衡的度量
过阻尼	overdamped	惯性可忽略、速度由力的平衡决定的运动
朗之万方程	Langevin equation	含随机力的运动方程
涨落-耗散关系	fluctuation-dissipation	随机力强度与阻力由温度联系, $\Gamma = 2\gamma k_B T$
斯莫卢霍夫斯基方程	Smoluchowski equation	过阻尼粒子概率密度的演化方程
随机热力学	stochastic thermodynamics	在单条轨迹上定义功、热、熵的热力学
细致平衡	detailed balance	平衡态中每对正反跃迁的概率流相等
闪烁棘轮	flashing ratchet	周期开关不对称势而产生定向输运
失速力	stall force	使马达平均速度降为零的负载力
Jarzynski 等式	Jarzynski equality	$\langle e^{-W/k_B T} \rangle = e^{-\Delta F/k_B T}$
功率谱	power spectral density	信号各频率成分对方差的贡献密度
拐角频率	corner frequency	洛伦兹谱由平台转为 f^{-2} 的频率 f_c
分裂概率	splitting probability	先到达一端而非另一端的概率