

Vladislav Čápek; Jiří Bok

Druhá věta termodynamická, Maxwellův démon a jevy v kvantovém mikrosvětě

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 44 (1999), No. 2, 89--110

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/140986>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1999

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

# Druhá věta termodynamická, Maxwellův démon a jevy v kvantovém mikrosvětě

Vladislav Čápek a Jiří Bok, Praha

*Abstrakt.* V historických souvislostech je představen problém Maxwellova démona jako již více než 130 let trvající problém platnosti fenomenologické termodynamiky i v ne-standardních (tj. v současném kontextu kvantových mikroskopických) situacích. Poté je rozebírán jeden z modelů vykazujících efekt (tentokrát izotermického) Maxwellova démona, včetně numerických výsledků získaných počítačovým řešením vzniklé soustavy diferenciálních rovnic.

## 1. Trochu historie

Lidská společnost je nevděčná. Příliš rychle zapomíná, a to nejen na hvězdy populární hudby nebo filmu, ale především na ty, kteří jí umožnili pokrok, jehož jsme svědky. Často nejde jen o zapomenutí někoho ve své době slavného, ale dokonce i někoho, kdo si obecné povědomí o svém příspěvku k lidské civilizaci jistě zaslouží, ale nebyl dost nebo vůbec oceněn ani za svého života. Jedním z nich byl v oblasti vědy Sadi Nicolas Léonard Carnot (\* 1. 6. 1796 v Paříži, † 24. 8. 1832 tamtéž) [1]. Jako nejstarší syn Lazara Carnota absolvoval r. 1814 École Polytechnique v Paříži. Pracoval na matematické teorii tepla a během svého krátkého života publikoval v r. 1824 svou jedinou práci. Ta svou analýzou cyklického děje, abstrahujícího proces využívaný již od r. 1769 v parním stroji Jamese Watta (1736–1819), dala základ tomu, co dnes známe z učebnic termodynamiky jako Carnotův cyklus<sup>1</sup>). Zůstala však ve své době zcela nepovšimnuta a ze zapomenutí ji vynesl r. 1834 až francouzský inženýr Benoit Emile Clapeyron (1799–1864). Ten se zasloužil o její analytickou formulaci. Je známý tím, že při této příležitosti zavedl do termodynamiky kruhový vratný proces.

Je třeba si uvědomit, že na počátečním zapomenutí Carnotovy práce se podepsalo i to, že si zpočátku nikdo nevšiml toho, že se ve Wattově parním stroji část tepla ztrácí.

---

<sup>1</sup>) Samotný Wattův parní stroj měl ovšem své předchůdce. Nejde jen o parní pumpu Thomase Saveryho z konce 17. století, ale máme zde na mysli i první historicky známý případ parní turbíny Herona z Alexandrie z doby kolem r. 120 našeho letopočtu. Jeho „turbína“ byla tvořena měděnou koulí, částečně naplněnou vodou, s asymetrickými vývody vedoucími podél jejího povrchu. Pokud se pod ní zatopilo, unikající pára uvedla tuto kouli do rotace.

---

Prof. RNDr. VLADISLAV ČÁPEK, DrSc. (1943), a doc. RNDr. JIŘÍ BOK, CSc. (1947),  
Fyzikální ústav Univerzity Karlovy, Matematicko-fyzikální fakulta UK, Ke Karlovu 5, 121 16  
Praha 2, e-mail: capek@karlov.mff.cuni.cz nebo bok@karlov.mff.cuni.cz

V dnešních termínech bychom řekli, že se mění v práci vykonanou systémem (strojem). Proto si ani nikdo nekladl otázku, kolik tepla zůstane v tuto práci nepřeměněno. Připomeňme, že ještě Joseph Black (1728–99), jemuž vděčíme za odlišení pojmů množství tepla a teploty, a též za zavedení pojmů měrná tepelná kapacita (specifické teplo) a latentní teplo tání a vypařování (spolu s J. C. Wilckem), považoval spolu se svými současníky množství tepla za nezničitelnou a nestvořitelnou látku. Že tepelné množství je tepelné fluidum však předpokládal r. 1824 i sám Carnot [2]. Situace se začíná měnit teprve v době, kdy si lidé začali připouštět otázku vztahu mezi teplem a energií, resp. posléze zachování energie jakožto obecného přírodního zákona.

Zákon zachování energie, pokud do ní zahrneme i jiné její formy než jen mechanickou energii (tj. tepelnou, chemickou atd.), dnes povětšinou připisujeme Juliu Robertu von Mayerovi (1814–78). V oboru pouhé mechaniky má však tento zákon daleko starší historii. Zmiňme se jen, že spíše jako výsledek intuice než pozorování jej znal již Galileo Galilei (1564–1642), a to v podobě, že rychlost získaná tělesem při volném pádu umožňuje tomuto tělesu výstup do původní výše. Více takových příkladů uvádí např. Max von Laue [2]. V roce 1775 se usnesla francouzská akademie věd, že již nebude přijímat žádné návrhy na perpetuum mobile, kde by energie vznikala „z ničeho“. Již to ilustruje rostoucí víru v pozdější formulaci zákona zachování energie i mimo mechaniku. Na souvislost tepla s prací, tj. na pomyslnost jakýchkoliv hranic mezi termodynamikou (tou dobou vlastně ještě v dnešním smyslu neexistující) a klasickou mechanikou, upozornil již Sadi N. L. Carnot, tentokrát (na rozdíl od jediné již zmíněné publikované práce) v nepublikovaném spisku, který byl nalezen v jeho pozůstalosti teprve v roce 1878. Tedy Carnot vlastně svůj původní názor o fluidové podstatě tepla sám opustil. Mimochodem, v tomto spisku uvádí mechanický ekvivalent tepla, a to téměř správně. To vše ukazuje, nakolik Carnot v mnohém předběhl svou dobu, ale zároveň jak je takový výsledek pro rozvoj společnosti k ničemu, pokud autor svůj výsledek nesdělí a o své pravdě nepřesvědčí alespoň některé své současníky. V roce 1878 již bylo pozdě. Především díky práci Jamese Prescottta Jouleho (1818–89) z r. 1843 (vydané však až v r. 1846) o tepelných a chemických účincích elektrického proudu a další práci z r. 1845 (publikováno 1849) o měření mechanického ekvivalentu tepla již byly ostré hranice mezi mechanickou a tepelnou energií setřeny. K tomuto posunu chápání přispěl též významně (a na Mayerovi zpočátku nezávisle) Hermann von Helmholtz (1821–94) v krátkém pojednání z r. 1845. Ukázal nemožnost přímého srovnávání tepla vzniklého spalováním živin v těle s teplem vzniklým spalováním chemických prvků, z nichž se potraviny skládají. Když se zmíníme o tom, že obzvláště významná pro propagaci jeho (ne ve všem správného) mechanistického popisu světa a jeho závěrů o významnosti principu zachování energie v různých oblastech fyziky byla jeho přednáška z 23. 7. 1847 ve Fyzikální společnosti v Berlíně, chceme tím též naznačit, nakolik se (kromě jiného) svět od té doby změnil. (Za zmínku zde stojí jiná přednáška, konaná 19. 10. 1900 Maxem Karlem Ernestem Ludwigem Planckem (1858–1947) v Německé fyzikální společnosti, a na ni navazující druhá Planckova přednáška 14. 12. 1900 tamtéž, která datuje přesný začátek vzniku kvantové fyziky.) Vraťme se však ještě zpět do historie. Jak jsme vynesli práce J. P. Jouleho a jak se ještě vrátíme k pionýrským pracím Mayerovým ze čtyřicátých let minulého století (v tomto

smyslu nesmírně plodných), je opět třeba přiznat, že ke každé historii existuje historie ještě starší. Především bychom měli zmínit Benjamina Thompsona (1753–1814), pozdějšího hraběte Rumforda. Ten se po svém mládí stráveném v Americe a v Anglii stal ministrem války a ministrem policie v Bavorsku. Roku 1798 se zúčastnil vrtání dělové hlavě v Mnichově. Nechal přiložit na spodek hlavně tupý nebozez, který poháněl koňský potah, a všiml si výrazného vzniku tepla schopného uvést do varu značné množství vody. Podobně v r. 1799 pozoroval Sir Humphry Davy (1778–1829) vývin tepla při tření dvou kusů kovu pod vývěvou při pohonu hodinovým strojem. Podobně u dvou kusů ledu. To vše bylo v rozporu se staršími fluidovými teoriemi tepla. Takže když přišel se svými zásadními pracemi J. R. von Mayer, byla již doba připravena pomalu jeho myšlenky přijmout.

J. R. von Mayer sám byl lékař a svým založením spíše filozof než empirik [3]. Jeho tři významné práce jsou z let 1842, 1845 a 1848. V poslední již uplatňuje zákon zachování energie na ohřev meteoritů v atmosféře a na odliv a příliv. Jeho téměř současníkem byl Ludwig August Colding (1815–88), který (stejně jako Mayer v první práci bez vysvětlení a v druhé práci s vysvětlením) došel k hodnotě ekvivalentu tepla a práce z rozdílu specifických tepel ideálních plynů v r. 1843.

Okamžikem zformulování zákona zachování energie máme vlastně zformulovanou první větu termodynamiky. Uvedme pro konkrétnost a historickou spravedlnost její formulaci tak, jak ji r. 1850 vyslovil Rudolf Clausius (1822–1888): „V jakémkoliv procesu může být energie měněna z jedné formy na druhou (včetně tepla a práce), ale nikdy nemůže být vytvářena nebo ničena.“ V okamžiku, kdy tento zákon přijmeme, padá jakákoliv možnost existence stroje nazývaného *perpetuum mobile* prvního druhu, který by energii vytvářel z ničeho. Základní formulace zákona zachování energie je v rovnovážné termodynamice známa ve formě první věty termodynamické ve tvaru

$$dE = \delta Q + \delta W, \quad (1)$$

kde  $dE$ ,  $\delta Q$  a  $\delta W$  jsou po řadě elementární změny tzv. vnitřní energie systému, elementární množství tepla dodaného systému a práce dodaná systému z vnějšíku (pokud systém práci naopak vykoná, je  $\delta W < 0$ ). Povšimněme si symbolu „ $d$ “ u „ $dE$ “. Toto značení odpovídá matematickému symbolu pro diferenciál funkce (poznámka pro ty, kteří vědí, co to v matematice znamená). Chceme tím říci, že vnitřní energie (rovnovážnou termodynamikou vlastně postulovaná) je funkcí stavu (určeného např. vnějšími parametry a teplotou) a ničeho jiného. Je tedy nezávislá na cestě, jakou byl systém do daného (rovnovážného) stavu přiveden. Pokud je např. systém držen v konstantním objemu (aby rozpínáním nevykonával práci) a nevytváří např. žádné proudy, které by tuto práci mohly vykonávat mimo systém, je přírůstek vnitřní energie  $dE$  roven dodanému teplu  $\delta Q$ . Jestliže se ale teplo absorbuje v systému při konstantním tlaku, může se systém při zahřívání rozpínat a tím vykonávat práci, na kterou se část dodaného tepla změní. Není tedy dodané teplo rovno přírůstku vnitřní energie, ale přírůstku tzv. entalpie (tepelný obsah)  $H$ . Již v r. 1840, před Joulovými pokusy, ukázal Germain Henry Hess (1802–50)<sup>2)</sup> analýzou chemických reakcí, že i tato entalpie

<sup>2)</sup> Byl znám též jako German Ivanovič Gess, protože od svých 3 let po narození v Ženevě žil v Petrohradě.

je funkcí stavu, tj. nezávisí na cestě, kterou tohoto stavu bylo dosaženo (Hessův zákon). To otevřelo cestu k nalezení i dalších stavových funkcí a k rozvoji termodynamiky, jak ji známe dnes.

## 2. Druhá věta termodynamiky a entropie

Kromě první věty (rovnovážné) termodynamiky existuje ještě druhá (a dokonce i třetí) věta termodynamiky. S druhou větou je spojen pojem tzv. *perpetua mobile* druhého druhu. To je ovšem již trochu složitější historie, na niž se teď soustředíme. Jednoduše lze, s užitím toho, co již bylo řečeno, začít tím, že analýza Carnotova cyklu vede k závěru, že vždy je část tepla odvedena do okolí bez konverze v jakoukoliv užitečnou práci. Pokud toto tvrzení, jinak běžně potvrzované praxí našeho makrosvěta, považujeme za obecné, lze vyslovit tzv. druhou větu termodynamiky, a to hned v několika formách. Roku 1850 dospěl Rudolf Emanuel Clausius k této větě ve formě, jejíž neplatnost by dovolovala neomezenou produkci energie tepla bez tzv. kompenzace. Volně přeloženo zní: „Je nemožné pro samovolně pracující stroj, kterému není pomáháno z vnějšku, převádět teplo z tělesa při jedné teplotě na jiné těleso s teplotou vyšší.“ K analogické formě dospěl r. 1854 William Thomson (pozdější lord Kelvin) (1824–1907) [viz níže poznámku dodanou při korektuře]: „Cyklickým procesem je nemožné brát teplo z rezervoáru a měnit ho v práci, aniž se, v těžce operaci, převádí teplo z teplejšího k chladnějšímu rezervoáru.“ Tato původní tvrzení ve skutečnosti potřebují zřejmá upřesnění např. na neexistenci vnějších proudů, definici systémů, rezervoárů apod. V podstatě jsou ale dnes přijímána téměř bez diskuse. (O nutnosti převodu tepla na chladnější okolí při přeměně tepelné energie např. v mechanickou nás každodenně může přesvědčovat pohled na chladičí věže elektráren, kde dochází k ochlazování páry po průchodu turbínami.) O to zajímavější snad proto může být rozbor některých návrhů, jak tuto v podstatě zákazovou větu obejít. Předtím je ale třeba vysvětlit již zmíněný pojem kompenzace: Jde prostě o uvedený převod tepla z teplejšího tělesa na chladnější.

Roku 1865 dal Clausius druhé větě termodynamické tvar, který navíc k vnitřní energii (či již zmíněné entalpii atp.) zavádí tzv. entropii. V podstatě tvrdí, že takováto další funkce stavu (tj. nezávislá na tom, jak se do daného stavu systém dostal) existuje. Tak jako vnitřní energie či entalpie je entropie aditivní funkcí (tj. pro makroskopický systém sestává, za dosti obecných předpokladů, z entropií jeho podčástí) a obecně při časových změnách vzrůstá. (Procesy s poklesem entropie jsou v neizolovaných systémech možné jako důsledek kompenzujícího vzrůstu entropie v okolí. Tím celkově opět entropie roste.) Limitní případ, kde se entropie v průběhu času nemění, odpovídá zcela vratným procesům a jde vlastně jen o idealizaci. Tvrzení o obecném nárůstu entropie charakterizuje právě nevratné procesy. Kdybychom takový proces obrátili, musela by entropie klesat a to, jak Clausiovo tvrzení ukazuje, možné není.

Tvrzení o existenci čehokoliv je ovšem málo obsažné. Alespoň v limitním případě kvazirovnovážných (tj. téměř vratných) procesů nejde u entropie jen tak o ledajakou funkci stavu, ale o takovou funkci, jejíž elementární změna dává, při vynásobení

absolutní teplotou  $T$  (při níž proces probíhá), změnu tepla. Přivedu-li tedy do rovnovážného systému vratným způsobem elementární množství tepla  $\delta Q$ , pak je toto množství spjato právě s elementární doprovázející změnou  $dS$  celkové entropie systému  $S$  známým vztahem

$$\delta Q = T \cdot dS. \quad (2)$$

S dnešními znalostmi o souvislosti tepla, teploty a vnitřního pohybu v hmotě to již samo o sobě dává tušit souvislost entropie s mírou neuspořádanosti, resp. nepořádku. Přesné určení této souvislosti provedl jako první Rakušan Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906) r. 1877 pro klasický stacionární systém izolovaný od svého okolí. Boltzmannovo tvrzení zní, řečeno velmi volně dnešními slovy, že entropie takového systému je úměrná přirozenému logaritmu pravděpodobnosti realizace libovolného stavu systému s energií menší nebo rovnou energii zkoumaného systému. Koefficient úměrnosti je až na znaménko roven známé Boltzmannově konstantě  $k_B$ . (Hodnotu této konstanty ovšem určil až Max Planck r. 1900 [2].) Čili roste-li neuspořádanost v systému např. se vzrůstem vnitřní energie (teploty při dodání tepla apod.), počet dostupných stavů se zvětšuje. Pravděpodobnost realizace každého z nich tudíž klesá, tj. entropie roste. Boltzmann byl na svůj objev tak hrdý, že si nechal dát na svůj náhrobek pouze jméno, data narození a úmrtí, a pak uvedený vzorec pro entropii. Protože svým vzorcem (a též svou známou rovnicí) příliš předběhl dobu, dostal se pod tlak svého nechápajícího okolí. Snad toto je jeden z důvodů, proč nakonec skončil sebevraždou.

Pojem entropie a její statistické interpretace jako míry nepořádku dnes již dávno překročil hranice fyziky. Používá se dnes dokonce i v takových oblastech, jako je počítačová rekonstrukce signálů vysílaných kosmickými sondami. Za zmínku pro pochopení smyslu entropie ještě stojí, že význačný americký matematický fyzik Josiah Willard Gibbs (1839–1903), který vlastně završil moderní tvar statistické fyziky (související s termodynamikou mj. též uvedeným Boltzmannovým vztahem), odkazoval na entropii jako na míru změní (v originále „mixed-upedness“) v systému.

### 3. Třetí věta termodynamiky

V tom, co bude následovat, vlastně třetí větu potřebovat nebudeme. Uvádíme ji jen pro úplnost historického přehledu. Jejím autorem byl r. 1906 Walter Nernst (1864–1941), který vycházející z pozorování tepelného zbarvení produktů chemických procesů prohlásil, že entropie chemicky stejnorodého tělesa se v blízkosti absolutní nuly blíží ke konstantní hodnotě. Za to, že dnes můžeme tvrdit, že touto hodnotou je (při standardní definici entropie v kvantové teorii a pokud neexistuje degenerace základního stavu systému) přímo nula, vdčíme Maxi Planckovi. Z klasické definice entropie tento poslední výsledek ovšem plynout nemůže. Pro to máme dva důvody. Předně je v limitě absolutní nuly klasická fyzika dobře nepoužitelná, a dále v termodynamice vlastně vždy definujeme jen rozdíl hodnot entropií (viz např. vztah (2)). Tedy entropie je takto definována až na aditivní konstantu. Odtud plyne, že uvedená třetí věta termodynamiky, též nazývaná Nernstovou větou, je vlastně tvrzením kvantové fyziky.

#### 4. Perpetuum mobile druhého druhu a Maxwellův démon

Zmíněné vlastnosti a sama existence entropie jako stavové funkce nedávala lidem spát od samého začátku. Již v r. 1906 se Maxovi von Laue (1879–1960) podařilo ukázat, že složením dvou koherentních paprsků světla vzniklých odrazem a lomem z jednoho paprsku původního (tém dvěma koherentními paprskům bychom mohli, protože jsou prostorově odděleny, naivně připsat vlastnost vzájemné statistické nezávislosti a tudíž entropii větší, než byla entropie původního paprsku) se dá získat opět jediný paprsek s vlastnostmi identickými s původním. Čili jako by entropie systému dvou paprsků složením opět klesla. Rozpor zmizí, začneme-li si uvědomovat, že fázové souvislosti (v našem případě mezi dvěma koherentními paprsky) způsobují statistickou závislost i odlehlých systémů. Čili že entropie paprsku se rozdělením na dva nezmění. A obecněji že fázové souvislosti a (ještě obecněji) statistická nezávislost systémů, pro něž entropii a s ní spjaté efekty zkoumáme, je věcí nesmírně závažnou a citlivou. S uvážením těchto jemných detailů se pak stane zřejmým, že zde žádný rozpor neexistuje. Obdobná situace se opakovala mnohokrát.

Přijmeme tedy, že druhá věta termodynamická platí. Pak tedy nemůže existovat *perpetuum mobile* 2. druhu, tj. stroj, který by konal práci na úkor pouze tepla rezervoáru, aniž by potřeboval druhý (a v tom případě studenější) rezervoár pro zmíněnou kompenzaci. Naproti tomu James Clerk Maxwell (1831–1879) navrhl „systém“, který by mohl sloužit jako protipříklad. Je třeba zdůraznit, že sám Maxwell explicitně neříká, že tento protipříklad je správný. Neříká však ani, že je chybný. Vznik tohoto extrémně zajímavého systému, tzv. Maxwellova démona<sup>3)</sup>, se obvykle klade do let 1870 nebo 1871. Tento démon byl navržen v Maxwellově učebnici „Theory of Heat“, která měla vyjít r. 1871.<sup>4)</sup> Autorům se podařilo najít na ni přesný odkaz [7], na její ranou

---

<sup>3)</sup> Profesor Václav Petržílka (1905–1976) razil pro český ekvivalent termín Maxwellův čertík.

<sup>4)</sup> Dodatečně se autorům podařilo najít další a dřívější prameny. Především Josef Loschmidt už r. 1869 otiskl práci, kde se objevuje návrh principů práce systému, který by byl schopen 2. větu termodynamiky narušit [4]. Tento systém neměl antropomorfské rysy Maxwellova démona, kterého jinak dosti připomínal. Žádný konkrétní mechanismus, který by uvedené principy práce (propouštění do předem prázdné části prostoru jen takové molekuly plynu z okolí, které mají větší než střední hodnotu rychlosti, a takto akumulovat teplo ve vydělené části systému) umožňoval, ovšem Loschmidt nenavrhl. Přesto však nelze upřít prvenství Maxwellovi. Zachoval se jeho dopis z r. 1867, který adresoval P. G. Taitovi a v němž je jeho démon poprvé zmíněn — viz E. E. DAUB, v [5], str. 39. V tomto pramenu lze též najít zajímavou drobnost ke vzniku samotného názvu „Maxwellův démon“. Maxwell sám explicitně navrhuje nenazývat svého démona démonem, ale záklopkou — viz jeho dopis adresovaný Lordu Rayleighimu (vlastním jménem John William Strutt, dopis je z r. 1870, citováno podle E. E. Dauba z [5], str. 43. Všeobecně se předpokládá, že autorem termínu „démon“ je Thomson, který (ovšem teprve) r. 1874 proslovil o démonu slavnou přednášku v Edinburské královské akademii — viz též [6]. V této přednášce Thomson termín „démon“ skutečně explicitně používá, ale připisuje ho Maxwellovi [6] (citováno „... definice »démona«, podle použití tohoto slova Maxwellem ...“). Těžko se to dnes srovnává s jiným, tentokrát nedatovaným dopisem Taitovi, v němž Maxwell říká: „... Ohledně démonů. 1. Kdo jim dal toto jméno? Thomson. 2. ...“ (citováno podle H. S. LEFFA a A. F. REXE, v [5], str. 5).

americkou reedici [8] a dva nejstarší německé překlady (oba k dispozici v Národní knihovně v Praze) [9, 10]. Z nich budeme citovat.

Démon je v uvedené knize navržen v kapitole s názvem (v překladu) „Omezení druhé hlavní věty termodynamiky“ [10], resp. „. . . dynamické teorie tepla“ [9]. Říká se (podle [10]): „. . . Toto je smysl druhé hlavní věty termodynamiky; ta je bezpochyby správná, pokud máme co do činění pouze s tělesy s velkými hmotnostmi a nemáme žádnou možnost vnímat a pracovat s jednotlivými molekulami, z nichž hmota sestává. Když si nyní nicméně představíme takového tvora, jehož schopnosti jsou tak zbystřeny, že může sledovat každou molekulu v jejím pohybu, tak by takovýto tvor, jehož vlastnosti jsou ale právě tak podstatně konečné jako naše, byl schopen toho, co je pro nás nemožné. . . .“ Pak následuje popis démona, k němuž se dostaneme. Zde chceme přerušit tok Maxwellových myšlenek poukazem na to, že co bylo nemožné v jeho době, nemusí být zcela nemožné nyní. Nemyslíme tím možnost „. . . sledovat každou molekulu v jejím pohybu. . .“, ale testovat její stav nebo např. polohu. Připomeňme, že je známa řada organických molekul (makromolekul), které mění svůj tvar (polohu v membráně atp.), pokud se na její specifické místo (biologové mluví o receptoru) naváže specifický iont, molekula nebo molekulární skupina. Vzniká tedy otázka: Nemůže tím démonem, o němž mluví Maxwell, třeba být velká organická molekula? Druhou věcí, na niž bychom chtěli obrátit ve zmíněném citátu pozornost, je to, že Maxwell explicitně mluví o tělesech s velkými hmotnostmi. Takovými tělesy obvykle makromolekuly ještě stále nejsou. (Dnes se na tato stará varování běžně zapomíná a druhá věta termodynamická se bez rozmyšlení aplikuje např. i v molekulárním světě.) Vzhledem k tomu, o čem bude řeč dále, to tedy vypadá tak, jako by se Maxwellovi díky jeho genialitě podařilo dokonale vyhnout řadě pozdějších možných výhrad.

Vraťme se k toku Maxwellových myšlenek. Po citované pasáži Maxwell vysvětluje, co si představuje pod takovým tvorem (démonem). Vezměme si např. (v nejjednodušší formě) velkou nádobu s plynem a rozdělme ji přepážkou s malým otvorem, který je překryt vrátky. U nich sedí onen démon a dívá se, která molekula běží zprava a která zleva. Běží-li zleva rychlá (pomalá) molekula, pak jí vrátka otevře (zavře). Naopak běží-li zprava rychlá (pomalá) molekula, pak jí vrátka zavře (otevře). Evidentně takto vzniká rozdíl teplot, který lze pak následně (a nyní už přesně v souladu s druhou větou termodynamiky) využít k vykonání práce (resp. konverzi na jiný použitelný zdroj energie). Tedy pro celý proces včetně rozdělování molekul podle rychlosti u vrátek v přepážce by druhá věta termodynamická nemohla platit. Měli bychom totiž k dispozici *perpetuum mobile* 2. druhu. Není vůbec těžké si představit modifikaci činnosti tohoto démona, při níž vzniká rozdíl tlaků, rovněž využitelný nejruznějšími způsoby. (K tomu stačí, aby démon pouštěl pomalé i rychlé molekuly skrz přepážku pouze jedním směrem.) Všimněme si, že zde nikde není kompenzace, protože se tu nikde neobjevuje druhá lázeň (rezervoár). Obě půlky dělené nádoby totiž tvoří dohromady systém, z něhož (k němuž) se již teplo nikam neodvádí (ani nepřivádí).

Z mnoha možných modifikací Maxwellova démona se zmiňme ještě o jedné, která je uvedena v knize Wilhelma Breniga [11]. Jde opět o izolovanou nádobu s plynem, která je rozdělena přepážkou, a na ní jsou z jedné strany otvoru (tj. nikoliv v otvoru) vrátka



překrývající otvor v přepážce. Ta jsou upevněna na osičce, která je přímo u stěny otvoru tak, že vrátka se mohou kolem ní volně otáčet a onen otvor zavírat nebo otvírat. Otevření vrátek se tedy děje např. při otočení vrátek doprava, naopak opačná poloha vrátek doleva znamená překrytí otvoru. Otvor i vrátka však musí být tak extrémně malé (resp. plyn tak zředěný), abychom mohli uvažovat nárazy jednotlivých molekul jako individuální události, které na stav vrátek působí. Žádného démona však k vrátkům neposadíme (máme tedy „démona bez démona“) a necháme jen vrátka, aby se podřizovala nárazům molekul plynu. Nyní, zvolíme-li si vhodně hmotnost vrátek, může to podle velmi zjednodušené úvahy dopadnout tak, že rychlá molekula zleva si vrátka doprava otevře, tj. pronikne do pravé půlky prostoru. Naopak rychlá molekula zprava si vrátka přirazí, čili v pravé půlce prostoru zůstane. Pomalé molekuly by naopak vrátky nepohnuly. Jinými slovy, vyšel by koneckonců rozdíl tlaků i teplot mezi oběma částmi nádoby s plynem, který by bylo možno použít k vykonání práce. Prof. Brenig nerozebírá detailně obecnou situaci. Zmiňuje se však, že pro těžká vrátka žádný efekt nedostaneme, zatímco lehká vrátka by se pohybovala nahodile, v rozporu s tím, co se od nich očekává. Tedy výsledný efekt by byl nulový. Zdůrazněme zde, že to, co by tomuto „démonu bez démona“ pro jeho úspěšnou činnost chybělo, je dostatečně silná korelace (vzájemná statistická souvislost) mezi polohou a stavem přenášené částice na jedné straně a stavem vrátek na straně druhé. Tato poznámka se nám hodí dále.

Tak, jak byl původní Maxwellův démon (sedící u vrátek a propouštějící, resp. zadržující rychlé a pomalé molekuly podle předem daných kritérií) navržen, ve skutečnosti pracovat nemůže. První možná námitka je spjata s poznatkem získaným Gustavem Robertem Kirchhoffem (1824–87) roku 1859. Jde o to, že poměr tzv. spektrální odrazivosti a pohltivosti libovolného elektromagnetického záření dopadajícího na hmotnou stěnu je funkcí frekvence záření a teploty, nikoliv však druhu materiálu stěny. Jinými slovy, jestli se v některém materiálu záření jisté frekvence více pohlcuje než v jiném materiálu při téže teplotě, pak se také z tohoto materiálu při stále stejné teplotě tolikrát více vyzářuje. Znamená to, že když vytvoříme dutinu z libovolných materiálů a udržujeme stěny na konstantní teplotě, je tepelné záření v dutině zcela nezávislé na materiálu stěn (ale i geometrickém tvaru) dutiny. To byl první z řady poznatků vedoucích k zavedení pojmu záření absolutně černého tělesa (absolutně černým tělesem rozumíme takové těleso, které zcela pohltí veškeré záření na ně dopadající) a koneckonců, po dalších 41 letech a díky Maxi Planckovi, ke vzniku kvantové teorie. Pro nás má ale uvedený Kirchhoffův zákon ten zásadní význam, že pokud jej můžeme aplikovat na démona dívajícího se na molekuly obklopené uvnitř objemu plynu rovnovážným zářením černého tělesa, dojdeme k závěru, že démon by byl slepý. Ne doslova, ale přece: Viděl by totiž stejné záření v libovolném směru, ať už by v tomto směru byla částice (molekula) nebo protější stěna nádoby. Jinými slovy, démon by si na molekuly plynu musil posvítit nerovnovážným zářením, aby byl schopen detekovat nabíhající molekuly a zjistit např. něco o jejich rychlosti. Tím okamžikem je ale celý půvab démona ztracen, protože tím by dodával do systému molekul plynu energii, kterou by pak jen na konci mohl, ze vznikajícího rozdílu teplot mezi oběma polovinami nádoby s plynem, nanejvýš dostat zpět. Čili žádné *perpetuum mobile* druhého druhu, jak bychom očekávali.

Stejně problematická by se ukázala činnost démona z hlediska entropie systému. Tuto analýzu zveřejnil r. 1929 Leo Szilard (1898–1964) [12]. Základní problém spočívá v tom, že démon sám vlastně sedí mimo systém a svým rozhodováním (zavíráním a otvíráním vrátek) náš systém ovlivňuje zvnějšku. Tím odebírá systému entropii. Jenže samotný fakt měření spjatý s démonovým rozhodováním je spojen s produkcí entropie. Tím nedochází k poklesu celkové entropie v důsledku pořádku vznikajícího tím, že by se část systému (díky odčerpání „horkých“ molekul) ochlazovala. Čili druhá věta termodynamická narušena není. Je zajímavé, že uvedená Szilardova práce zahrnuje pojem „bitu“, který se později stal základním kamenem teorie informace, a poprvé uvádí vztah pro změnu entropie  $\Delta S = k_B \ln 2$  spjatou s binárním rozhodováním.

Ukončíme tuto exkurzi do historie Maxwellova démona dvěma poznámkami. Především chceme odkázat čtenáře, který by se o tuto problematiku chtěl více zajímat, na přehledný a ne tak starý článek [13], kde je i řada zajímavých údajů a odkazů. Konečně chceme varovat, že se občas vyskytne pojem Maxwellova démona tam, kam nepatří a kde žádný démon vlastně není. V tomto případě jde spíše o jakési jazykové synonymum vyjadřující, že něco mimo nás je na první pohled záhadné a nepochopitelné. Takový „pseudodémon“ však může mít i docela racionální jádro [14].

## 5. Izotermický Maxwellův démon: Jaký musí být

Než shrneme situaci, poznamenejme, že se doposud podařilo odvodit analyticky druhou větu termodynamickou z mikroskopických pohybových zákonů jen v klasické limitě. V tomto případě pak ještě navíc potřebujeme rozvoj v malém parametru definovaném jako poměr dosahu mezičásticových sil k velikosti systému (druhá věta termodynamická pak vychází v prvním řádu v tomto parametru) [15]. Čili shrňme, co je třeba požadovat, jestliže budeme chtít sestavit systém, který se bude chovat jako Maxwellův démon, ale bude mít (pokud se bude řídit fyzikálními zákony) naději pracovat tak, aby platnost druhé věty termodynamiky byla narušena.

Především by uvedený systém neměl být současně klasický a současně příliš velký. Když se vrátíme k již uvedeným citátům z Maxwellovy učebnice, připadá nám, jako by si zálužnosti „dostatečně malých systémů“, na něž hodláme dále hřešit, snad i v tušení platnosti jiné než klasické fyziky Maxwell uvědomoval. Je-li ale systém dostatečně malý, nemáme již naději vystačit pouze s klasickou fyzikou. Proto vše dále se již bude týkat výlučně kvantové fyziky. Uvědomme si ale, že v principu lze každý systém chápat jako libovolně velký tak, že k němu připojíme libovolně velkou část jeho okolí. Proto je třeba „malost“ našeho systému upřesnit jako malost jeho aktivní části.

Dále je třeba si uvědomit, že není v principu nutné (tak jak to dělal původní Maxwellův démon) zjišťovat současně souřadnice i rychlost částic, s nimiž by démon zacházel. My jen potřebujeme jakési zavírání a otvírání „vrátek“ (chceme-li, reakčních kanálů), připomínající princip zámku a klíče, který pomáhá molekulární biologii vysvětlit aktivitu řady enzymů. Každé takové zavření nebo otevření „vrátek“ může následovat při nasednutí specifické částice na místa v biologii nazývaná receptory. Pak

může, jak se to v živé hmotě při mnoha procesech děje, nastat změna lokální konfigurace (samotné konfigurace velké organické molekuly nesoucí receptor nebo orientace takové molekuly vůči jejímu okolí atp.), která vlastně to zavírání a otvírání „vrátek“ představuje. Čili relace neurčitosti znemožňující v kvantové fyzice tázat se s libovolnou přesností na souřadnice i rychlost (hybnost) částic (tak jak to dělal původní Maxwellův démon) vůbec nemusí být omezující. Dodejme jen, že vlastně takovéto zavírání nebo otvírání „vrátek“ změnou konfigurací na úrovni molekul je vždy přechod do nižších energetických stavů po vzniku nestability systému. To mimochodem vůbec nemusí být jen kvantový jev. Stačí si představit od pravěku známou nestabilitu lodí, jestliže náklad (pasažéři) spolu s lodí samotnou mají své těžiště příliš vysoko.

Za třetí je vhodné si uvědomit, že z technických důvodů nemá smysl trvat, jako tomu bylo v případě Maxwellova démona, na rozlišování částic podle rychlostí. Stačí, aby sám démon byl hloupější a pouštěl např. částice jen jedním směrem. Vznikající rozdíl tlaků (koncentrací, chemických potenciálů) pak může, jak už bylo zmíněno, sloužit k získávání užitečné práce stejně jako u původního Maxwellova démona.

Za čtvrté naším démonem vůbec nemusí být inteligentní tvor, jak se od Maxwellova původního návrhu (patrně hlavně pro srozumitelnost a atraktivnost výkladu) prakticky vždy předpokládá. Pro elementární rozhodování na úrovni „ano, jestliže...“ resp. „ne, jestliže ne...“ stačí systém s několika málo hladinami, který je schopen reagovat např. svou topologickou nestabilitou na změny ve svém okolí (např. na příchod specifické částice).

Za páté je třeba, aby démon (pracující např. jako pumpa na částice) byl součástí systému. Pak jeho práce (rozhodování a otvírání či zavírání „vrátek“) musí být v souladu se zákony určujícími dynamiku systému. Tedy jeho činnost musí (protože už víme, že systém musí být kvantový) vyplývat ze Schrödingerovy, resp. Liouvilleovy rovnice.

Za šesté démon musí mít paměť (musí si pamatovat, že zaregistroval částici, aspoň po dobu, než částice otevřenými „vrátky“ projde). Musí ale umět zapomínat, aby začal znovu pracovat s „nezatíženou hlavou“ podle zcela stejných kritérií v okamžiku, kdy přijde další částice. Uvědomme si, že tato činnost je nevratná. Tedy musíme zabudovat do kvantové teorie něco, co tuto nevratnost způsobí. Tím je existence limitně nekonečného rezervoáru (čili lázně představující nekonečné okolí našeho systému), který svou interakcí s naším démonem (pumpou) jednak umožňuje tuto nevratnost, jednak umožňuje zapomínání (návrat démona do původního stavu poté, co částice projde), a konečně umožňuje dynamickou výměnu energie s démonem. Ta je potřebná pro získání energie k narušení druhé věty termodynamické, tj. k práci našeho *perpetua mobile*. Má-li tato lázeň (rezervoár) dobře definovatelnou teplotu, znamená to, že náš démon bude pracovat v izotermických podmínkách. Proto mu můžeme říkat (na rozdíl od původního Maxwellova démona) izotermický Maxwellův démon.

Za sedmé: Tato výměna energie znamená přechod „degradované“ (z hlediska použitelnosti v obvyklém smyslu) tepelné energie z lázně na systém, resp. zpět, a to alespoň částečně v přesně určených okamžicích, kdy je takové energetické kvantum potřebné. Toto si musí náš démon obstarat (zorganizovat) sám. Objevuje se

tedy nutný charakteristický rys *samoorganizace* systému a jeho bezprostředního okolí. Tato samoorganizace může vyplývat jen z interakce našeho systému sestávajícího z démona a přenášených (či jinak zpracovávaných) částic s okolím. Pokud bychom prokázali (pro což už dnes argumenty existují), že samotné dostatečně obecné okolí je schopno poskytovat hledaný „démonický“ efekt, znamená to požadavek silné interakce přenášených částic s okolím. Obdobná a dostatečně efektivní samoorganizace tohoto typu však dosud nebyla teoreticky pozorována, ač pro jiné typy silných korelací obdobných typů existuje řada argumentů z praxe. Důvodem je patrně to, že dosavadní teoretické metody používané pro zkoumání částicovo-částicových interakcí jsou převážně poruchové nebo založené na variačních metodách. Ty druhé předpokládají, že hledaný efekt je předpokládanou tzv. variační funkcí<sup>5)</sup> už umožněn, ne-li přímo předpokládán, pro což dosud kompletní obecný pracovní postup neexistuje. Naopak poruchové metody nepracují dobře se silnými interakcemi, což je právě náš případ. Z toho plyne poučení: Ve zvolených modelech pro námi zkoumaný efekt izotermického Maxwellova démona (kterých už dnes existuje řada) musí podstatné typy interakcí odpovědné za zmíněné silné korelace mezi stavy přenášených či zpracovávaných částic a stavy okolí (démona či lázně) být v takovém tvaru, že se budeme moci obejít bez silně omezujících přibližných metod.

Za osmé: Je obvykle velmi efektivní používat pro popis zmíněných silných korelací (s výraznými efekty silné vazby systému na systém) nelineární rovnice. Také my budeme pro ilustraci používat dále jeden takový nelineární model. Je však třeba si uvědomit, že základní rovnice kvantové teorie, tj. Schrödingerova rovnice, je jakožto rovnice pro vlnovou funkci lineární. Proto vždy by měl v takovýchto případech nelineárního modelu existovat dobře definovatelný vztah k výchozímu lineárnímu modelu založenému na lineární kvantové teorii. To je speciálně případ modelu diskutovaného dále. Chtěli bychom se však vždy vyhýbat modelům fenomenologického charakteru pracujícím s pojmy jako nelineární frikce, tření atp. To jsou totiž dobře definovatelné, ale fenomenologické veličiny, jejichž vztah k mikroskopické teorii je nejasný nebo velmi obtížný.

Konečně za deváté, už v souvislosti s prací Maxe von Laueho spojenou se skládáním koherentních světelných paprsků byla zmíněna role koherence, ztráty koherence, ztráty fáze (rozfázování) atp. Aniž bychom chtěli tento podstatný rys modelů izotermického Maxwellova démona zde detailněji rozebírat, chtěli bychom alespoň poukázat na důležitost fázových vztahů při zkoumání procesů v mikrosvětě. Fázové vztahy jsou totiž podstatné pro (nejen optickou) interferenci a procesy spjaté s narušováním druhé věty termodynamické lze totiž často chápat i jako interferenci více možných mechanismů přenosu. Protože v klasické fyzice částic nic jako interference neexistuje, máme o důvod více tvrdit, že naše modely musí být aspoň částečně kvantové.

---

<sup>5)</sup> Anglický termín „trial function“ by se zde velmi výstižně mohl překládat jako „pokusná funkce“.

## Jeden model izotermického Maxwellova démona

Na úvod této části bychom chtěli poznamenat, že si nehodláme zahrávat s důvěrou čtenářů a předkládat argumenty typu známého např. z nedávné minulosti, jako že „druhá věta termodynamiky je výsledek buržoasní pavědy“. Místo toho předložíme jeden (typický, ale velmi jednoduchý) model s řadou numericky velmi zodpovědně získaných výsledků a požádáme čtenáře, aby si udělal úsudek sám<sup>6</sup>). Model vychází ze zjednodušení kvantového modelu poprvé navrženého v [17]. Toto zjednodušení bylo poprvé navrženo v [18] a numerické výsledky zcela potvrzující očekávání jsou nyní (kromě ústního referátu V. Č. na pražské mezinárodní konferenci „Dynamical Processes in Condensed Molecular Systems 1997“) po nesmírně detailní a opatrné recenzní proceduře v páté verzi přijaty a otištěny ve Velké Británii [20]. Jen kvůli vhodnému naladění čtenářů bychom se chtěli zmínit, že výsledný efekt — jednosměrný přenos částic, který může případně probíhat i směrem „do kopce“, tj. proti působícím vnějším silám — byl možná již experimentálně pozorován [21].

Uvažujme pro jednoduchost jednu jedinou částici, která se může nalézat na třech místech (ve třech lokalizovaných stavech). Dvěma z těchto míst (jsou označena jako „-1“ a „0“) připišeme lokální hodnotu energie rovnou nule, zatímco třetímu z těchto míst připišeme hodnotu  $\delta\varepsilon$ . Budeme uvažovat hlavně případ  $\delta\varepsilon > 0$ . Důvodem je, že nás bude vzhledem k naší fyzikální motivaci především zajímat pravděpodobnost toho, že částice, kterou v čase  $t = 0$  umístíme kdekoliv, např. na místě „-1“, skončí nakonec na místě „+1“ s vyšší energií. Tudíž jaká je pravděpodobnost toho, že částice poleze „do kopce“. Je jasné, že pokud částici nespojíme s nějakým rezervoárem (lázní nebo termostatem), uvedený problém bude triviálně řešitelný prostředky kvantové mechaniky. Částice by pak oscilovala obecně mezi všemi třemi místy a rozdělení pravděpodobností jejího nalezení by nikdy nepřešlo ve stacionární rozdělení. Pokud bychom připojili rezervoár standardním způsobem a pokud bychom našemu systému nepřipsali nějaké specifické vlastnosti odpovědné za zkoumaný efekt izotermického Maxwellova démona, k ustavení stacionárního stavu v systému nakonec dojde a vznikne standardní situace, kdy především stavy s vyšší energií jsou obsazeny méně. Detailní rozdělení závisí na parametrech systému a hlavně na teplotě rezervoáru. K jeho vlivu se ještě vrátíme.

Představme si, že uvedená místa představují molekuly, z nichž prostřední (místo „0“) má ocásek představovaný nějakou molekulární skupinou. Tento ocásek míří v základním stavu, kdy částice na této molekule není, doleva, tj. spojuje místa „-1“ a „0“. Naopak místa „0“ a „+1“ spojena nejsou. Ten ocásek může ovšem mířit i doprava a spojovat místa „0“ a „+1“, tj. rozpojit naopak místa „-1“ a „0“. Takový stav ale předpokládáme jako energeticky nevýhodný. Čili ať na počátku mířil ocásek kamkoliv, tak se přetáčí (relaxuje) do stavu, kdy míří vlevo, pokud ovšem, jak jsme dosud předpokládali, částice na místě „0“ není. Co se ale stane, jestliže se tam částice dostane? V tom případě předpokládáme, že se stav molekuly „0“ s ocáskem vlevo stane naopak nestabilním a molekula „0“ relaxuje (bez ohledu na svůj počáteční stav) do

---

<sup>6</sup>) Takových modelů už dnes ovšem existuje několik [16–20].

stavu, kdy ocásek míří vpravo a spojuje místa „0“ a „+1“. Tím je naopak místo „-1“ od místa „0“ odepnuto.

Je takový proces možný? Jistě je, a to nejen v kvantovém, ale i v klasickém světě. Již byla zmíněna nestabilita lodí při přijmutí dodatečného nákladu vysoko nad střed vztlaku. Nestabilita např. struktury valinomycinu při nasednutí iontu  $K^+$  a podobně i u řady jiných molekul je též běžně známa a zdá se, že podobné jevy probíhají neustále ve všech živých organismech.

Jak tedy uvedený proces přenosu probíhá? Představme si, že na počátku je naše částice na místě „-1“. Protože v kvantové mechanice (obecněji v kvantové teorii) platí relace neurčitosti, je kvantová částice vždy „neklidná“, tj. určitě má snahu utéci z jakéhokoliv místa, pokud jí k tomu dáme příležitost. V našem případě k tomu příležitost má, protože uvedený ocásek míří od molekuly „0“ vlevo, tj. spojuje ji s místem (molekulou) „-1“. Tedy po nějaké době naše částice přejde přes ocásek a objeví se na místě „0“. Jakmile se to stane, bude pozice ocásku mířícího vlevo nestabilní, tj. ocásek se začíná přetáčet (relaxovat) do nového stavu, kdy bude naopak spojovat místa „0“ a „+1“, tj. místa „0“ a „-1“ budou rozepnutá. Teď je to otázka, kdo bude rychlejší. Ať jsou parametry jakékoliv, procesy v kvantovém světě jsou pravděpodobnostní, tj. někdy je rychlejší zpětný návrat částice („honem zpět“) na místo „-1“, jindy je rychlejší přepnutí ocásku. V prvním případě se situace opakuje znova od počátku. V druhém případě se částice ocitne na místě „0“ odepnutém od místa „-1“, a protože ocásek nyní míří doprava, má možnost přecházet jen na místo „+1“. Jenže toto místo má podle předpokladu vyšší energii (o energetický rozdíl  $\sim \delta\varepsilon$ ), tj. částice by musela jít na místo „+1“ do kopce. Tam se jí určitě chtít nebude. Klasickou částici by tam bylo možno dostat jen tím, že by ji tam něco „vystrčilo“. Jinými slovy, částice by musela dostat nějaký impuls (kvantum energie) od rezervoáru, aby na místo „+1“ vyběhla. Kvantovou částici tam lze také takto, za spoluúčasti rezervoáru (tj. při absorpci nutného rozdílu energie z rezervoáru), na místo „+1“ vystrčit. Opačné procesy, kdy se částice opět vrací na níže ležící místo „0“ a výsledný rozdíl energií je zpětně převzat rezervoárem (tj. okolím), jsou vždy pravděpodobnější. To je důvod, proč výše položená místa jsou standardně méně obsazena, jak nás to ostatně učí obvyklá rovnovážná statistická fyzika. U kvantové částice ale máme i jiné mechanismy. Jak už bylo řečeno, je kvantová částice vždy „neklidná“, a pokud jí dáme možnost (v našem případě prostřednictvím ocásku nyní mířícího vpravo) navštívit místo „+1“, určitě to udělá. Příčinu lze hledat opět v relacích neurčitosti. Je třeba se zmínit o tom, že se jí tam třeba i „moc chtít nebude“, ale občas tam vždycky přejde. A pokud tam přejde, nebude k tomu potřebovat ani špetku energie z rezervoáru! Abychom se o tom přesvědčili, k tomu stačí vzít Schrödingerovu rovnici v maticovém tvaru pro asymetrický dimer zcela izolovaný od svého okolí

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0, & J \\ J, & \varepsilon \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Zde  $J$  je obvyklý přeskokový (rezonanční) integrál. Řešení je známo z elementárních učebnic kvantové mechaniky jako superpozice dvou stacionárních řešení, v nichž v obou je částice částečně lokalizována na místě „1“ i na místě „2“. Tedy začneme-li

s počáteční podmínkou  $\psi_1(t=0) = 1 - \psi_2(t=0) = 1$ , tj. s částicí zcela na místě „1“, v dalších časech se na místě „2“ objeví též (střídavě bude mezi oběma místy oscilovat). K tomu nepotřebuje žádnou dodávanou energii. Zdánlivý rozpor se zákonem zachování energie spočívá v tom, že právě vhodná distribuce částice na *obě* místa určuje energii stacionárních stavů. Jiný způsob, jak pochopit to, že částice může pokračovat „do kopce“, aniž je jí k tomu dodávána potřebná energie, je uvědomit si analogii s obvyklým tunelovým jevem. Pronikne-li částice pod obvyklou potenciální bariéru, kde její celková energie je menší než potenciální, nejde o rozpor se zákonem zachování energie, protože zadetekovat tuto částici v takovéto „klasicky zakázané“ oblasti znamená narušit její stav natolik, že její celková energie se už dostane nad potenciální energii v místě, kde jsme částici pod bariérou našli. Tady vystupuje významně akt detekce částice, tj. akt měření. My se takovému měření v případě našeho systému se třemi místy vyhneme a necháme celý systém sám o sobě tak, aby byl schopen na výskyt částice v „zakázané oblasti“ (tj. na místě „+1“) zareagovat sám. Jistým způsobem chápáno je tedy tím měřicím přístrojem část samotného systému, konkrétně ocásek, který nyní míří doprava.

Předpokládejme, že se tedy částice (která se z místa „0“ na místo „-1“ vrátit nemůže) na místě „+1“ opravdu vyskytne. Poloha ocásku doprava se pak stane nestabilní a ocásek se začne převracet zpět doleva (vrátka se začnou zavírat). Znovu vzniká otázka, co je rychlejší. Opět protože kvantové procesy jsou pravděpodobnostní, jednu může být v návratu na místo „0“ rychlejší částice, jindy mohou být rychlejší vrátka. V prvním případě se opakuje opět celý proces od poloviny. Částice zavírajícími se vrátky pronikla na místo „0“. Tím se opět ocásek začne převracet doprava a vracíme se k předchozí situaci. Anebo, v druhém případě, částice z místa „+1“ nestačila zavírajícími se vrátky uniknout a zůstala na místě „+1“. V tom případě se vrátka za ní zcela zavřou, tj. ocásek vedoucí od místa „0“ se od místa „+1“ odklopí a naopak se přiklopí k místu „-1“. Jako by čekal na další částici. Tu my už ale v našem zjednodušeném systému nemáme. Naše jediná částice zůstává uvězněna na místě „+1“ s vyšší potenciální energií a stav už zůstane časově neproměnný. Tudíž uvedená potenciální energie je opravdu částicí získána a lze ji nyní (jakýmkoliv dalším mechanismem, který my už ale v našem jednoduchém systému nemáme) využívat. Tady je ještě třeba řešit otázku možnosti uvolnění částice z případných chemických vazeb související s tzv. rozfázováním. K tomu se dostaneme dále. Další otázkou je, odkud se však tato získaná energie vzala. I k tomu se dostaneme dále. Zatím jen zformulujme naši úlohu do celkem jednoduchého matematického zápisu. Naš model ve skutečnosti znamená řešit soustavu rovnic

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_{-1}(t) \\ \psi_0(t) \\ \psi_1(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0, & J \cdot (1 - z(t)), & 0 \\ J \cdot (1 - z(t)), & -\varepsilon z(t), & I \cdot (1 + z(t)) \\ 0, & I \cdot (1 + z(t)), & \delta\varepsilon \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_{-1}(t) \\ \psi_0(t) \\ \psi_1(t) \end{pmatrix} \quad (4)$$

a

$$\frac{\partial}{\partial t} z(t) = -\gamma [z(t) + 1 - 2|\psi_0(t)|^2]. \quad (5)$$

Opět  $J$  a  $I$  jsou přeskokové integrály. Rovnice (4) je vlastně Schrödingerova rovnice v maticovém tvaru pro maticový (sloupcový) tvar vlnové funkce, tj. pro amplitudy

pravděpodobnosti  $\psi_n(t)$  nalezení částice na odpovídajících místech s  $n = 0$  či  $\pm 1$ . Rovnice (5) určuje časový průběh proměnné  $z(t)$ , která se ve Schrödingerově rovnici (4) vyskytuje. Co je to za proměnnou?

Vrátíme se ještě jednou k uvedenému popisu procesu, který vede k přenosu částice směrem „do kopce“. Tam vystupují dva stavy molekuly (místa) „0“, resp. na ni navázaného ocásku. Označme si pro konkrétnost stav s ocáskem směrem doleva (spojujícím místa „-1“ a „0“) jako  $|l\rangle$  a stav s ocáskem doprava (propojujícím místa „0“ a „+1“) jako  $|p\rangle$ . Protože přenos částice je podle předpokladu možný pouze po tomto ocásku, měl by odpovídající člen v původním kvantovém Hamiltoniánu modelu znít jako  $2J(c_{-1}^\dagger c_0 + c_0^\dagger c_{-1}) \otimes |l\rangle\langle l| + 2I(c_1^\dagger c_0 + c_0^\dagger c_1) \otimes |p\rangle\langle p|$ . Tak tomu taky je (viz [18]). Členy  $|l\rangle\langle l|$  a  $|p\rangle\langle p|$  zajišťují, že k přenosu dojde opravdu jen při odpovídající poloze ocásku. Označíme-li si operátor rozdílu populací stavů ocásku jako  $\hat{z} \equiv |p\rangle\langle p| - |l\rangle\langle l|$  a uvědomíme-li si, že jednotkový operátor  $\hat{1} = |p\rangle\langle p| + |l\rangle\langle l|$  (ocásek totiž může mířit jen vpravo nebo vlevo, jiné možnosti nejsou, tj. naše dva stavy ocásku tvoří v prostoru stavů ocásku tzv. úplný systém), pak nám vyjde již uvedený přenosový člen v Hamiltoniánu jako  $J(c_{-1}^\dagger c_0 + c_0^\dagger c_{-1}) \otimes (1 - \hat{z}) + I(c_1^\dagger c_0 + c_0^\dagger c_1) \otimes (1 + \hat{z})$ . Tedy pokud upravíme náš model v tom smyslu, že nahradíme kvantovou proměnnou  $\hat{z}$  její střední hodnotou  $z(t)$ , dostaneme se přímo k naší Schrödingerově rovnici (4). Jinými slovy, naše proměnná  $z(t)$  v (4) vyjadřuje střední rozdíl populací stavů ocásku mířícího vpravo a vlevo. Tudíž rovnice (5) je rovnicí popisující (v rámci našeho modelu exponenciální) relaxaci průměrné populace stavů ocásku ke stavu, který odpovídá pravděpodobnosti nalezení naší částice na místě nula (tj. receptoru, kde výskyt částice způsobí nestabilitu ocásku vedoucí k jeho překlopení). Všimněme si, že pokud částice na místě „0“ není (resp. je), je  $|\psi_0(t)|^2 = 0$  (resp. 1). Držíme-li po nějakou chvilku toto obsazení, pak (5) správně popisuje relaxaci  $z(t)$  k  $-1$  (resp. k  $+1$ ). To odpovídá tomu, že se ocásek nastaví do stavu, jaký pro přenos potřebujeme.

V souvislosti s tím, co bylo právě řečeno, je velmi důležité si položit otázku, do jaké míry jsme mohli ovlivnit tendenci částice k jednosměrnému přechodu „-1“  $\rightarrow$  „+1“ tím, že jsme místo operátoru rozdílu populací stavů ocásku  $\hat{z}$  použili v našem modelu jeho střední hodnotu  $z(t)$ . Je třeba si uvědomit, že v původním čistě kvantovém modelu jsou vrátka mezi jednotlivými místy vždy buď úplně otevřená, nebo úplně zavřená (ocásek může mířit jen doprava nebo doleva). Podle stavu vrátek pak částice mezi jednotlivými místy přechází nebo ne. Ocásek (tj. naše vrátka) pak reaguje na přítomnost naší částice na místě „0“ v *témže* systému kvantového souboru identických systémů našeho typu. Nahradíme-li  $\hat{z}$  jeho střední hodnotou, budou se vrátka otvírat a zavírat ne jako reakce na to, zda v *témže* systému částice vrátka prošla, ale jako reakce na pravděpodobnost toho, že *ve střední hodnotě na celém souboru* jednotlivé částice vrátka prošly nebo ne. Navíc operátor  $\hat{z}$  má vlastní hodnoty vždy jen  $\pm 1$ . Tedy v původním modelu jsou vrátka pro každou částici na každém systému v souboru a v každém okamžiku vždy zcela otevřená či zcela zavřená. V našem modelu je vždy  $z(t)$  (jakožto střední hodnota  $\hat{z}$  přes celý soubor) obecně uvnitř intervalu  $(-1, 1)$  a ke krajním hodnotám  $\pm 1$  (pokud nejsou součástí počátečních podmínek) se  $z(t)$  pouze může asymptoticky blížit. Oba tyto charakteristické rysy znamenají, že vrátka se chovají zpožděně a ne zcela se dovírají. Jinými slovy, ve srovnání s původním kvantovým



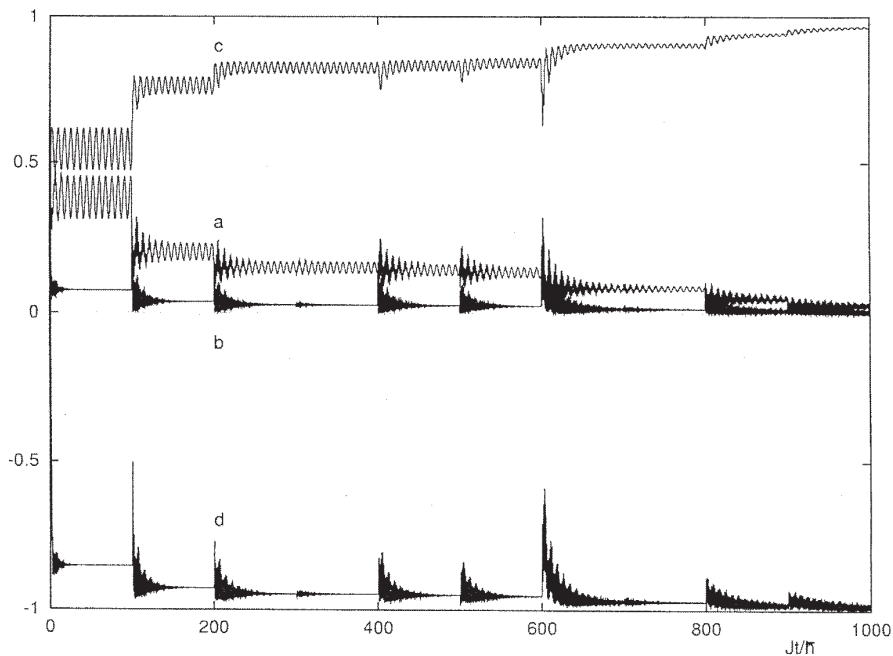
modelem [17, 18] je v našem modelu tendence k jednosměrnému přenosu (včetně přenosu „do kopce“, tj. proti vnějším působícím silám) podceněna. Tudíž jestliže nám v našem modelu takový přenos přesto vyjde, můžeme ho očekávat v původním kvantovém modelu tím spíš (a tím i rychleji probíhající).

Než přejdeme k numerickým výsledkům, zbývá vyřešit dvě věci, které spolu souvisejí: tzv. rozfázování a původ potenciální (a později využitelné) energie, kterou částice při přechodu na výše položené místo „+1“ získá. Rozfázování je proces, v němž se pod vlivem interakce s okolím musí postupně ztrácet relativní fáze složek vlnové funkce (tj. amplitud pravděpodobnosti nalezení částice na jednotlivých místech)  $\psi_n(t)$ . My máme v našem zjednodušeném modelu interakci s lázni zcela nahrazenou např. efektivní (tj. taky teplotně závislou) konstantou  $\gamma$  v (5). Tím jsou zcela vynechány fluktuace prostředí, které je třeba zpětně do modelu dopravit. V opačném případě se dá ukázat, že předkládaný jev se nemůže dobře uskutečnit. Abychom pochopili proč, je třeba si uvědomit, že jsme již při vysvětlování, jak proces přenosu probíhá, zacházeli s částicí, jako by vždy byla na tom či onom místě. To obecně není pravda. Když si jako příklad vezmeme jednodušší systém, např. též již zmíněný dimer, vidíme, že např. jeho základní stav je charakterizován (ve srovnání s excitovaným stavem) zcela určitým a charakteristickým vztahem fází  $\psi_1$  a  $\psi_2$ . Podobný charakteristický (ale jiný) vztah je mezi komponentami vlnové funkce  $\psi_n$  ve vzbuzeném stavu. Takové fázové vztahy určují případný vznik chemické (kovalentní, resp. smíšené kovalentně iontové) vazby mezi místy v dimeru. Je-li např. elektron v takovém vazebním stavu, není ve skutečnosti ani na jednom, ani na druhém místě. Je spíše na obou místech současně, tj. jakoby jednou nohou na jednom místě a druhou nohou na místě druhém. Nedojde-li k narušení takové vazby, tj. k dynamickému narušování uvedených fázových vztahů, částice se vždy bude cítit vázána k ostatním místům a její tendence k přechodu na další a další místa bude potlačena. Takové narušování fázových vztahů je tedy nutné a je důsledkem neustále probíhající interakce našeho systému s okolím. Zdaleka ne každý akt takové interakce musí už nutně vést k přechodům, my naopak potřebujeme velké množství takovýchto aktů, které jen narušují uvedené fázové vztahy (tj. virtuálně vznikající chemické vazby). Takovou stále probíhající interakci lze přirovnávat k neustálému (a to dostatečně intenzivnímu) okopávání systému jeho okolím. Nutná dostatečná intenzita takového okopávání je příčinou, proč jsou podobné efekty nedostupné pomocí obvyklých poruchových metod (tj. proč zůstávají běžně našemu zkoumání skryty). Toto okopávání (způsobené vlastně nekoordinovanými tepelnými kmity v lázni, které si sám systém vhodně zkoordinuje) je však oním hledaným zdrojem energie, kterou na konci našeho procesu přenosu nalézáme přetransformovanou do potenciální energie částic, která už další využití připouští.

## 7. Numerické výsledky

Zde bychom se především měli zmínit, jak se implementovalo uvedené rozfázování. Přesně v duchu toho, jak se uvedené procesy modelují např. při popisu pohybu klasické brownovské částice, můžeme předpokládat, že na každém separátním členu souboru

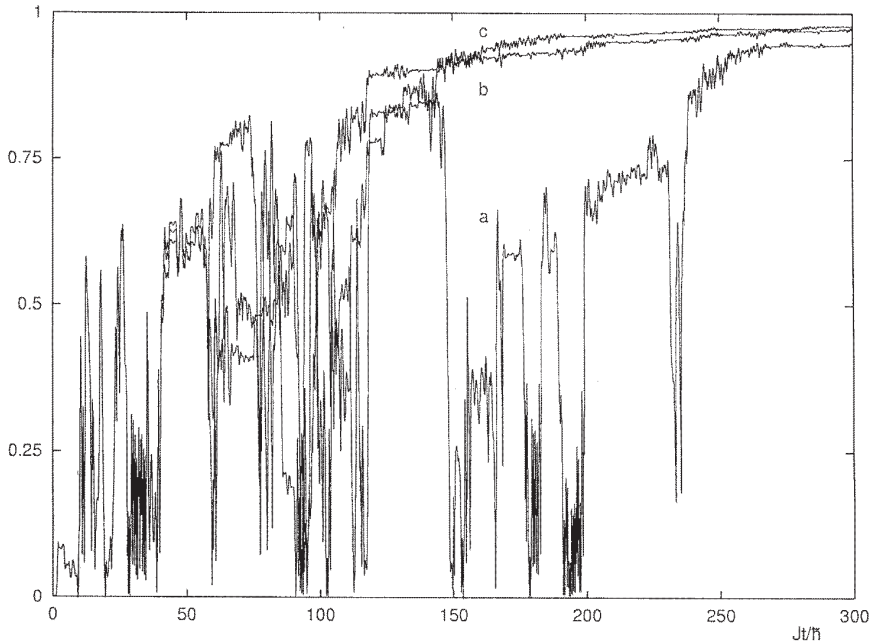
dochází ke ztrátě fáze např.  $\psi_0(t)$  jakoby pod vlivem nesmírně krátce trvajícího nárazu lehké částice z okolí, tj. v přesně definovaných časových okamžicích. (Na jiném členu souboru by tyto okamžiky mohly být jiné, výsledek je ale vždy stejný — k přenosu částice na místo „+1“ nakonec dojde, pokud je toto rozfázování dostatečně intenzivní.) Jsou různé způsoby realizace takového procesu. Pro jednoduchost zde ukážeme výsledky, kdy okamžiky rozfázování  $t_i$  jsou vybrány ekvidistantně na kladné časové ose s časovým krokem  $\Delta t$  a nově vzniklá fáze komplexní amplitudy  $\psi_0(t_i)$  (nikoliv však  $\psi_n(t_i)$  pro  $n = \pm 1$ ) je vždy vybrána jako zcela nahodilá. Tím se fázové vztahy mezi  $\psi_n(t_i)$  (tj. i případně vzniklé vazby) naruší. Mezi časovými okamžiky  $t_i = i \cdot \Delta t$  se náš systém vyvíjí vždy podle našich rovnic (4–5). Vždy je na počátku částice na místě „-1“ (tj.  $\psi_{-1}(0) = 1 - \psi_0(0) = 1 - \psi_{+1}(0) = 1$ ). Pro jiné případy jsou výsledky kvalitativně stejné.



Obr. 1. Časová závislost pravděpodobností  $P_m(t) = |\psi_m(t)|^2$  nalézt částici na daném místě pro místa  $m = -1$  (křivka „a“),  $m = 0$  (křivka „b“) a  $m = +1$  (křivka „c“). Křivka „d“ ukazuje časovou závislost parametru  $z(t)$ . Hodnoty  $z(t) = 1$  a  $-1$  odpovídají po řadě úplnému otevření vrátek mezi místy „0“ a „1“ a mezi místy „0“ a „-1“. Parametry  $I = J > 0$ ,  $\gamma = 5J/\hbar$ ,  $\delta\varepsilon = 0$  (tj. zde jde o jednosměrný přenos mezi místy se stejnou lokální hodnotou energie),  $\varepsilon = 4J$  a  $\Delta t = 100\hbar/J$ . Počáteční hodnota  $z(0) = -1$ .

Přenos mezi místy se stejnou lokální energií je ilustrován na obrázku 1. Zřetelně je vidět efekt jednotlivých aktů rozfázování i celková tendence pro  $P_{+1}(t) \rightarrow 1$ . Na obrázku 2 je vidět, jaký je efekt nelinearity řešené soustavy rovnic (viz rovnice (5)) na vznik tzv. chaosu. Ač byla použita numerická integrační procedura pracující s dvojnásobnou přesností, křivky se po určitém čase rozcházejí vlivem extrémně malého

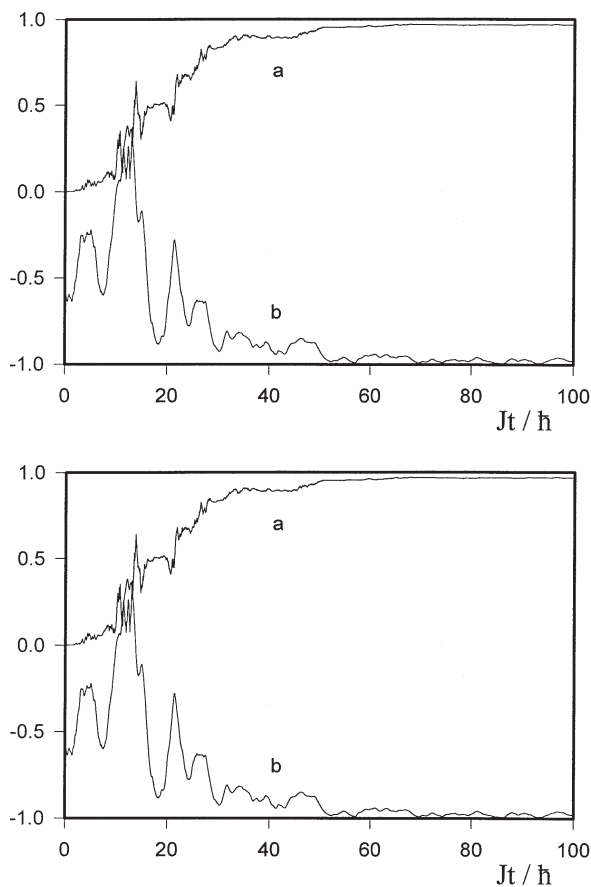
rozdílů v počáteční hodnotě parametru zabudovaného v integrační proceduře, což pro krátké časy znamená jen extrémně malý rozdíl v hodnotách  $\psi_m(t)$ . S rostoucím časem efekt této (svého druhu) zaokrouhlovací chyby markantně naroste. To znamená, že přesný časový průběh přenosu není pro žádnou konkrétní (a ve všech zde zkoumaných případech jednu a tutéž) realizaci procesu znáhodňování fáze numericky pro dané hodnoty vstupních parametrů předpověditelný pro časy  $t \gtrsim 50\hbar/J$ . Vždy se však pozoruje tendence k přenosu na místo „+1“. Na obrázku 3 je v horní půlce ukázán průběh takového přenosu a v dolní půlce obrázku je pouze odstraněna procedura znáhodňování fáze. Je ihned markantní, že námi hledaný efekt přenosu částice na místo „+1“ zmizí.



Obr. 2. Tři křivky pro pravděpodobnost  $P_{+1}(t)$  nalezení částice na místě „+1“ pro různé počáteční hodnoty integračního kroku. Parametry  $I = J > 0$ ,  $\gamma = 10J/\hbar$ ,  $\delta\varepsilon = 3J$ ,  $\varepsilon = 10J$  a  $\Delta t = 1\hbar/J$ . Počáteční hodnota  $z(0) = -1$ .

Podobných výsledků lze získat velké množství. Ne ve všech případech musí být pozorována tendence k úplnému, tj. 100% přenosu na místo „+1“. Vždy však částice po určitém počátečním intervalu časů začne prokazovat tendenci k přenosu na místo „+1“, tj. pro  $\delta\varepsilon > 0$  k přenosu „do kopce“. Podmínkou k tomu je, že intenzita zmíněného rozfázování (tj. v původním kvantovém modelu vazba na rezervoár čili okolí) musí být dostatečně silná. Přehnat příliš tuto intenzitu může na druhé straně znamenat, že se získají obrázky, které jsou silně zašuměné, a tudíž méně vhodné pro ilustraci toho, co se vlastně děje. Znovu je zde třeba zdůraznit fakt, který už byl jednou zmíněn: Náš model, kde je operátor  $\hat{z}$  rozdílů populací dvou stavů ocásku spojeného

s místem „0“ (tj. dvou stavů našich vrátek) nahrazen svou střední hodnotou  $z(t)$ , při tom všem ještě zmenšuje tendenci částic k jednosměrnému přenosu „-1“  $\rightarrow$  „+1“. Jestliže tedy přesto takovýto přenos nalezneme, můžeme jej od původního zcela kvantového modelu [18, 19] očekávat tím spíše. To také bylo analytickými výpočty potvrzeno.



Obr. 3. Časová závislost pravděpodobnosti  $P_{+1}(t)$  (křivky „a“) a parametru otevření vrátek  $z(t)$  (křivky „b“) pro parametry  $I = J > 0$ ,  $\gamma = 1J/\hbar$ ,  $\delta\varepsilon = 3J/\hbar$  a  $\varepsilon = 6J/\hbar$ . V horní polovině obrázku je  $\Delta t = 0.1\hbar/J$  a v dolní půlce obrázku je  $\Delta t = \infty$ , tj. rozfázování je zcela vypuštěno. Je vidět, že pak kýžený přenos částice na místo s vyšší energií zmizí. Počáteční hodnota  $z(0) = -0.5$ .

## 8. Jak získanou energii využít

Nemá smysl zastírat, že existuje i řada jiných systémů, které jsou schopny měnit tepelnou energii např. v potenciální energii jako již v případě našeho modelu. Nejjednodušším příkladem je využití tepelné roztažnosti, např. bimetalické proužky.

Problémy ovšem obvykle vzniknou, jestliže se snažíme přimět systém, aby pracoval cyklicky. Cykličnost znamená přivést před započítím nového cyklu systém opět do původního stavu. Znovu upozorňujeme na to, že mluvíme o procesech přeměny tepla v jiný druh užitečné energie bez jakékoliv kompenzace. Zde je podstatné si uvědomit, že např. zmíněný bimetalický proužek, pokud se zkroutil (a třeba zdvihl nějaký náklad) zahřátím, se dostane do původní polohy opětným ochlazením, což ihned znamená zmíněnou kompenzaci. Naopak náš aktivní systém samovolně, po přenosu jedné částice, do původního stavu opravdu přechází, aniž přitom dojde k jakékoliv kompenzaci. (V tomto ohledu viz např. proměnnou  $z(t)$  v obrázku 1, která pro dlouhé časy směřuje k počáteční hodnotě  $-1$ , kdy je systém připraven přenést jednosměrně a za stejných podmínek další částici, pokud by ovšem v našem systému byla. Zde není podstatné, že v konkrétním případě na obrázku 1 je potenciální skok nulový. Pro nenulové, speciálně kladné potenciální skoky vyjde výsledek stejně, tj. systém se po přenosu jedné částice vždy znovu otevře pro další přenášenou částici, pokud by tato v systému ještě byla. Např.  $z(t)$  v horní půlce obrázku 3 směřuje k  $-1$ , což značí úplné otevření vrátek pro případnou další částici, třebaže jsme v tomto konkrétním případě zvolili počáteční hodnotu  $z(t)$  jinou než  $-1$ , tj. neúplné počáteční otevření vrátek.) Toto je rys, který je v našem systému opravdu nový. Nelze ho svádět např. na renormalizace (posuvy) energie v důsledku interakce přenášené částice s okolím, jak tomu bývá u jiných modelů. (Těžká koule položená na gumovou podložku si v ní vytváří jamku, do níž sama koule klesá. Tedy její energie se renormalizuje vzhledem k potenciální energii, kterou by koule měla, pokud by se podložka pod ní nedeformovala.) Přenos naší částice na vyšší hladiny je totiž zajištěn dynamickým otvíráním a zavíráním našich vrátek, která ji propouštějí jen jedním směrem, a to v přísné korelaci (tj. ve správném načasování) s polohou této částice. Jakmile je částice přenesena, neinteraguje již (v našem modelu) nijak s okolím, a pokud jí tedy dovolíme putovat (na nyní už vyšší energetické hladině) z místa  $+1$  kamkoliv, jistě to udělá. Může se např. (jak je tomu v případě volného elektronu vzniklého po absorpci kvanta světla ve fotosyntetickém systému a přenosu absorbované energie do reakčního centra) účastnit chemických reakcí, v nichž je vyšší energie částice do těchto reakcí vstupující využita. Jinou možností je doplnit systém tak, aby částice mohla zpět přejít z místa  $+1$  na místo  $-1$  tak, aby přitom svou získanou potenciální energii někam užitečně odevzdala. To pak způsobí cyklickou přeměnu tepla v užitečnou práci bez kompenzace. Takové modely již byly vytvořeny a skutečně jsou cyklické práce schopny [22].

## 9. Závěry a poučení

Jsou tři místa v našich úvahách, kde se, jak jsme již zdůrazňovali, nemůžeme vyhnout kvantově teoretickým efektům. Jsou to místa, kde vstupují do hry relace neurčitosti, rozfázování a existence spontánních přechodů (vzhledem k lázni) působících, že vždy (podle polohy částice) přechází ocásek do energeticky níže ležícího (tj. výhodnějšího) stavu. Kdybychom kterýkoliv z těchto rysů vynechali, náš jednosměrný

přenos vedoucí k narušení druhé věty termodynamické zmizí. Jde tedy o ostře kvantový jev a toto je jeden z důvodů, proč zřejmě tak dlouho unikal pozornosti.

Druhým podstatným faktem je, že předkládaný model vůbec není ojedinělý. Dnes již známe další modely vedoucí k obdobným výsledkům, z nichž některé dovolují matematicky zcela korektní zkoumání bez užití přiblížení (viz např. [19]). Některé z těchto modelů se (až na zcela specifické vztahy mezi parametry) nijak neodlišují od standardních modelů známých např. z teorie kondenzované fáze. Lze tedy už jen těžko tvrdit, že jde jen o výjimky s pouhou akademickou důležitostí potvrzující jinak pravidlo, že druhá věta termodynamická musí platit univerzálně. Spíš bychom mohli říci, že tato věta platí (podle našich zkušeností v makrosvětě) za velmi, opravdu velmi obecných podmínek. Pokud ale můžeme za všech okolností věřit kvantové teorii (o čemž zatím není důvod pochybovat), nemusí zřejmě být tyto podmínky vždy nevyhnutelně splněny, tj. druhá věta termodynamiky může být v jistých velmi specifických situacích narušena. Abychom však mohli říci, jaké důsledky může mít v budoucnu podobné dnešní zpochybňování pravd považovaných za platné po více než 140 let, na to je zřejmě stále ještě příliš brzo. V každém případě to může být zajímavé. Bylo by však škoda jen tak čekat, neplodně nechat plynout čas a spoléhat, že dnešní výsledky snad, jako tomu bylo s Carnotovými spisy, přece jen jednou někdo znovu objeví a uvede do života v době, kdy pro to situace bude zralejší.

## 10. Poděkování

Tato práce vznikla jako výsledek podnětu, který k jejímu napsání vzešel od doc. RNDr. Petra Vostrého, CSc., vynikajícího fyzika, pedagoga na Matematicko-fyzikální fakultě UK v Praze a redaktora Pokroků. Doc. Vostrý též přispěl k jejímu vzniku řadou dalších námětů, přátelským povzbuzováním, některými literárními prameny apod. Bezprostředně po dokončení práce na rukopisu odešel doc. Vostrý do nemocnice, takže konečný text práce odevzdané 5. října 1998, den před jeho předčasnou a naprosto neočekávanou smrtí, již neviděl. Připisujeme proto tuto práci, která by bez něj nikdy nevznikla, jeho světlé památce.

*Poznámka dodaná při korektuře:* Třebaže je tradičně Thomsonova formulace druhé věty termodynamické datována roku 1854, zdá se, že vznikla již dříve [23] — citováno podle nedávné práce [24].

## L i t e r a t u r a

- [1] LACINA, A.: Čs. čas. fyz. 47 (1997), 113.
- [2] LAUE, M.: *Geschichte der Physik*. Ullstein, Frankfurt/Main 1958. Český překlad *Dějiny fyziky*, Orbis, Praha 1963.
- [3] PLANCK, M.: *Das Princip der Erhaltung der Energie*. Leipzig & Berlin 1908.
- [4] LOSCHMIDT, J.: Akademie der Wissenschaften, Wien. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, Sitzungsberichte, 59, Abth. 2 (1869), 395.

- [5] LEFF, H. S., REX, A. F.: *Maxwell's demon. Entropy, information, computing.* Hilger, Bristol 1990.
- [6] THOMSON, W.: *Nature* 9 (1874), 442.
- [7] MAXWELL, J. C.: *Theory of Heat.* Longmans, Green, and Co, London 1871.
- [8] MAXWELL, J. C.: *Theory of Heat.* Appleton, New York 1872.
- [9] MAXWELL, J. C.: *Theorie der Wärme.* Verlag von Maruschke & Berendt, Breslau 1877.
- [10] MAXWELL, J. C.: *Theorie der Wärme.* Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1878.
- [11] BRENIG, W.: *Statistical Theory of Heat. Nonequilibrium Phenomena.* Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo-Hong Kong 1989.
- [12] SZILARD, L.: *Z. Physik* 52 (1929), 840.
- [13] BENNETT, C. H.: *Scientific American*, November 1987, 108.
- [14] TRUBAČ, L.: *Věda a technika mládeži* 8 (1989), 22.
- [15] MARTYNOV, G. A.: *Classical Statistical Mechanics.* Kluwer Acad. Publ., Dordrecht 1997.
- [16] ČÁPEK, V.: *J. Phys. A: Mathematical and General* 30 (1997), 5245.
- [17] ČÁPEK, V.: *Czech. J. Phys.* 47 (1997), 845.
- [18] ČÁPEK, V.: *Czech. J. Phys.* 48 (1998), 879.
- [19] ČÁPEK, V.: *Phys. Rev. E* 57 (1998), 3846.
- [20] ČÁPEK, V., BOK, J.: *J. Phys. A: Math. & General* 31 (1998), 8745.
- [21] METZGER, R. M., CHEN, B., HÖPFNER, U., LAKSHMIKANTHAM, M. V., VULLAUME, D., KAWAI, T., WU, X., TACHIBANA, H., HUGHES, T. V., SAKURAI, H., BALDWIN, J. W., HOSCH, C., CAVA, M. P., BREHMER, L., ASHWELL, G. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997), 10455.
- [22] ČÁPEK, V., BOK, J.: Bude otištěno. Viz též referát prvního z autorů na mezinárodní konferenci o statistické fyzice MECO 23 v Mezinárodním centru pro teoretickou fyziku, Trieste, 1998 (sbírka abstraktů konference).
- [23] THOMSON, W. (Lord KELVIN): *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* 16 (1849), 541.
- [24] LIEB, E. H., YNGWASON, J.: *Physics Reports* 310 (1999), 1.