



低维晶格系统能量传导与扩散研究

赵鸿^{1*}, 王矫¹, 张勇¹, 贺达海¹, 符维成²

1. 厦门大学物理科学与技术学院物理学系, 厦门 361005;

2. 天水师范学院物理系, 天水 741001

*联系人, E-mail: zhaoh@xmu.edu.cn

收稿日期: 2020-11-05; 接受日期: 2020-12-16; 网络出版日期: 2021-01-29

国家自然科学基金(编号: 11975189, 12075198, 11975190, 12075199, 12005156)资助项目

摘要 低维晶格系统中的能量输运和扩散已成为非平衡统计物理输运理论的前沿课题, 正在蕴育线性响应理论之后的近平衡理论的新突破. 本文重点介绍厦门大学课题组在这个方向上的主要进展, 阐述基于粒子间相互作用势函数的对称性所建立的输运和扩散的基本理论框架以及基于系统哈密顿函数求解输运系数的路线图和相关进展. 本文还将揭示能量均分所遵循的普适规律, 探讨这些规律和输运行为之间的内在联系, 并报告在耦合输运研究方面发现的新奇效应.

关键词 非平衡态统计物理, 输运, 扩散, 热传导, 动理学效应, 流体力学效应, 热电, 热化

PACS: 05.40.-a, 05.40.Fb, 05.70.Ln, 05.60.-k, 44.10.+i, 51.10.+y, 63.20.Ry, 66.10.Cb

1 引言

非平衡统计物理研究系统趋向平衡的一般规律, 是物理学主要学科体系中仍然处于发展阶段的学科. 对近平衡系统, 也就是偏离平衡态不太远的系统, 相关研究较为成熟, 经过一个多世纪的发展已经建立了若干自成体系的理论和方法, 并得到广泛应用^[1-4]. 然而, 这些理论在某种意义上还停留在框架阶段, 还不能脱离实验而从理论上直接定量给出系统的输运系数. 而远离平衡的系统, 如果存在持续的能量输入, 有可能形成生存时间足够长的亚稳态, 也就是所谓的耗散结构^[5,6]. 最近二十多年来, 多个可应用于远离平衡系统的涨落理论相继问世^[7-14],

把远离平衡系统的性质和平衡态的性质以等式明确联系起来, 标志着非平衡统计物理进入了一个新的发展阶段.

本文介绍最近三十多年来近平衡统计物理在低维晶格系统输运理论研究方面的进展. 输运理论源于1894年提出的Curie定律,

$$J_i = \sum L_{ij} X_j, \quad (1)$$

其中 J_i 和 X_j 分别代表广义流和广义力, L_{ij} 称为昂萨格系数, 也就是输运系数. 这个公式表明系统内部的各种流是相互耦合的, 一种类型的广义力不仅能激发同种类的流, 而且还能激发其他种类的流. 1931年, Onsager^[15]基于最大熵原理把平衡态附近

引用格式: 赵鸿, 王矫, 张勇, 等. 低维晶格系统能量传导与扩散研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 030012

Zhao H, Wang J, Zhang Y, et al. Energy transport and diffusion in low-dimensional lattices (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 030012, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0444

的熵展开到线性项, 不仅从统计物理的角度推导得出了Curie定律, 同时还得到了以他的名字命名的昂萨格关系

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (2)$$

深入揭示了流之间的关系, 并因此获得了诺贝尔奖. 这一关系对热力学系统施加了很强的限制. 例如, 对热电系统, 当热电转换效率达到卡诺效率时, 由该关系可知其输出功率必为零, 否则输出功率则可大于零^[16].

1951年, Callen和Welton^[17]提出了涨落耗散定理: 一个热力学系统在外界扰动下引起的对平衡态的偏离, 和系统内部由于涨落导致的对平衡态的偏离, 遵从同样的规律向平衡态弛豫. 这个理论的关键是建立了近平衡系统和平衡系统的联系, 从而可在后者成熟的理论框架下对前者进行讨论. 在这一理论的指导下, Kubo^[2]于1957年在线性响应假设下获得了计算昂萨格系数的公式:

$$L_{ij} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \int_0^\tau C_{ij}(t) dt, \quad (3)$$

这里 C_{ij} 是流 i 激发流 j 的关联函数. 这当然是统计物理的又一个里程碑, 它把昂萨格系数和流涨落关联的衰减联系了起来, 从而原则上只要系统的微观动力学方程给定, 就可以计算得到各个输运系数. 这就是著名的Green-Kubo公式^[1].

然而, 从量子理论和经典动力学理论的角度看, 理论物理学家的任务还远未完成, 因为给定了系统的哈密顿函数或运动方程, 实际求解出Green-Kubo积分从而给出输运系数的显式并不容易, 导致不仅不能一般性地回答某个特定的输运系数的数值是多少, 甚至无法得到这个系数对系统尺寸等因素的定性依赖关系. 在最简单的仅存在温度梯度并仅激发热流的情况下, Curie定律退化成本在1808年就提出的Fourier热传导定律

$$J = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (4)$$

这个公式表明热流与沿着其传导方向的温度梯度成正比, 比例系数 κ 就是热传导系数, 或热导率. dT/dx 表示沿着热传导方向(设为 x 方向)的温度梯度, 也就

是热力学力, 其中负号表示热流从高温区流向低温区. 这种情况下, Green-Kubo公式为

$$\kappa = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^\tau C(t) dt, \quad (5)$$

其中 $C(t) = \langle J(t)J(0) \rangle$ 为平衡态下的流关联函数, k_B 是Boltzmann常数, T 和 V 分别是系统的温度和体积.

在公式(4)中, κ 被认为是一个与系统尺寸无关的常数. 在固体物理中, 为人熟知的是在单模弛豫近似下由公式(4)得到的如下表达式:

$$\kappa = cvl. \quad (6)$$

这里 c , v , l 分别是系统的比热容、声速、声子的平均自由程, 要得到 κ , 必须通过实验测出这些物理量, 因此这个公式不是第一性的理论公式.

事实上, Fourier热传导定律是一个经验定律, 迄今为止并未得到第一性的解析证明. 虽然对块体材料, 也就是三维系统, 针对绝大多数常规材料的实验都表明它是正确的, 但是, 对于低维体系, 来自实验的直接验证非常缺乏且不够精准. 到目前为止, 只有一些基于一维碳纳米管^[18]和二维石墨烯的实验研究了热传导系数和尺寸的依赖关系^[19,20], 而理论研究给出的结论则不明确, κ 随尺寸的增大是否发散, 跟高阶声子过程、应力等因素有关^[21,22]. 这些初步研究揭示了低维材料的热传导行为可能和体材料有定性的差别, 其热传导系数可能依赖于系统尺寸.

因此, 如何进一步解出Green-Kubo公式, 也就是在给定系统运动方程的情况下获得流关联函数随时间弛豫的规律, 进而得到宏观输运系数的解析表达式, 是发展线性响应理论的核心课题. 完成这一任务, 我们就能够不依赖于实验测量、完全从理论上给出输运系数并准确理解不同维度系统的输运规律. 本文第2节将介绍最近三十多年来低维晶格模型热传导规律方面的研究进展, 重点介绍厦门大学课题组的研究成果, 阐述所提出的求解热传导系数的方案及其进展. 这一节中, 我们将强调相互作用势函数的对称性在输运问题上的重要角色, 以及同时考虑动力学(Kinetics)和流体力学(Hydrodynamics)输运过程的必要性. 第3节介绍

在更基本的层次、也就是在扩散规律的层次上研究和理解输运问题的成果. 第4节还将报告我们对能量均分假设的解析证明以及对Anderson局域化稳定性的认识. 第5节介绍我们在耦合输运研究方面的进展, 着重考察能量输运与粒子输运因为相互耦合而产生的新性质. 本文最后部分是对主要发现的总结和今后工作的展望.

2 低维晶格热输运

理论上探索低维系统热传导规律的努力很早就沿着两条途径展开了. 一条始于1967年Rieder, Lebowitz和Lieb^[23]的工作, 他们研究了置于两个无穷大热源之间的简谐振子链模型, 通过解析分析得到了 J 为常数的结果. 由于 $dT/dx = (T_+ - T_-)/N$, N 是简谐振子链的长度, 也是链上简谐振子的数目, 这意味着热传导系数随系统尺寸的增加按 $\kappa \sim N$ 发散. 这是晶格热传导问题第一个也是到目前为止唯一一个得以严格解析求解的模型. 1970年, 一些学者分析了质量无序的简谐链, 发现热传导系数依赖于边界条件: 对于固定边界条件 $\kappa \sim N^{-1/2}$, 而对于周期边界条件 $\kappa \sim N^{1/2}$ ^[24]. 因为这些模型没有计入非线性相互作用, 所以所得结果对真实系统不适用. 直到1984年, Casati等人^[25]研究了一个叫作ding-a-ling的简单一维模型, 发现当这个系统的运动是混沌的时候, 其热传导系数随着系统尺寸的增大很快饱和成为常数, 因此得出混沌运动是支撑Fourier热传导定律的微观基础. 当时非线性系统混沌运动的研究渐入高潮, 人们对基于混沌理解一些统计物理问题的前景普遍乐观, 因此顺理成章地接受了这个观点. 1997年, Lepri, Livi和Politi^[26]研究了另一个一维晶格模型, 也就Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou (FPUT)模型, 发现这个系统的运动虽然是混沌的, 但其热传导系数随系统尺寸增加而发散, 并不满足Fourier热传导定律, 从而推翻了混沌是Fourier定律充分条件的观点. 紧接着, 1998年胡斑比, 李保文和赵鸿^[27,28]提出系统的动量是否守恒, 或者系统是否具有平移不变性是其遵循Fourier热传导定律的关键. 具有在位(On-Site)势的系统, 如Frenkel-Kontorova模型^[27]和 ϕ^4 模型^[28], 它们的热传导遵

循Fourier定律, 而动量守恒的模型则有可能具有随系统尺寸增加而发散的热传导系数. 这一观点引起了一轮研究高潮, 经过几年的争论后被普遍接受.

在此过程中研究者发现实际上这个问题早在20世纪60–70年代就在流体输运理论的框架下研究过, 而且对动量守恒的系统得到过相同的定性结论^[29,30]. 这条途径的出发点是粒子数守恒、能量守恒、动量守恒方程:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} e(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}^e(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{\Pi}(\mathbf{r}, t) &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

此处 $\rho(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$, $e(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{J}^e$ 和 $\mathbf{\Pi}(\mathbf{r}, t)$ 分别是粒子密度、动量密度、能量密度、能量流密度和动量流密度. 这个方程组实际上只要求系统是连续体, 对流体和固体均成立. 对这个方程组进行线性展开后, 可以求解出声模、热模、黏滞模等流体力学模, 并通过它们的扩散和弛豫行为在一定的假设下推出流对尺寸的依赖关系. 文献^[31]在总结了这些结果后给出

$$\kappa \sim \begin{cases} L^\alpha, & \text{一维;} \\ \ln(L), & \text{二维;} \\ \text{常数}, & \text{三维.} \end{cases} \quad (8)$$

这些是线性流体力学框架下的结果, 其中对一维系统 $\alpha = 1/2$. 自2003年起, 熟悉流体输运理论的统计力学专家开始回过头来研究这个问题, 重点集中在流关联的长时尾理论, 提出了各种理论方法, 包括自洽模耦合理论^[32]、声子玻尔兹曼方程^[33,34]、流体力学方法^[35,36]以及非线性涨落流体力学理论^[37,38]等. 这些方法的共同目标之一是确定 α 的值. 声子玻尔兹曼方程和一阶模耦合理论一致给出发散指数 $\alpha = 2/5$ ^[33,34]. 而自洽模耦合理论^[32]和非线性涨落流体力学理论^[37,38]给出一致预言: 对称相互作用势系统 $\alpha = 1/2$, 而非对称的势系统 $\alpha = 1/3$. 这些不同的理论结果也都有相应的数值模拟结果支持^[39,40], 到目前为止还没极其明确的结论. 对于

实际材料而言,既有偏离流体力学理论预言的结果,如对大于100 μm 的碳纳米管的热传导实验中得到 $\alpha = 0.34 - 0.48$ [41],也有接近流体力学预言的结果,如一维聚合物长链的热导率的理论计算中得到的 $\alpha = 0.49$ [42]. 如何理解不同理论结果及其和数值结果之间的差异还有待研究. 虽然发散指数的数值还有争论,但是这些结果都意味着一维动量守恒的晶格系统的热导率都是发散的.

厦门大学研究组对结论提出了挑战,认为它们对一般的真实系统并不适用 [43–48]. 我们的基本观点是流涨落的弛豫过程应当由两部分组成,分别是动理学和流体力学过程. 流体力学输运理论只考虑了后者,但前者对热传导系数的贡献反而有可能是决定性的.

这一想法来自布朗运动的启发. 1905年Einstein提出随机行走模型对布朗粒子的运动给出了一个简单的公式,即 $\langle r^2 \rangle = 2dDt$,它表明布朗粒子的均方位移正比于时间. 这里 d 是空间维度, D 是扩散系数. 随后,Uhlenbeck等人 [49–51]建立了布朗粒子的动理学理论,求出了粒子速度自关联函数的表达式

$$C(t) = C(0) \exp\left(-\frac{k_B T}{D} t\right),$$

其中 $C(t) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle / d$, $\mathbf{v}$ 是粒子的速度. 这样,依据Green-Kubo公式,可知扩散系数是与时间无关的常数. 然而,Alder和Wainwright [52,53]于1967年通过数值模拟发现二维硬盘流体模型中速度自关联函数具有“长时尾”,即 $\lim_{t \rightarrow \infty} C(t) \sim \frac{1}{t \sqrt{\ln(t)}}$,由此引发了流体力学效应的研究热潮. 随后,流体力学输运理论进一步指出三维硬球流体模型中速度自关联函数按 $C(t) \sim t^{-3/2}$ 发散.“长时尾”表明存在非指数的缓慢趋衡过程,这对许多假定指数趋衡过程的非平衡统计理论是一个挑战. 对于二维流体,这意味着扩散系数是时间的函数,随时间按 $D \sim \ln(t)$ 的规律发散. 这样一来,完整布朗运动实际上是动理学和流体力学两个过程耦合的结果. 图1(a)给出了二维硬盘模型中一个粒子速度自关联的模拟结果,可见其弛豫过程分为两个阶段,快速衰减的动理学阶段和缓慢衰减的流体力学阶段. 过去一个多世纪以来的研究给出了流体系统中分别描述这两个过程的解析公式.

最近,一个统一动理学和流体力学的完备描述也已被提出 [54].

我们研究发现在具有非对称相互作用的一维晶格模型中热流自关联函数也具有图1(a)的形式. 图1(b)给出了著名的FPUT- α - β 模型中热流自关联函数随关联时间的变化,可以看到快速衰减的指数过程和缓慢衰减的长时尾部分. 注意到指数衰减如果能够导致几个数量级的下降,那么进入幂律下降阶段时,流关联函数的幅值就已经非常小了. 根据Green-Kubo公式,热传导系数可以写成两个部分:

$$\kappa = \int_0^{\tau} C^K(t) dt + \int_{\tau}^{\tau_c} C^H(t) dt, \quad (9)$$

其中 τ 是动理学起主导作用的时间尺度, τ_c 为积分截断时间. 假设 $C^K(\tau) \sim 10^{-3} C^K(0)$, $C^H(t) \sim t^{-0.5}$,则由(9)式可知直到 $t \sim 10^6 \tau$ 流体力学效应的贡献才能接近动理学效应的量级. 这个时间尺度所对应的空间尺度为 $l \sim 10^6 v \tau$,其中 v 是声速. 这样一来,虽然在热力学极限下热传导系数会发散,但是在一个可涵盖宏观尺寸的大尺度范围内,起主导作用的却是动理学效应,使得通过实际测量所得到的热传导系数表现为不依赖于系统尺寸的常数,系统仍然遵循Fourier定律.

上述研究中所涉及的是所谓的低温区,折合为实际温度相当于室温范围,而在以往的数值研究中,为使模拟结果快速收敛,所采用的温度往往过高,超

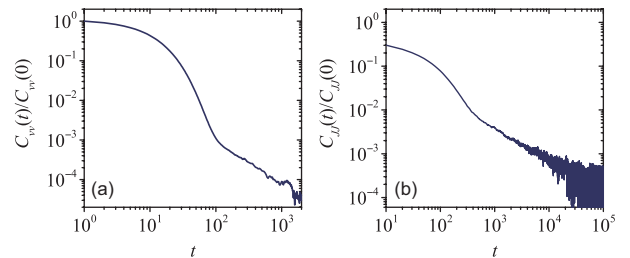


图1 (网络版彩图)动理学过程与流体输运过程. (a) 二维圆盘模型速度自关联函数曲线; (b) 一维FPUT- α - β 晶格模型热流自关联函数

Figure 1 (Color online) Kinetic process and hydrodynamic transport process. (a) Velocity autocorrelation function for two-dimensional disk models; (b) heat flow autocorrelation function for one-dimensional FPUT- α - β lattices.

越了实际材料的熔解温度. 这一点可以很容易阐明: 根据能量均分定理, 设 x 是某个粒子离开平衡位置的位移, 那么有 $k_B T = m \langle \dot{x}^2 \rangle = k \langle x^2 \rangle$, 其中 m 是粒子的质量, k 是两倍的势函数二次项系数. 数值计算中一般采用无量纲单位, 即 $k_B = m = k = 1$, 因此有 $T = \langle x^2 \rangle$. 固体物理告诉我们, 如果一个材料中原子的平均振动幅度超过晶格常数的约 10% 就会熔解. 因此, 无量纲的数值模拟中有意义的温度应当限制在 $T < 0.01$. 而在之前的大多数研究中, 为了使计算结果快速收敛, 一般使用 $T \sim 1$ 的无量纲温度, 有些甚至高达 $T \sim 100$, 故这些研究无法观察到快速衰减的动理学阶段. 在 $T \sim 0.01$ 的温度区, 我们发现大量具有非对称相互作用势的模型普遍都有足够长的动理学区域^[44,46,47], 甚至在有些模型中, 如 Lennard-Jones 模型, 在数值计算所能达到的关联时间尺度内都观察不到快速衰减过程向长时尾的转变^[46,55,56]. 在以上认识和发现的基础上, 我们提出晶格能量输运过程同样由动理学过程和流体力学过程支配; 之前的研究成果主要是发现和刻画了后者, 而如何定量地刻画前者, 并且区分两者各自的贡献, 是建立低维晶格完整输运理论的关键.

一维晶格系统的哈密顿函数可一般地写成

$$H = \sum_i^N \left[\frac{p_i^2}{2m_i} + V(x_{i+1} - x_i) + U(x_i) \right], \quad (10)$$

其中的 p_i , m_i 和 x_i 分别表示第 i 个粒子的动量、质量和偏离平衡位置的位移, $V(x)$ 表示相邻粒子间的相互作用势. $U(x_i)$ 是所谓的在位势, 与粒子的位置有关, 相当于外界施加于粒子的作用. 例如, 当考察一条三维空间中一维原子链时, 高维环境的作用在平均场近似下可以看成是这个在位势; 它的存在破坏了系统的动量守恒或平移不变性.

研究晶格热传导比较直接的做法是建立非平衡稳态, 即在晶格的两端分别施加高温热源 T_+ 和低温热源 T_- , 在经过足够长时间系统达到非平衡稳态后计算流过链的热流. 热流由连续性方程给出, 对于晶格模型其一般的表达式是

$$J = \sum_i^N \left(\dot{x}_{i+1} \frac{\partial H}{\partial x_i} \right). \quad (11)$$

图 2 总结了非平衡态一维晶格热传导的典型结果. 其中热传导系数由 $\kappa = \frac{JL}{T_+ - T_-}$ 计算, 三角形表示具有在位势的 ϕ^4 模型 [$V(x) = x^2/2$, $U(x) = x^4/4$] 的结果, 圆圈表示 FPUT- β 模型 [$V(x) = x^2/2 + x^4/4$, $U(x) = 0$] 的结果^[27,28]. 可见前者由于在位势破坏了动量守恒, 热传导系数收敛为常数, 不再随系统尺寸变化, 而后者因动量守恒, 其热导率随系统尺寸增加以幂律发散.

非平衡态模拟存在一个缺点: 即便使用温差小至 $\Delta T = T_+ - T_- \sim 0.01$ 的热源, 使用大至包含 $N = 10000$ 个粒子的模型, 也只相当于在一个微米尺寸的真实系统两端施加高达 300 K 的温差, 严重偏离实际情况. 平衡态计算, 也就是根据 Green-Kubo 公式的计算, 则避开了这个问题. 因此, 热传导数值研究随后多转为采用平衡态模拟.

平衡态模拟原则上要求系统尺寸要趋于无穷大, 而计算机能模拟的系统总是有限的, 因此当选定一个系统尺寸进行模拟前需要明确有限尺寸效应的影响是否可被忽略. 图 3(a) 给出了不同尺寸的 FPUT- β 模型的流关联函数, 可以看到当系统较小时尺寸效应是很明显的. 那么造成尺寸效应的原因是什么? 为了回答这一问题, 我们从总流关联函数推出

$$\langle J(0)J(t) \rangle = N \sum_i^N \langle j_{N/2}(0)j_i(t) \rangle = \int_{-L/2}^{L/2} C(x, t) dx, \quad (12)$$

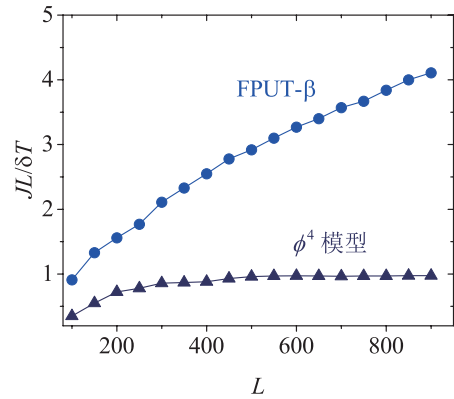


图 2 (网络版彩图) 一维动量守恒晶格系统(FPUT- β 模型, 圆点)和动量不守恒晶格系统(ϕ^4 模型, 三角)的热导率随系统尺寸的变化

Figure 2 (Color online) Size dependence of thermal conductivity for one-dimensional lattices where the momentum is conserved (demonstrated by the FPUT- β model, dots) and is not conserved (demonstrated by the ϕ^4 model, triangles), respectively.

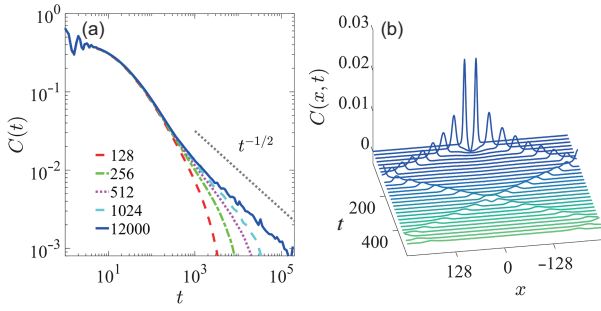


图 3 (网络版彩图)流关联函数的有限尺寸效应. (a) 不同尺寸的系统的流关联函数; (b) 有限系统中局域流关联函数

Figure 3 (Color online) Finite size effect of the correlation function of heat flow. (a) The correlation function of heat flow for various system sizes; (b) the correlation function of local heat flow in a finite system.

这里 $C(x, t)$ ($x = i - N/2$) 表示在晶格中间的那个粒子上 $t = 0$ 时刻的局域热流在 t 时刻的空间关联. 由此可以看出总流关联由局域流的空间关联决定. 基于此, 我们提出了分析和理解流关联有限尺寸效应的方法 [57]. 图 3(b) 给出了 FPUT- β 模型局域热流空间关联随时间的变化, 可以看到局域流涨落会激发出相反的两个方向上的流关联脉冲, 它们各自以声速传播. 在无穷大的系统中, 总流关联的衰减行为由这两个流关联脉冲各自的衰减性质决定; 而当系统尺寸有限时, 当它们在 $pL/2$ ($p = 1, 2, \dots$) 的位置上相遇时, 就会由于非线性相互作用而“碰撞”, 导致关联的额外损失 [58, 59], 造成有限尺寸效应. 基于以上理解, 我们得到只有在

$$t < \frac{L}{2v} \quad (13)$$

的时间区间内的流关联函数才不受有限尺寸效应的影响. 不过, 由于流关联随着时间幂律衰减(图 3(b)), 随着系统尺寸的增加“碰撞”引起的效应会逐渐减弱.

通过对具有对称相互作用势的晶格模型施加应力来改变其对称性, 从而观察流关联函数的变化是揭示对称性和热传导内在联系的有效方法. 这对应用而言 also 具有重要意义, 它表明通过改变系统的对称性能调控材料的热传导性质 [47]. 对于对称的 FPUT- β 模型, 施加应力后将势函数在平衡位置附近可展开为

$$V(x) = \frac{1}{2}(1 + 3b^2)x^2 + bx^3 + \frac{1}{4}x^4. \quad (14)$$

由于采用了无量纲单位, 在无压缩状态下粒子间的平衡距离为 1, 施加应力后粒子间的平衡距离成为 $1 + b$, 其中 b 为压缩率. 可以看出对称性由于系统被压缩或拉伸而受到破坏, 并且非对称系数(三次项系数)随着压缩或拉伸幅度的增大而增大. 图 4(a) 给出了固定的拉伸比率 ($b = 0.5$) 下流关联函数随系统温度的改变. 可以看到, 随着温度的降低指数衰减范围增大, 因此动力学过程对热传导系数的贡献增大. 总结这些发现, 我们认识到出现大时间尺度上的动力学过程需要两个条件: 一是相互作用非对称, 二是非线性强度比较弱. 这里非线性强度弱并不意味着非对称度小. 通常非线性强度可度量系统对可积性的偏离, 偏离比较小的情况下动力学过程主导热传导系数. 这些观点见文献 [45, 46, 60]. 对应于关联函数, 图 4(b) 给出了利用 (9) 式所计算的热导率随积分上限的变化, 可见低温下热传导系数会从幂律增长变为常数. 对一维双原子气体模型的研究也证明了这一点 [61, 62]. 同时, 图 4 的结果也表明通过施加应力改变系统热传导的定性性质是调控热传导行为的一种敏感手段 [47]. 同样的分析可以用于二维材料石墨烯. 不过由于石墨烯在自然状态下的势是非对称的, 而拉伸可以进一步增加其非对称度, 从而导致热传导系数减小 [48]. 这方面的详细研究还在进行之中.

对称势出现在理想的极限情况下, 一般实际系统中都是非对称势, 因此研究具有非对称相互作用

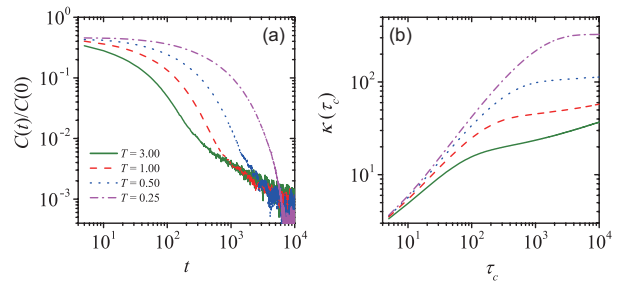


图 4 (网络版彩图)非对称相互作用势导致的流关联的快速衰减. (a) 被拉伸的 FPUT- β 链流关联随温度的变化; (b) 热传导系数随积分截断时间的变化

Figure 4 (Color online) The rapid decay of the correlation function of heat flow caused by the asymmetric interaction potential. (a) The correlation function of heat flow of the stretched FPUT- β chain varies with temperature; (b) thermal conductivity as a function of the integral cutoff time.

势的低维晶格对实际应用具有重要意义. 经过几十年的研究积累, 我们认识到建立一维晶格热传导完整理论的关键在于给出动理学区流关联的严格表达式, 这样和非线性流体力学的结果结合, 就能最终得到热传导系数的解析表达式. 这方面已经有了一些进展, Zhao等人^[62]对双原子气体模型进行了研究, 把气体动理学的思想应用于此模型, 获得了流关联函数动理学区的解析表达式, 很好地解释了数值模拟结果. 最近, Lepri, Livi和Politi^[60]对一般非对称模型提出了一个猜测, 据此给出了快速衰减区到流体力学区转变的时间, 从而给出了热传导系数尺寸无关区的范围. 我们预期这一问题不久就能获解.

在发展热传导研究的解析工具方面, 特别是在有效声子理论方面, 厦门大学研究组和国内其他研究组都取得了重要进展. 晶格热传导的一个理论困难是系统存在非线性相互作用而无法严格对角化, 导致无法通过解析计算得到热流或者温度. 一个常用的处理方法是微扰法, 但其缺点在于无法处理强相互作用情况. 近年来, He等人^[63,64]发展了一套自适应声子理论, 用以计算强相互作用系统的热流. 其主要思路是引入具有简谐相互作用的试探哈密顿量

$$H_0 = \sum_k \frac{m}{2} \dot{x}_k^2 + \frac{f_c}{2} (x_{k+1} - x_k)^2 + \frac{f}{2} x_k^2, \quad (15)$$

则其对应的配分函数 Z_0 和自由能 F_0 可解析得到. 进而根据Feymann-Jensen不等式可自适应地确定试探哈密顿量(15)式中的待定参数 f_c 和 f . 在该有效简谐相互作用系统基础上, 应用Khalatnikov声子输运理论, 可计算弱连接异质结的界面热传导. 据此, 发现了非线性对声子谱匹配的调制作用及其对热整流效应的影响^[65], 同时获得了对负微分热阻微观机制的深入认识^[66]. 进一步地, 结合非平衡格林函数方法, 还解析计算了量子强相互作用系统的热流^[67,68]. 接下来我们将发展基于微正则系综的自适应声子理论, 用以研究哈密顿系统的能量均分及弛豫过程, 相关研究已取得了初步进展.

3 低维晶格中的扩散

流体输运理论基于从(7)式解出的流体力学模

式的弛豫行为进而刻画系统的输运. 获得了流体力学模式后, 遵循连续性方程的宏观物理量都可以写成流体力学模式的线性组合, 从而可以得到它们局部涨落扩散的规律, 并进一步推导出相应的输运规律. 因此, 研究流体力学模式的弛豫是揭示流体力学输运行为的关键. 我们在这个方向上的主要贡献是提出了一套针对平衡态系统在实空间中计算流体力学模式时空动力学的算法, 用它来直接检验各种理论预言^[69]. 这一方法已被普遍采用, 在验证Spohn的非线性流体力学输运理论方面发挥了重要作用^[70].

通过扩散行为的研究揭示热传导规律是深入理解和刻画热传导问题的基本手段, 是研究输运规律的更基础的层次. 对于满足扩散方程的系统, 一个经典的例子是能量扩散方程, 结合热传导的Fourier定律和能量连续性方程, 可以得到能量扩散方程, 给出热传导系数等于扩散系数与热容的乘积. 对于满足扩散方程的系统, 两个量都是独立于系统尺寸的常数, 这样的系统具有正常热传导和正常扩散行为, 我们用守恒量 μ 的概率密度分布函数 $\rho_\mu(x, t)$ 来刻画其扩散过程, 通常用均方位移的时间依赖关系来描述:

$$\langle x^2 \rangle \sim t^\beta, \quad (16)$$

$\beta < 1$ 意味着亚扩散, $\beta = 1$ 意味着正常扩散, $\beta > 1$ 意味着超扩散, $\beta = 2$ 为弹道扩散. 一维系统发散的热传导系数对应于能量的超扩散, 但它们之间的定量联系并不明确. 特别是热传导系数的发散指数 α 和扩散指数 β 之间的关系还有争议, 有学者认为 $\alpha = \beta - 1$ ^[69,71,72], 但也有人支持 $\alpha = 2 - 2/\beta$ ^[73].

时空关联函数一般具有时间标度关系 $t^{-\gamma} \rho_\mu(x/t^\gamma, t)$, 根据分形布朗运动理论, $\beta = 2\gamma$; 而根据Levy行走理论, $\beta = 3 - 1/\gamma$. 这两种关系如果分别利用 $\alpha = 2 - 2/\beta$, $\beta = 2\gamma$ 和 $\alpha = \beta - 1$, $\beta = 3 - 1/\gamma$ 两组关系式, 将一致给出 $\alpha = 2 - 1/\gamma$, 即反常热传导和反常扩散之间的对应关系.

此外, 在流体力学的框架下, 物理量的扩散都可以表示为声模、热模、黏滞模的叠加. 根据目前广为接受的Spohn的理论, 具有非对称相互作用势的一维非线性链的声模属于KPZ普适类, $\gamma = 2/3$, 而热模属于Levy行走分布函数, $\gamma = 3/5$. 对于对称势

系统, 声模是正常的高斯扩散, $\gamma = 1/2$, 热模是Levy分布函数, $\gamma = 2/3$.

而要直接验证上述扩散相关的指数却是一个挑战. 我们提出的时空关联函数计算方法^[69], 能高精度地确定标度指数 γ . 设 $A(x, t)$ 和 $B(x, t)$ 是两个物理量的密度, 定义 $A(x, t)$ 的涨落引起 $B(x, t)$ 涨落的时空关联为^[69]

$$C(x, t) = \frac{\langle \delta A(0, 0) \delta B(x, t) \rangle - \langle \delta A(0, 0) \delta B(x, 0) \rangle}{\delta A(0, 0) \delta B(0, 0)}, \quad (17)$$

其中 $\langle \delta A(0, 0) \delta B(0, 0) \rangle$ 表示这两个物理量涨落之间的固有关联或初始关联, 取决于具体的模型和计算中所采用的边界条件^[74]. 根据这些公式所计算出的几个典型模型的热量、能量、动量、质量密度涨落在某一时刻的时空关联函数如图5所示. 可以看到, 具有和不具有在位势的系统其物理量的扩散行为是非常不同的. 在具有在位势的系统中, 能量和热量的涨落满足 $\gamma = 1/2$, 属正常扩散行为, 而且没有声模部分的贡献. 动量守恒的非对称势系统, 包括双原子气体模型, 其声模 $\gamma = 2/3$, 其热模 $\gamma = 3/5$, 与理论一致, 验证了非线性涨落流体力学理论^[75, 76].

4 能量均分假设的证明

在更基本和更深层的意义下, 输运行为应当和能量均分行为以及Anderson局域化具有内在的

联系. 能量均分假设的直接检验可以追溯到20世纪50年代Fermi领导的一个数值实验研究^[77]. Fermi是能量均分假设的提出者之一, 他对此深信不疑, 然而, 实验结果却出乎意料: 初始时刻赋予第一个低频正则模式上的能量随着时间的演化会周期性地近乎完全地回到第一个正则模式上, 而不会进入能量均分状态(即所有正则模式均分总能量). 这就是著名的FPUT回归现象, 而这类问题的研究也被冠名为FPUT问题. 这个工作激发了很多全新的研究领域, 如可积性理论^[78]、孤子物理学^[79–82]和确定性混沌^[83–85]等. 半个多世纪以来, 特别是从20世纪80年代开始, 大量的研究工作重新集中到能量均分问题, 这些研究已经搞清楚了足够大的非线性扰动能够导致能量均分, 但原始意义上的能量均分假设, 也就是在热力学极限下, 只要存在非线性相互作用, 那么系统一定能够实现能量均分, 却一直没有得到严格证明^[86]. 我们提出用与可积系统的“距离”来定义微扰强度, 然后利用一些新的解析分析手段, 如波湍流理论等, 解析证明了一类具有代表性的(包括一维到三维)晶格模型其均分时间都与微扰强度成平方反比律. 这一普适规律意味着对任意小的扰动, 都存在一个有限的能达到能量均分的时间阈值, 从而首次在严格意义上证明了经典晶格系统中能量均分定理成立^[87–91]. 由于这一结论也适用于质量无序的系统, 因此它意味着这类晶格系统中

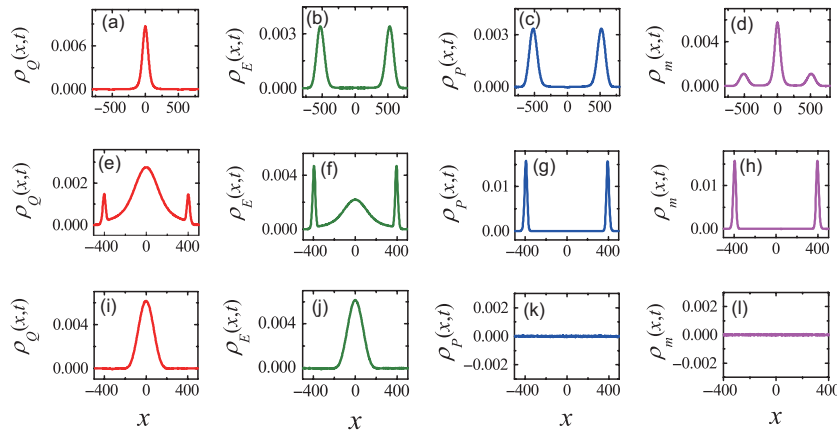


图5 (网络版彩图)一维系统有限温度下热量、能量、动量、质量密度涨落的时空关联函数. (a)–(d)双原子气体模型; (e)–(h) FPUT- β 模型; (i)–(l) ϕ^4 模型

Figure 5 (Color online) The space-time correlation function of the fluctuation of heat, energy, momentum, and mass density in one-dimensional systems at a finite temperature. (a)–(d) Diatomic gas model; (e)–(h) FPUT- β model; (i)–(l) the ϕ^4 model.

的Anderson局域化模并不稳定^[90,91].

波湍流理论在流体力学领域发展了几十年^[92], 最近被引入能量均分问题研究^[93-95]. 2015年, Onorato等人^[93]利用这一理论研究了FPUT问题, 他们假定系统长时间的动力学行为由精确的多波共振相互作用主导, 正则模式(格波)之间不可逆的能量交换由非平庸共振决定; 而非平庸共振集团一旦彼此连通, 能量就可以从任何一个模式扩散到所有模式. 在这一扩散过程中, 最低阶共振的时间尺度决定了能量扩散到整个网络上的时间尺度, 也就是能量均分时间. 他们针对FPUT- α 模型^[93]和FPUT- β 模型^[94]发现小尺寸系统能量均分时间 T_{eq} 与非线性强度之间存在幂律关系. 这一工作与之前相关研究最主要的区别在于其结论是在理论分析的基础上得到的.

我们把波湍流理论应用到了无穷大的晶格^[87], 并提出以非线性晶格偏离可积系统的程度来度量非线性扰动的强度^[88,89]. 具体地, 在 $U(x) = 0$ 的情况下, 任意光滑势函数 $V(x)$ 可以展开成 $V(x) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\theta_n x^n}{n}$. 同时, 注意到可积的Toda晶格其势函数

$$V_T(\alpha, x) = \frac{e^{2\alpha x} - 2\alpha x - 1}{4\alpha^2} \quad (18)$$

可以展开为

$$V_T(\alpha, x) = \frac{x^2}{2} + \frac{\alpha x^3}{3} + \sum_{n=4}^{\infty} \frac{\theta_n^T x^n}{n}, \quad (19)$$

其中 $\theta_n^T = \frac{(2\alpha)^{n-2}}{(n-1)!}$. 因此, 如果做尺度变换 $x \rightarrow x/\sqrt{\theta_2}$, 并且令 $\theta_3\theta_2^{-3/2} = \alpha$, 则这类系统可以写为

$$H = H_T + \sum_n \frac{(\theta_n - \theta_n^T)x^n}{n}, \quad n \geq 4. \quad (20)$$

这样一来, 可看出这类一维系统对可积的Toda系统的偏离的最低阶是4. 这一结果对于FPUT- α 模型非常重要, 因为以往一般都把它看成对简谐链模型的三阶扰动, 但实际上它和Toda链模型更近, 是对Toda模型施加扰动 $V' = -\sum_{n=4}^{\infty} \frac{\theta_n^T x^n}{n}$ 的结果.

我们将(20)式对应的运动方程在正则模式空间上展开, 并写成复变量 a_k 的运动方程(详细推导可参阅文献^[96])

$$i \frac{\partial a_{k_1}}{\partial t} = \omega_{k_1} a_{k_1} + \alpha \varepsilon^{1/2} \sum_{k_2, k_3} \Phi_{k_1}^{k_3} \delta(k_{1,3}) \prod_{l=2}^3 (a_{k_l} + a_{k_l}^*)$$

$$+ \sum_{n=4}^{\infty} \theta_n^T \varepsilon^{\frac{n-2}{2}} \sum_{k_2, \dots, k_n} \Phi_{k_1}^{k_n} \delta(k_{1,n}) \prod_{l=2}^n (a_{k_l} + a_{k_l}^*) \\ + \sum_{n=4}^{\infty} (\theta_n - \theta_n^T) \varepsilon^{\frac{n-2}{2}} \sum_{k_2, \dots, k_n} \Phi_{k_1}^{k_n} \delta(k_{1,n}) \prod_{l=2}^n (a_{k_l} + a_{k_l}^*), \quad (21)$$

其中 $\Phi_{k_1}^{k_n} = N(2N)^{-n/2} (\prod_{l=1}^n \omega_{k_l})^{1/2} [\text{sign}(\prod_{l=1}^n k_l)]^{-1}$ 是作用张量系数, $\delta(k_{1,n})$ 表示 n 波共振对波矢的限制性条件^[97], 即 $k_1 \pm k_2 \pm \dots \pm k_n = 0$. 复变量 a_k 由正则模式构造如下:

$$a_k = \frac{\sqrt{N} Q_k + i \omega_k P_k / \sqrt{N}}{\varepsilon^{1/2} \sqrt{2\omega_k}}, \quad (22)$$

其中 ε 为系统能量密度, $\omega_k = 2 \sin(\frac{k\pi}{2N})$ 是固定边界条件下第 k 个正则模式的频率, Q_k 和 P_k 分别是第 k 个正则模式的振幅和正则动量^[87].

可以看到, (21)式中前两行为可积Toda模型泰勒级数展开项的多波耦合形式, 第三行则为引入非线性微扰项的多波耦合形式. 波湍流理论已经证明一般的非线性可积系统在其共振流形上所有的散射矩阵为零, 即系统的多波散射过程全是平庸散射, 因此系统永远也不能被热化^[93,98]. 当系统被扰动后, 在热力学极限以及最低阶的 n 波共振能够发生的前提下, 可以很容易证明 n 波非平庸共振($n \geq 4$)条件满足且联网条件满足. 这样, 以最低阶扰动项 $(\theta_n - \theta_n^T) \varepsilon^{\frac{n-2}{2}} = \epsilon$ 度量对Toda模型的偏离程度, 我们推导出均分或热化的时间尺度为

$$T_{\text{eq}} \propto \epsilon^{-2}. \quad (23)$$

这里如果 $(\theta_4 - \theta_4^T) = 0$, 则5阶扰动就成为最低阶扰动, 以此类推, 但(23)式始终不变.

如果Toda模型中粒子的质量交替改变, 其可积性也会被破坏, 这就是双原子Toda模型, 它偏离单原子Toda模型的距离可用 $\epsilon = m_2 - m_1$ 度量^[89]. 我们发现双原子Toda模型的均分时间同样满足 $T_{\text{eq}} \sim \epsilon^{-2}$.

图6(a)给出了不同尺寸的FPUT- $|\alpha|$ 模型 $[V(x) = x^2 + \alpha|x|^3/3, U(x) = 0]$ 的能量均分时间 T_{eq} 对微扰强度 ϵ 的依赖关系. 可见, 当非线性强度比较小时, 它随着系统尺寸的增加逐渐收敛于平方反比律^[87]. 图6(b)给出了不同阶非线性(即(20)式)以及质量扰

动Toda晶格时 T_{eq} 与 ϵ 关系(固定长度为 $N = 2048$), 它们也都已经收敛于平方反比律, 验证了理论预言的正确性^[88,89]. 同时还要强调, 我们理论预测成立的前提是足够小的非线性扰动和足够大的系统, 从图6还可以看出如果这个条件不满足, 平方反比律并不一定成立, 从而也就不能保证均分一定能够实现. 因此, 我们的研究和之前得出的有限系统均分可能存在阈值的结果并不矛盾.

基于相同的原理, 我们还研究了一维质量无序晶格^[90]以及二维晶格和三维晶格(不同维度都包括有序和无序两种情况)^[91], 解析分析并数值验证了平方反比律, 由此可见平方反比律是具有非线性相互作用的晶格能量均分的普适规律. 无序系统能量均分意味着在热力学极限下Anderson局域化模是不稳定的, 因为它们会被无穷小的扰动解局域化.

5 耦合输运

与单纯的热输运相比, 耦合输运行为更加复杂, 致使人们对其认识相对滞后, 制约了相关理论和应用的发展. 例如, 热电就是涉及耦合输运的一个重要课题^[99–102]. 利用热电效应构建的发电机或制冷机(以下统称热机)有其不可替代的优势, 在应用上可起到独特的重要作用. 通常情况下, 利用热电效应构建的热机其性能由热电优值 ZT 决定; 热电优值 ZT 越大, 热机的热电转换效率越高, 相同效率下热机功率也越大. 当 $ZT \approx 3$ 时在性能上便可媲美传

统热机. 然而, 历经数十年的长期探索, 人们始终没有找到具有高热电优值的材料^[99–101], 令人怀疑在理论上是否存在热电优值的上限. 按照定义^[102],

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (24)$$

其中 S 为系统的塞贝克系数, T 为系统的温度, σ 为系统的电导率, κ 为系统的热导率. 后二者分别表征系统的粒子输运和热输运, 充分表明它们之间的耦合性质是热电转换性能的关键.

从理论上开展研究, 一条自然的思路是借鉴近年来低维热传导研究, 从微观动力学出发, 找出影响耦合输运性质的各相关微观动力学要素并搞清它们的作用机制. 这一思路与传统输运理论不同, 需要建立宏观输运和微观动力学之间的直接联系, 具有非常大的挑战性. 这方面的一个成功尝试是Whitney^[103,104]于2014年做出的, 他利用非线性散射理论研究了动力学上最简单的系统, 其载流子之间无相互作用, 可在系统中自由运动. Whitney发现, 如果只允许能量处于某一能量窗口内的粒子穿过系统, 那么, 可使系统的热电转换性能得到优化, 并通过适当选择能量窗口达到效率与功率的最优匹配. 特别地, 在能量窗口趋于关闭的极限下, 热电优值发散, $ZT \rightarrow \infty$, 热电转换效率会趋于卡诺效率这一热力学极限^[105–107]. 我们可将这一模型称为非线性散射模型, 它虽然简单, 但Whitney据之所得结果却很有启发性, 表明存在这样的情况, 即除了卡诺效率上限以外, 热电转换效率并无其他限制.

自2008年起, Wang等人^[108]与合作者开展了长期的耦合输运问题研究, 对象是更一般的具有相互作用的不可积动力系统, 并于2013年取得重要进展, 证明了微观动力学具有单一相关守恒量的系统其热电优值可在热力学极限下发散, 相应地, 热电转换效率趋于卡诺效率^[109]; 2018年, 进一步证明了满足这一条件的系统, 其热电转换性能要优于非线性散射模型, 即在给定效率下, 输出功率更大, 揭示了载流子之间的相互作用以及微观动力学的不可积性对热电转换性能的重要作用^[110].

2015年, Barato与Seifert^[111]提出了非平衡稳态下流的涨落所必须满足的热力学不确定性关系, 是随机热力学理论的一个重要发现. 基于这一关

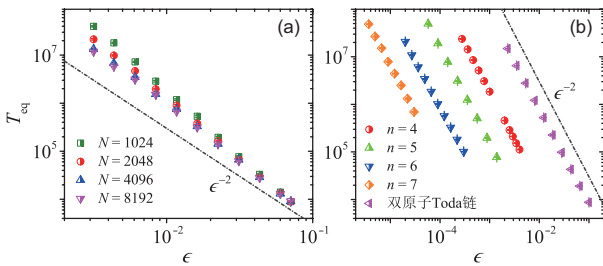


图6 (网络版彩图)能量均分普适率. (a) 能量均分时间对系统尺寸的依赖关系; (b) 几个典型模型均分时间对非线性强度的依赖关系

Figure 6 (Color online) Universality of energy equipartition. (a) Dependence of the equipartition time on the system size; (b) dependence of the equipartition time on the nonlinearity strength for several typical models.

系, 2018年Pietzonka与Seifert^[112]进一步指出稳态热机的性能不像人们长期以来所熟知的那样仅需在效率和输出功率之间权衡, 还必须同时考虑热机的稳定运行、即输出功率的涨落尽可能小的需要. 表征这三方面性能的参数可构成一个品质因子 Q , Pietzonka与Seifert^[112]利用随机热力学理论证明 $Q \leq 1/2$, 是一个普适性结果. 近期我们从动力学角度研究了这个品质因子, 发现对非线性散射模型, 在量子 and 经典两种情况下, Q 均小于 $3/8$, 而微观动力学具有单一相关守恒量的系统其品质因子在热力学极限下趋于 $1/2$ ^[113]. 这一结果从一个不同的新角度进一步揭示了微观相互作用和不可积性对热电转换性能的重要性, 同时它的取得也再次表明从动力学出发是研究耦合输运性质的一条重要途径. 特别是, 这一途径也为我们近期开展的其他几项研究, 如一维哈密顿系统的非平衡态相变和自组织^[114]、昂萨格倒易关系成立的微观动力学条件^[115]、耦合输运中的反向流^[116]等, 带来了突破, 充分显示了其强大“威力”.

本节我们主要以稳态热电问题为例, 研究能量与电荷载流子的耦合输运. 如果粒子不带电, 所得结果可以直接推广到热扩散问题.

考虑如下模型: 一个长为 L 的系统, 在其左右两端分别与两个热库接触并与热库进行能量和粒子交换; 当两边热库存在温差和电化学势差时, 最终将会形成稳恒的能流 J_u 和电流 J_e . 热库温差和电化学势差提供了两个热力学力, 分别为 $F_u = (\beta_R - \beta_L)/L$ 和 $F_e = (\mu_L \beta_L - \mu_R \beta_R)/L$, 其中 $\beta_{L,R} = 1/(k_B T_{L,R})$, 而 $T_{L,R}$ 和 $\mu_{L,R}$ 分别为左右两个热库的温度和化学势, k_B 为玻尔兹曼常数. 不失一般性, 在下面的讨论中我们假定 $T_L \geq T_R$, $\mu_L \geq \mu_R$.

在线性响应区, 即当两个热力学力足够小时, 流对热力学力的依赖呈线性关系, 即

$$\begin{bmatrix} J_u \\ J_e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{uu} & L_{ue} \\ L_{eu} & L_{ee} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_u \\ F_e \end{bmatrix}, \quad (25)$$

其中昂萨格运动学系数 $L_{ij}(i, j = u, e)$ 刻画了系统的输运性质, 系统的电导率 σ 、热导率 κ 、塞贝克系数 S , 以及热电优值 ZT 均可由之给出, 即

$$\sigma = \frac{e^2}{T} L_{ee}, \quad \kappa = \frac{1}{T^2} \frac{\det \mathbb{L}}{L_{ee}}, \quad S = \frac{1}{eT} \left(\frac{L_{eu}}{L_{ee}} - \mu \right), \quad (26)$$

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T = \frac{(L_{eu} - \mu L_{ee})^2}{\det \mathbb{L}},$$

在上面各式中, e 是载流子的电量, $\mathbb{L}$ 是昂萨格系数矩阵, $T = (T_L + T_R)/2$ 和 $\mu = (\mu_L + \mu_R)/2$ 分别是系统的标称温度和电化学势.

连接系统稳态输运和动力学的“节点”是守恒量. 最简单的例子是可积动力系统, 其独立守恒量的数目和系统的自由度数目相同, 系统内部运动的特征是弹道运动, $L_{ij} \sim L$, $\det \mathbb{L} \sim L^2$, 因此热电优值是一个有限常数, 相应的热电转换效率低于卡诺效率.

一般地, 若系统有 M 个独立相关守恒量 Q_i ($i = 1, \dots, M$), 它们和流之间的关系由Suzuki公式给出^[117]:

$$C_{ij}(L) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \langle J_i(\tau) J_j(0) \rangle d\tau$$

$$= \sum_{n=1}^M \frac{\langle J_i Q_n \rangle \langle J_j Q_n \rangle}{\langle Q_n^2 \rangle}. \quad (27)$$

一个守恒量 Q_i 是“相关的”, 是指它与两个流 J_u 和 J_e 的平衡态系综平均均不为零, $\langle J_u Q_i \rangle \neq 0$, $\langle J_e Q_i \rangle \neq 0$. 如果热力学极限 $L \rightarrow \infty$ 和时间极限 $t \rightarrow \infty$ 可以对易, 那么, 就可以把昂萨格系数 L_{ij} 的主要部分和 $\lim_{L \rightarrow \infty} C_{ij}(L)/(2L)$ 联系起来. 如果系统只存在单一相关守恒量, 由Suzuki关系可以立即得到

$$C_{uu}(L)C_{ee}(L) - C_{ue}^2 = 0,$$

在此情况下, 虽然随着系统尺寸的增长渐近地仍有 $L_{ij} \sim L$, 但 $\det \mathbb{L}$ 只能以慢于 $\sim L^2$ 的方式增长, 使得 κ 只能以 $\kappa \sim L^\alpha$ ($0 \leq \alpha < 1$)的方式增长, 而与此同时 $\sigma \sim L$, $S \sim L^0$, 最终导致热电优值以 $ZT \sim L^{1-\alpha}$ 的方式在热力学极限下发散^[109]. 有趣的是, 如果独立守恒量多于一个, 那么一般情况下 $C_{uu}(L)C_{ee}(L) - C_{ue}^2$ 不再为零, 此时渐近地有 $\det \mathbb{L} \sim L^2$, $\kappa \sim L$, $\sigma \sim L$, $S \sim L^0$, 最终导致 $ZT \sim L^0$, 只能在热力学极限下达到一个饱和的有限值. 相应地, 热电转换效率也必须低于卡诺效率.

这一结果揭示了微观动力学和宏观耦合输运之间的一个一般性的联系. 对几个具有代表性的系统所做的数值模拟, 其结果和理论预言高度一致 [109, 118, 119]. 图7是对经典一维双组分硬核相互作用气体所做的数值模拟结果 [109]. 该模型有两个守恒量, 分别是总能量和总动量, 但只有总动量是相关的, 原因在于能流和粒子流分别只包含粒子速度的三次方项和一次方项, 与只包含速度平方项的总能量的乘积中均只包含速度的奇次方项, 故其系综平均必为零.

在线性响应区内, 可以证明具有单一相关守恒量的系统其热电转换效率和功率性能可在热力学极限下达到线性响应理论所给出的理论上限 [110]. 这一上限, 超越了非线性散射理论所给出的理论上限. 更一般地, 非平衡稳态热机性能应由如下品质因子衡量:

$$Q \equiv P \frac{\eta}{\eta_C - \eta} \frac{k_B T_R}{\Delta_P}, \quad (28)$$

其中 P 和 η 分别是系统的长时间平均输出功率和平均效率, $\eta_C = 1 - T_R/T_L$ 是卡诺效率, Δ_P 所表示的是输出功率的涨落, 其定义为

$$\Delta_P \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} [P(t) - P]^2 t, \quad (29)$$

其中 $P(t)$ 表示在长度为 t 的时间范围内所测得的平均输出功率. 品质因子 Q 不仅考虑了效率和功率, 同时考虑了热机工作的稳定性, 其值越大越好. 但根据随机热力学理论 [112], Q 必须满足一个一般性理论上限: $Q \leq \frac{1}{2}$. 在线性响应区, 根据线性响应理论, 也可从涨落定理出发证明存在这一上限 [120].

这一发现具有重要的理论意义和应用价值, 但其微观动力学基础尚不清楚, 为此我们着重研究了非线性散射模型和具有单一相关守恒量的系统 [113]. 对前者, 发现在经典和量子两种情况下, 品质因子均存在一个低于 $1/2$ 的新上限, 即 $Q \leq \frac{3}{8}$, 充分表明品质因子上限依赖于系统的微观动力学. 具体地, 当系统的效率趋近于卡诺效率时, 保留到一阶近似, 品质因子对效率的依赖关系为

$$Q = \frac{3}{8} - \frac{9}{128} \frac{T_L + T_R}{T_R} \left(1 - \frac{\eta}{\eta_C}\right) + O\left[\left(1 - \frac{\eta}{\eta_C}\right)^2\right]. \quad (30)$$

在图8中, 上述理论结果和通过数值模拟所得品质因子进行了比较, 可以看出二者在 $\eta \rightarrow \eta_C$ 时完全收敛并逼近上限值 $3/8$.

另一方面, 对存在单一守恒量的系统, 如上所

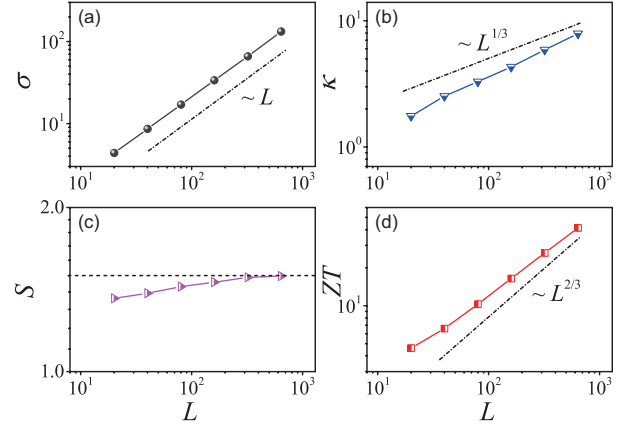


图7 (网络版彩图) 只有单一相关守恒量的一维双组分硬核相互作用气体模型的电导率 σ (a)、热导率 κ (b)、塞贝克系数 S (c) 及热电优值 ZT (d) 对系统尺寸 L 的依赖关系. (c) 图中虚线给出的是热力学极限下, 塞贝克系数的理论值 1.5. 其他图中的点画线供参考

Figure 7 (Color online) Electrical conductivity σ (a), thermal conductivity κ (b), Seebeck coefficient S (c), and figure of merit ZT (d) as a function of the system size for the one-dimensional diatomic gas model that has only one relevant conserved quantity. The dashed line in panel (c) indicates the analytic value of the Seebeck coefficient, 1.5, in the thermodynamic limit. The dash-dotted lines in other panels are plotted for reference.

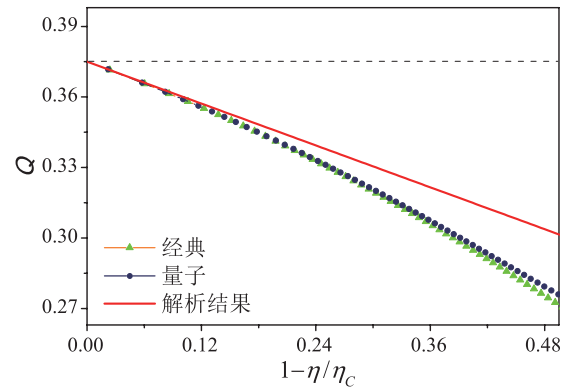


图8 (网络版彩图) 非线性散射模型在不同效率下的品质因子. 虚线为理论上限 $Q = 3/8$

Figure 8 (Color online) Quality Q as a function of the efficiency for the nonlinear scattering model. The dashed line indicates the theoretic up bound $Q = 3/8$.

述, 在热力学极限下 $\det \tilde{L} \rightarrow 0$, 其中 $\tilde{L}$ 是由 L_{ij}/L 构成的矩阵, 因此 $\tilde{L}$ 的核的正交补空间在此极限下变成了一维, 可确保线性响应理论给出的达到上限 $Q = 1/2$ 的条件^[120]; 而对于有限尺寸, 一般情况下 $\det \tilde{L} > 0$, $\tilde{L}$ 的核的正交补空间为二维, 无法保证达到此上限. 数值模拟结果完全支持这一推断. 仍以经典一维双组分硬核相互作用气体为例, 图9给出了不同系统尺寸下系统的品质因子对效率依赖关系的数值模拟结果, 可以看出, 随着系统尺寸的增加, 品质因子的确不断接近其上限 $Q = 1/2$.

除上述热电方面的进展外, 我们近期还发现了耦合输运的一系列新性质^[114–116]. 其中一个非常有趣的发现是反向流, 即或者是热流, 或者是粒子流, 在特定条件下可以沿着与两个热力学力方向均相反的方向流^[116]. 这一结果令人感到意外, 因为日常生活经验和物理直觉告诉我们热流总是从温度高的地方往温度低的地方流, 粒子流则总是从浓度高的地方向浓度低的地方流. 的确, 当只有一个热力学力施加于系统上时, 由其引发的流必定不能反向, 这是由热力学第二定律所保证的. 但是, 当作用于系统上的热力学力不止一个时, 热力学第二定律所施加的限制就不能保证所有流的流向了. 仍以非平衡

稳态的热电耦合输运为例, 热力学第二定律要求熵产生率大于零, 即 $dS/dt = J_u F_u + J_e F_e > 0$; 原则上, 即使某个流与两个热力学力均反向, 熵产生率仍有可能为正. 这与仅存在单一热力学力 F 和单一流 J 的情况完全不同; 此时热力学第二定律(即 $dS/dt = JF > 0$)要求二者必须同向, 完全符合我们的经验和直觉.

我们是在一个一维的双组分软核相互作用气体模型中通过数值分子动力学模拟发现反向流的. 一方面, 在线性相应区, 这一结果意味着昂萨格矩阵非对角元为负, 即 $L_{ue} = L_{eu} < 0$, 是一个未被发现的新性质, 因此有必要深入研究其条件和蕴涵. 另一方面, 在线性响应区以外反向流也仍然存在. 此时其性质和之前在该模型系统中所发现的非平衡态相变和自组织有着密切联系^[114]. 这些丰富新颖的现象和性质说明极有必要将耦合输运研究推广到线性响应区以外.

6 结论和展望

自然科学已经进入到以低维度、小尺寸系统为重要研究对象的时代, 这不仅为发展远离平衡的非平衡态理论、建立小系统的热力学与统计物理、探究统计物理基础等创造了机遇, 而且也推动近平衡理论的完善提供了条件. 一方面, 计算机模拟能力的飞速发展使得数值模拟成为研究输运的一个有效手段, 近年来低维晶格热传导的研究成果大部分得益于; 另一方面, 实际的低维材料不断涌现, 结合测试技术的进步, 对低维系统输运行为的直接实验研究也成为可能, 从而可以启发理论研究并检验新理论的正确性. 同时, 一些解析分析非线性相互作用多体系统的理论方法, 如非线性涨落流体力学理论和波湍流理论等, 被成功应用于晶格输运或扩散行为的研究, 丰富了理论分析手段. 因此, 从微观动力学基础理论出发一般性地求解Green-Kubo公式、打通线性响应理论应用于实际系统的最后环节的时机正在成熟.

近三十年来, 国内外同行系统研究了一维晶格热传导和扩散的规律, 获得了大量的知识. 在这方

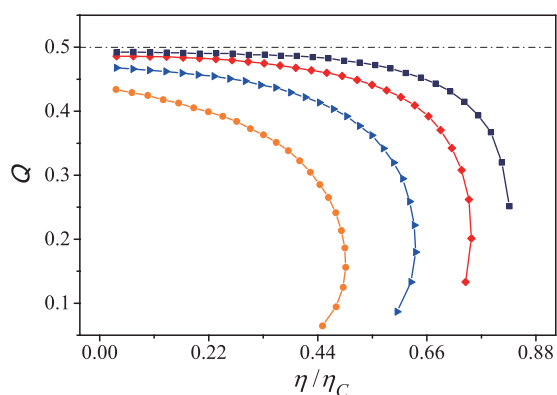


图9 (网络版彩图)不同尺寸的一维双组分硬核气体模型的品质因子. 从左到右四条曲线所对应的尺寸分别为 $L = 50, 200, 800$, 及 3200 . 点画线所标的 $Q = 1/2$ 为只有单一相关守恒量系统在热力学极限下所能达到的理论上限

Figure 9 (Color online) Quality Q as a function of the efficiency of the one dimensional diatomic gas model with various sizes. From left to right, the four curves are for $L = 50, 200, 800$, and 3200 , respectively. The dash-dotted line indicates the theoretic up bound $Q = 1/2$ for systems with a single conserved quantity in the thermodynamic limit.

面, 我们认识到热传导行为与系统内部相互作用势的对称性之间存在重要联系, 发现对称性不仅会影响流关联函数长时间极限下由流体输运过程主导的幂律衰减指数, 更重要的是还会影响短时间尺度上由动理学过程主导的快速衰减行为. 如果非线性晶格系统的势函数是非对称的, 且比较接近可积系统(由于实际晶格系统格点的热运动一般都属于小振动, 其非线性强度比较弱, 因此实际晶格系统一般是近可积的), 则其热流关联函数会首先经历一个类指数下降的快速衰减阶段, 并在下降几个量级后才进入幂率衰减阶段, 这将导致系统热传导系数表现为尺寸无关的常数, 从而形式上系统仍然符合 Fourier 热传导定律; 如果势函数是对称的, 流关联函数虽然也会在初始阶段经历动理学主导的快速下降, 但下降的速度低于指数衰减, 系统热传导系数表现为尺寸依赖. 而具有在位势的系统, 由于动量守恒被破坏, 一般只能观察到指数衰减过程, 相应地, 其热传导系数很快会收敛于尺寸无关的常数. 这些发现使得我们认识到动理学过程不仅在流体

系统中, 而且也在晶格系统中扮演着关键角色, 对准确求解输运系数不可或缺. 因此任何完整的理论都要建立在同时考虑动理学和流体输运理论的基础之上.

基于对晶格系统中动理学过程重要性的发现, 下一阶段应当选择晶格热传导系数的解析求解作为完善近平衡输运理论的突破口, 在给定系统哈密顿函数的情况下从微观动力学角度推导出晶格热传导系数的解析公式, 完成 Green-Kubo 公式应用于实际系统的最后环节. 为此, 应当首先发展动理学方法分析求解出晶格流关联快速下降阶段的表达式, 然后结合流体输运理论推出的流关联衰减公式, 适当耦合两个过程从而获得全时间域上流关联函数的表达式. 这个方案不只针对一维系统, 也适用于二维和三维晶格系统, 并有可能进一步向耦合输运系统推广. 同时, 揭示能量均分过程、流体力学模的弛豫过程、能量热量等的输运过程的内在联系也应当成为今后研究的重点内容和实现最终研究目标的手段.

参考文献

- 1 Green M S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids. *J Chem Phys*, 1954, 22: 398–413
- 2 Kubo R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *J Phys Soc Jpn*, 1957, 12: 570–586
- 3 Zwanzig R. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics. *Annu Rev Phys Chem*, 1965, 16: 67–102
- 4 Kubo R. The fluctuation-dissipation theorem. *Rep Prog Phys*, 1966, 29: 255–284
- 5 Prigogine I, Nicolis G. Self-Organisation in Nonequilibrium Systems: Towards A Dynamics of Complexity. Dordrecht: Springer, 1985. 3–12
- 6 Prigogine I. Non-Equilibrium Statistical Mechanics. New York: Dover Publications, 2017
- 7 Gallavotti G, Cohen E G D. Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 2694–2697
- 8 Jarzynski C. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 2690–2693
- 9 Lebowitz J L, Spohn H. A Gallavotti-Cohen-type symmetry in the large deviation functional for stochastic dynamics. *J Stat Phys*, 1999, 95: 333–365
- 10 Crooks G E. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Phys Rev E*, 1999, 60: 2721–2726
- 11 Jarzynski C. Equalities and inequalities: Irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2011, 2: 329–351
- 12 Campisi M, Hänggi P, Talkner P. Colloquium: Quantum fluctuation relations: Foundations and applications. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 771–791
- 13 Gong Z, Quan H T. Jarzynski equality, crooks fluctuation theorem, and the fluctuation theorems of heat for arbitrary initial states. *Phys Rev E*, 2015, 92: 012131
- 14 Zhu L, Wang J. Calculating the free energy difference by applying the Jarzynski equality to a virtual integrable system. *Phys Rev E*, 2018, 98: 022117
- 15 Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Phys Rev*, 1931, 37: 405–426

- 16 Benenti G, Saito K, Casati G. Thermodynamic bounds on efficiency for systems with broken time-reversal symmetry. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 230602
- 17 Callen H B, Welton T A. Irreversibility and generalized noise. *Phys Rev*, 1951, 83: 34–40
- 18 Chang C W, Okawa D, Garcia H, et al. Breakdown of Fourier's law in nanotube thermal conductors. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 075903
- 19 Xu X, Pereira L F C, Wang Y, et al. Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. *Nat Commun*, 2014, 5: 3689
- 20 Zhang Z, Ouyang Y, Cheng Y, et al. Size-dependent phononic thermal transport in low-dimensional nanomaterials. *Phys Rep*, 2020, 860: 1–26
- 21 Mingo N, Broido D A. length dependence of carbon nanotube thermal conductivity and the “problem of long waves”. *Nano Lett*, 2005, 5: 1221–1225
- 22 Pereira L F C, Donadio D. Divergence of the thermal conductivity in uniaxially strained graphene. *Phys Rev B*, 2013, 87: 125424
- 23 Rieder Z, Lebowitz J L, Lieb E. Properties of a harmonic crystal in a stationary nonequilibrium state. *J Math Phys*, 1967, 8: 1073–1078
- 24 Matsuda H, Ishii K. Localization of normal modes and energy transport in the disordered harmonic chain. *Prog Theor Phys Suppl*, 1970, 45: 56–86
- 25 Casati G, Ford J, Vivaldi F, et al. One-dimensional classical many-body system having a normal thermal conductivity. *Phys Rev Lett*, 1984, 52: 1861–1864
- 26 Lepri S, Livi R, Politi A. Heat conduction in chains of nonlinear oscillators. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1896–1899
- 27 Hu B, Li B, Zhao H. Heat conduction in one-dimensional chains. *Phys Rev E*, 1998, 57: 2992–2995
- 28 Hu B, Li B, Zhao H. Heat conduction in one-dimensional nonintegrable systems. *Phys Rev E*, 2000, 61: 3828–3831
- 29 Pomeau Y, Résibois P. Time dependent correlation functions and mode-mode coupling theories. *Phys Rep*, 1975, 19: 63–139
- 30 Hansen J P, McDonald I R. Theory of Simple Liquids. 3rd ed. London: Academic, 2006
- 31 Lepri S, Livi R, Politi A. Thermal conduction in classical low-dimensional lattices. *Phys Rep*, 2003, 377: 1–80
- 32 Delfini L, Lepri S, Livi R, et al. Anomalous kinetics and transport from 1D self-consistent mode-coupling theory. *J Stat Mech*, 2007, 2007(02): P02007
- 33 Pereverzev A. Fermi-Pasta-Ulam β lattice: Peierls equation and anomalous heat conductivity. *Phys Rev E*, 2003, 68: 056124
- 34 Lukkarinen J, Spohn H. Anomalous energy transport in the FPU- β chain. *Comm Pure Appl Math*, 2008, 61: 1753–1786
- 35 Narayan O, Ramaswamy S. Anomalous heat conduction in one-dimensional momentum-conserving systems. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 200601
- 36 van Beijeren H. Exact results for anomalous transport in one-dimensional hamiltonian systems. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 180601
- 37 Mendl C B, Spohn H. Dynamic correlators of Fermi-Pasta-Ulam chains and nonlinear fluctuating hydrodynamics. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 230601
- 38 Spohn H. Nonlinear fluctuating hydrodynamics for anharmonic chains. *J Stat Phys*, 2014, 154: 1191–1227
- 39 Lepri S. Thermal Transport in Low Dimensions: From Statistical Physics to Nanoscale Heat Transfer. Lecture Notes in Physics, Vol 921. New York: Springer, 2016
- 40 Dematteis G, Rondoni L, Proment D, et al. Coexistence of ballistic and Fourier regimes in the β Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou lattice. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 024101
- 41 Lee V, Wu C H, Lou Z X, et al. Divergent and ultrahigh thermal conductivity in millimeter-long nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 135901
- 42 Crnjar A, Melis C, Colombo L. Assessing the anomalous superdiffusive heat transport in a single one-dimensional PEDOT chain. *Phys Rev Mater*, 2018, 2: 015603
- 43 Zhong Y, Zhang Y, Wang J, et al. Normal heat conduction in one-dimensional momentum conserving lattices with asymmetric interactions. *Phys Rev E*, 2012, 85: 060102
- 44 Zhong Y, Zhang Y, Wang J, et al. Normal thermal conduction in lattice models with asymmetric harmonic interparticle interactions. *Chin Phys B*, 2013, 22: 070505
- 45 Chen S, Zhang Y, Wang J, et al. Why asymmetric interparticle interaction can result in convergent heat conductivity. arXiv: 1309.7146
- 46 Chen S, Zhang Y, Wang J, et al. Key role of asymmetric interactions in low-dimensional heat transport. *J Stat Mech*, 2016, 2016(3): 033205
- 47 Jiang J, Zhao H. Modulating thermal conduction by the axial strain. *J Stat Mech*, 2016, 2016(9): 093208
- 48 Jiang J J, Fu W C, Chen J G, et al. Anharmonicity induced thermal modulation in stressed graphene. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2017, 60: 070512
- 49 Uhlenbeck G E, Goudsmit S. A problem in brownian motion. *Phys Rev*, 1929, 34: 145–151
- 50 Uhlenbeck G E, Ornstein L S. On the theory of the brownian motion. *Phys Rev*, 1930, 36: 823–841
- 51 Wang M C, Uhlenbeck G E. On the theory of the brownian motion II. *Rev Mod Phys*, 1945, 17: 323–342
- 52 Alder B J, Wainwright T E. Velocity autocorrelations for hard spheres. *Phys Rev Lett*, 1967, 18: 988–990

- 53 Alder B J, Wainwright T E. Decay of the velocity autocorrelation function. *Phys Rev A*, 1970, 1: 18–21
- 54 Zhao H, Zhao H. Description of Brownian motion including both kinetic and hydrodynamic effects. arXiv: [1712.01680v2](#)
- 55 Chen S, Zhang Y, Wang J, et al. Breakdown of the power-law decay prediction of the heat current correlation in one-dimensional momentum conserving lattices. arXiv: [1204.5933](#)
- 56 Savin A V, Kosevich Y A. Thermal conductivity of molecular chains with asymmetric potentials of pair interactions. *Phys Rev E*, 2014, 89: 032102
- 57 Chen S, Zhang Y, Wang J, et al. Finite-size effects on current correlation functions. *Phys Rev E*, 2014, 89: 022111
- 58 Jin T, Yu J, Zhang N, et al. Scattering of lattice solitons and decay of heat-current correlation in the Fermi-Pasta-Ulam- α - β model. *Phys Rev E*, 2017, 96: 022116
- 59 Zhao H, Wen Z, Zhang Y, et al. Dynamics of solitary wave scattering in the Fermi-Pasta-Ulam model. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 025507
- 60 Lepri S, Livi R, Politi A. Too close to integrable: Crossover from normal to anomalous heat diffusion. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 040604
- 61 Chen S, Wang J, Casati G, et al. Nonintegrability and the Fourier heat conduction law. *Phys Rev E*, 2014, 90: 032134
- 62 Zhao H, Wang W. Fourier heat conduction as a strong kinetic effect in one-dimensional hard-core gases. *Phys Rev E*, 2018, 97: 010103
- 63 He D, Buyukdagli S, Hu B. Thermal conductivity of anharmonic lattices: Effective phonons and quantum corrections. *Phys Rev E*, 2008, 78: 061103
- 64 Cao X, He D, Zhao H, et al. Thermal expansion and its impacts on thermal transport in the FPU- α - β model. *AIP Adv*, 2015, 5: 053203
- 65 Hu B, He D, Yang L, et al. Asymmetric heat conduction through a weak link. *Phys Rev E*, 2006, 74: 060101
- 66 He D, Buyukdagli S, Hu B. Origin of negative differential thermal resistance in a chain of two weakly coupled nonlinear lattices. *Phys Rev B*, 2009, 80: 104302
- 67 He D, Thingna J, Wang J S, et al. Quantum thermal transport through anharmonic systems: A self-consistent approach. *Phys Rev B*, 2016, 94: 155411
- 68 He D, Thingna J, Cao J. Interfacial thermal transport with strong system-bath coupling: A phonon delocalization effect. *Phys Rev B*, 2018, 97: 195437
- 69 Zhao H. Identifying diffusion processes in one-dimensional lattices in thermal equilibrium. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 140602
- 70 Das S G, Dhar A, Saito K, et al. Numerical test of hydrodynamic fluctuation theory in the Fermi-Pasta-Ulam chain. *Phys Rev E*, 2014, 90: 012124
- 71 Denisov S, Klafter J, Urbakh M. Dynamical heat channels. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 194301
- 72 Liu S, Hänggi P, Li N, et al. Anomalous heat diffusion. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 040601
- 73 Li B, Wang J. Anomalous heat conduction and anomalous diffusion in one-dimensional systems. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 044301
- 74 Chen S, Zhang Y, Wang J, et al. Diffusion of heat, energy, momentum, and mass in one-dimensional systems. *Phys Rev E*, 2013, 87: 032153
- 75 Mendl C B, Spohn H. Current fluctuations for anharmonic chains in thermal equilibrium. *J Stat Mech*, 2015, 2015: P03007
- 76 Zaburdaev V, Denisov S, Hänggi P. Perturbation spreading in many-particle systems: A random walk approach. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 180601
- 77 Fermi E, Pasta J, Ulam S. Studies of Non Linear Problems. Los Alamos Scientific Laboratory, Report No. LA-1940, 1955
- 78 Zakharov V E. What is Integrability? Berlin: Springer, 1991
- 79 Zabusky N J. Fermi-Pasta-Ulam, solitons and the fabric of nonlinear and computational science: History, synergetics, and visiometrics. *Chaos*, 2005, 15: 015102
- 80 Zabusky N J, Kruskal M D. Interaction of “solitons” in a collisionless plasma and the recurrence of initial states. *Phys Rev Lett*, 1965, 15: 240–243
- 81 Engelbrecht J, Salupere A. On the problem of periodicity and hidden solitons for the KdV model. *Chaos*, 2005, 15: 015114
- 82 Dauxois T, Peyrard M. Physics of Solitons. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- 83 Izrailev F M, Chirikov B V. Statistical properties of a nonlinear string. *Sov Phys Dokl*, 1966, 11: 30
- 84 Zaslavsky G M. Long way from the FPU-problem to chaos. *Chaos*, 2005, 15: 015103
- 85 Pettini M, Casetti L, Cerruti-Sola M, et al. Weak and strong chaos in Fermi-Pasta-Ulam models and beyond. *Chaos*, 2005, 15: 015106
- 86 Gallavotti G. The Fermi-Pasta-Ulam Problem. Lecture Notes in Physics, Vol. 728. Berlin: Springer-Verlag, 2008
- 87 Fu W, Zhang Y, Zhao H. Universal scaling of the thermalization time in one-dimensional lattices. *Phys Rev E*, 2019, 100: 010101
- 88 Fu W, Zhang Y, Zhao H. Universal law of thermalization for one-dimensional perturbed Toda lattices. *New J Phys*, 2019, 21: 043009
- 89 Fu W, Zhang Y, Zhao H. Nonintegrability and thermalization of one-dimensional diatomic lattices. *Phys Rev E*, 2019, 100: 052102
- 90 Wang Z, Fu W, Zhang Y, et al. Wave-turbulence origin of the instability of anderson localization against many-body interactions. *Phys Rev Lett*,

2020, 124: 186401

- 91 Wang Z, Fu W, Zhang Y, et al. Universal time scale for thermalization in two-dimensional systems. arXiv: [2005.03478](#)
- 92 Zakharov V E, L'Vov V S, Falkovich G. Kolmogorov Spectra of Turbulence I. Wave Turbulence. Berlin: Springer, 1992
- 93 Onorato M, Vozella L, Proment D, et al. Route to thermalization in the α -Fermi-Pasta-Ulam system. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 4208–4213
- 94 Lvov Y V, Onorato M. Double scaling in the relaxation time in the β -Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou model. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 144301
- 95 Pistone L, Onorato M, Chibbaro S. Thermalization in the discrete nonlinear Klein-Gordon chain in the wave-turbulence framework. *EPL*, 2018, 121: 44003
- 96 Fu W C. Study on Thermalization of One-Dimensional Lattices (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Xiamen: Xiamen University, 2019 [符维成. 一维晶格系统热化性质的研究. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2019]
- 97 Nazarenko S. Wave Turbulence. Lecture Notes in Physics, Vol 825. Berlin: Springer-Verlag, 2011
- 98 Zakharov V E, Schulman E I. On additional motion invariants of classical Hamiltonian wave systems. *Phys D-Nonlinear Phenom*, 1988, 29: 283–320
- 99 Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Adv Mater*, 2007, 19: 1043–1053
- 100 Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials. *Nat Mater*, 2008, 7: 105–114
- 101 Shakouri A. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annu Rev Mater Res*, 2011, 41: 399–431
- 102 Benenti G, Casati G, Saito K, et al. Fundamental aspects of steady-state conversion of heat to work at the nanoscale. *Phys Rep*, 2017, 694: 1–124
- 103 Whitney R S. Most efficient quantum thermoelectric at finite power output. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 130601
- 104 Whitney R S. Finding the quantum thermoelectric with maximal efficiency and minimal entropy production at given power output. *Phys Rev B*, 2015, 91: 115425
- 105 Mahan G D, Sofo J O. The best thermoelectric. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1996, 93: 7436–7439
- 106 Humphrey T E, Newbury R, Taylor R P, et al. Reversible quantum brownian heat engines for electrons. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 116801
- 107 Humphrey T E, Linke H. Reversible thermoelectric nanomaterials. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 096601
- 108 Wang J, Casati G, Prosen T, et al. One-dimensional hard-point gas as a thermoelectric engine. *Phys Rev E*, 2009, 80: 031136
- 109 Benenti G, Casati G, Wang J. Conservation laws and thermodynamic efficiencies. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 070604
- 110 Luo R, Benenti G, Casati G, et al. Thermodynamic bound on heat-to-power conversion. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 080602
- 111 Barato A C, Seifert U. Thermodynamic uncertainty relation for biomolecular processes. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 158101
- 112 Pietzonka P, Seifert U. Universal trade-off between power, efficiency, and constancy in steady-state heat engines. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 190602
- 113 Benenti G, Casati G, Wang J. Power, efficiency, and fluctuations in steady-state heat engines. *Phys Rev E*, 2020, 102: 040103
- 114 Wang J, Casati G. One-dimensional self-organization and nonequilibrium phase transition in a hamiltonian system. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 040601
- 115 Luo R, Benenti G, Casati G, et al. Onsager reciprocal relations with broken time-reversal symmetry. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 022009
- 116 Wang J, Casati G, Benenti G. Inverse currents in hamiltonian coupled transport. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 110607
- 117 Suzuki M. Ergodicity, constants of motion, and bounds for susceptibilities. *Physica*, 1971, 51: 277–291
- 118 Benenti G, Casati G, Mejía-Monasterio C. Thermoelectric efficiency in momentum-conserving systems. *New J Phys*, 2014, 16: 015014
- 119 Chen S, Wang J, Casati G, et al. Thermoelectricity of interacting particles: A numerical approach. *Phys Rev E*, 2015, 92: 032139
- 120 Macieszczak K, Brandner K, Garrahan J P. Unified thermodynamic uncertainty relations in linear response. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 130601

Energy transport and diffusion in low-dimensional lattices

ZHAO Hong^{1*}, WANG Jiao¹, ZHANG Yong¹, HE DaHai¹ & FU WeiCheng²

¹*Department of Physics, College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China;*

²*Department of Physics, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, China*

Scientific studies in many disciplines have entered the low-dimensional mesoscopic world. This creates a valuable chance for not only improving near-equilibrium statistical mechanics, but also investigating the foundations of statistical mechanics, establishing thermodynamics and statistical mechanics for small systems, and developing the theory of nonequilibrium systems far from the equilibrium state. Predicting transport coefficients, as a main task of the near-equilibrium statistical mechanics, was formally fulfilled in the 1960-1970s, Green-Kubo formula which bridges the states of equilibrium and nonequilibrium. The Green-Kubo formula has played a crucial role in understanding nonequilibrium transport processes though so far only qualitatively, as the exact values of a system's transport coefficients cannot be worked out explicitly given the system's Hamiltonian. A quantitative description of transport behavior, therefore, is still required. Specifically, the "last mile" problem remains unsolved, and is still the bottleneck of near-equilibrium theory. Encouragingly, though, achievements in recent years may lead to a breakthrough in the near future. On one hand, the rapid development of computing technology has made it possible to effectively investigate the dynamics of nonlinear lattices, providing an important method of studying transports; on the other hand, various low-dimensional materials have now been synthesized in laboratories. With the help of advanced measurement and testing techniques, it has also become possible to perform experimental studies of transport in low-dimensional systems; theoretical results can be checked directly, which could in turn stimulate new ideas for improving theories. In addition, some theoretical approaches, such as nonlinear fluctuation hydrodynamics and wave turbulence theories, have been successfully applied to transport and diffusion studies—there are more effective theoretical tools available now than ever before. We therefore anticipate a first-principle formula that gives transport coefficients explicitly by solving the Green-Kubo formula based on microscopic dynamics. In the last four decades, thermal transport and diffusion in one-dimensional lattices has been studied intensively and extensively by researchers all over the world, and many insights have been obtained. In this work, we review the advances made by the group in Xiamen University—the most important of which being the discovered relation between heat conduction behavior and symmetry of internal interaction potential. We find that the latter both affects the exponent of the power-law decaying tail of the thermal current correlation function (TCCF) that characterizes hydrodynamic transport and dominates rapid decay behavior due to the kinetic process. When the potential is asymmetric, at certain temperatures and nonlinear interaction strength regions, the TCCF may decay by several orders due to the kinetic process exclusively, resulting in system size-independent heat conductivity such that the Fourier heat conduction law is obeyed formally. In contrast, when the potential is symmetric, though the TCCF still undergoes rapid decay in the kinetic process stage, the rate of decay rate can be much lower than exponential, leading to a system size-dependent heat conductivity. If, besides internal interactions, the system is also subject to any on-site potentials, its heat conductivity will converge to a finite constant, as the total momentum is not conserved in this case, and the TCCF in general only decays exponentially. These findings demonstrate that the kinetic process plays a crucial role not only in a fluid, but also in a lattice, which must be taken into account for calculating transport coefficients; in other words, a complete transport theory must be established on the basis of both kinetics and hydrodynamics. In addition, we review the general laws followed by the energy equipartition process in lattices and their deep connections with the transport behavior, in addition to several novel effects observed in coupled transport.

nonequilibrium statistical physics, transport, diffusion, kinetic effect, hydrodynamic effect, thermoelectricity, thermalization

PACS: 05.40.-a, 05.40.Fb, 05.70.Ln, 05.60.-k, 44.10.+i, 51.10.+y, 63.20.Ry, 66.10.Cb

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0444](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0444)