随机热力学（书版）笔记重制-Day3：随机的热、熵与功

#StochasticThermaldynamics

Jump Rate, Manipulation and Driving

考虑被主方程控制的系统，下文中我们总是以 $k_{xx'} := k_{x\leftarrow x'}$ 代表主方程中的跳率。现在考虑被主方程支配的系统：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}p_x(t) = \sum_{x'\neq x} k_{xx'}p_x(t) - k_{x'x}p_x(t)$$

使用正则系综描绘这个系统，我们当然希望这个系统有稳态分布：

$$p_x^{eq} = \exp\left(\frac{F-\epsilon_x}{k_BT}\right)$$

而且我们希望这个稳态是精致平衡稳态，那么系统的跳率应当满足特定比例，这导致我们把跳率写成一个特定形式

$$\frac{k_{xx'}}{k_{x'x}} = \exp\left(\frac{\epsilon_{x'}-\epsilon_x}{k_BT}\right) \Rightarrow k_{xx'} = w_{xx'}\exp\left(-\frac{\epsilon_x-\epsilon_{x'}}{2k_BT}\right), k_{x'x} = w_{xx'}\exp\left(-\frac{\epsilon_{x'}-\epsilon_x}{2k_BT}\right)$$

我们一般有两种方式控制这样的系统：要么使得各个能级的能量依赖于时变参数 $\lambda(t)$，$\epsilon_x = \epsilon_x(\lambda)$，这种方式称为操纵；要么在系统从 x 态向 x' 态转移时，一个外部 Agent 给系统输入 $\delta_{x'x}$ 的热量，然后这个热量立刻被热库吸收。这其实相当于改变了两个态的能级差，或者说移动了其中一个态的能级。所以，这将影响系统的稳态分布/跳率之比：

$$\frac{k_{xx'}}{k_{x'x}} = \exp\left(-\frac{\epsilon_x(\lambda)-\epsilon_{x'}(\lambda)+\delta_{x'x}}{k_BT}\right) = \exp\left(\frac{\epsilon_{x'}(\lambda)-\epsilon_x(\lambda)+\delta_{xx'}}{k_BT}\right)$$

换言之：

$$k_{xx'} = w_{xx'}\exp\left(-\frac{\epsilon_x-\epsilon_{x'}}{2k_BT}+\frac{\delta_{xx'}}{k_BT}\right), k_{x'x} = w_{xx'}\exp\left(-\frac{\epsilon_{x'}-\epsilon_x}{2k_BT}\right)$$

Work & Heat

考虑系统从状态 x_0 跳到 x_n 的过程，系统向热库放出的总热：

$$q[x] = \sum_{k=1}^{n} q_{x_kx_{k-1}}(t_k) = \sum_{k=1}^{n}(-\epsilon_{x_k}(t_k)+\epsilon_{x_{k-1}}(t_{k-1})+\delta_{x_kx_{k-1}})$$

外界对系统做的总功：

$$w[x] = \sum_{k=1}^{n}\delta_{x_kx_{k-1}} + \sum_{k=0}^{n}\int_{t_k}^{t_{k+1}}\mathrm{d}t\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}\epsilon_k}{\mathrm{d}\lambda}$$

立刻导出随机热力学第一定律：

$$w[x]-q[x] = \epsilon_{x_f}(t_f)-\epsilon_{x_0}(t_0)$$

Stochastic Entropy

我们知道，系综的玻尔兹曼熵被定义为

$$H[p] = -k_B\sum_x p_x(t)\log p_x(t)$$

可以理解为这是对系综中每个系统的熵平均得到的。所以我们可以认为一个系统的熵是:

$$s_x^{sys} = -k_B\log p_x(t)$$

除了系统熵变，由于系统每跳一次还会从热库吸热或者向热库放热，所以每次热库熵变:

$$\Delta s^{res}=\frac{q_{xx'}}{T}=k_B\ln\frac{k_{xx'}}{k_{x'x}}$$

下面计算系统的平均熵变。先看它不跳的时候：

$$\frac{\mathrm{d}s_{sys}}{\mathrm{d}t}=-k_B\frac{\mathrm{d}\ln p_x}{\mathrm{d}t}=-k_B\frac{1}{p_x}\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t}$$

这个系统以 p_x 概率处于 x 态，对系统处于各态的情况取平均：

$$\langle\frac{\mathrm{d}s_{sys}}{\mathrm{d}t}\rangle=\sum_x -k_Bp_x\frac{1}{p_x}\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t}=-\sum_x k_B\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t}=0$$

所以系统在不跳的时候绝对不会产生熵。下面只考虑跳的时候产生了多少：单位时间内从 x' 向 x 跳转的次数就是概率流 $J_{xx'}=\sum_{x'}(k_{xx'}-k_{x'x})$，那么熵产生速率就是：

$$\dot{S}_{tot}=\frac{1}{2}k_B\sum_{xx'}J_{xx'}(t)\ln\frac{k_{xx'}p_{x'}(t)}{k_{x'x}p_x(t)}$$

这里同时计算了每次跳跃时系统自身的熵变和热库的熵变。除以 2 是因为我们对所有 xx' 均求和，这导致任意一次跳跃会被计算两遍。

Linear Response Theory

我们要在一个特殊的模型下导出一个涨落-耗散关系。考虑处于平衡态的系统，将其可观测量以 X_α 表示，由于这个可观测量依赖于系统的态，进一步记为 $X_{\alpha,x}$。现操纵系统，使得系统的能级依赖于一系列参数 λ_α，具体而言：

$$\epsilon_x(\lambda)=\epsilon_x(0^+)-\sum_{\alpha=1}^{r}\lambda_\alpha X_{\alpha.x}$$

我们希望求出可观测量的均值随着时间的演化。也就是求出：

$$\langle X_\beta\rangle_\lambda(t)=\sum_\lambda X_{\beta,x}p_x(t,\lambda(t))$$

不失一般性，所有可观测量平移一下均值，使得在无穷远的过去有 $\langle X_{\alpha,x}\rangle=0$。我们定义全程中第 α 个"通道"的操纵对第 β 个变量均值的影响为 $K_{\beta\alpha}$：

$$\langle X_{\beta,x}\rangle(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\sum_\alpha K_{\beta\alpha}(t,t')\lambda_\alpha(t')$$

这个影响系数有两个性质：

- 因果性：$K_{\beta\alpha}(t,t')=0$，若 $t'>t$
- 平移不变性：我们在下文中将使用小扰动假设，因此你可以视作我们将系统视作线性时不变系统，因此 $K_{\beta\alpha}(t,t')=K_{\beta\alpha}(t-t')$
  设在无穷远过去，系统处于平衡态。随着时间逐渐走向 0，我们给系统施加逐渐变强的扰动，在 $t>0$ 时消失。扰动的形式是：

  $$\lambda_\alpha(t)=\lambda_\alpha(0^-)\theta(-t)\exp(\epsilon t),\ \ \epsilon,\lambda_\alpha(0)\ll 1$$

  由于这里的扰动非常之小，我们将使用准静态假设，即在扰动施加过程中系统时刻处于平衡态。因此，0^- 时刻系统的概率分布：

  $$p_x(0^-;\lambda(0^-))=p_x^{eq}(\lambda(0^-))=\exp\left(\frac{1}{k_BT}(F(\lambda(0^-))-\epsilon_x(0^-)+\sum_\alpha\lambda_\alpha(0^-)X_{\alpha,x})\right)$$

  这里的自由能：

$$
\begin{aligned}
F(p(t;\lambda)) &= U - TS \\
&= \sum_x p_x \epsilon_x - k_B T \sum_x p_x \ln p_x \\
&= \sum_x p_x (\epsilon_x(0^+) - \sum_{\alpha=1}^{r} \lambda_\alpha X_{\alpha,x} - k_B T \ln p_x)
\end{aligned}
$$

直接利用自由能的定义计算可知：

$$
\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda_\alpha} = -\langle X_{\alpha,x} \rangle
$$

但是更简单的计算方式是从配分函数出发：

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial \lambda_\alpha} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \lambda_\alpha} \\
&= -\frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_\alpha} \\
&= -\frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \sum_x (-\beta) \frac{\partial \epsilon_x(\lambda)}{\partial \lambda_\gamma} \exp(-\beta \epsilon_x(\lambda))) \\
&= \sum_x \frac{\partial \epsilon_x(\lambda)}{\partial \lambda_\gamma} p_x^{eq}(\lambda) \\
&= -\langle X_{\alpha,x} \rangle
\end{aligned}
$$

所以 $\frac{\partial F}{\partial \lambda_\alpha}|_{(\lambda=0)} = 0$。将 0^- 时刻位于各态之概率在 $\lambda_\alpha = 0$ 处展开，那么：

$$
p_x(0^-;\lambda(0^-)) = p_x^{eq}(\lambda(0^+) = 0) \left(1 + \frac{1}{k_B T} \sum_\alpha \lambda_\alpha(0^-) X_{\alpha,x} \right)
$$

扰动释放之后，系统开始向无扰动的平衡态弛豫。你可以认为 $p_x^{eq}(0)$ 这部分不会演化（因为已经平衡了），剩下的部分演化。本来在 x' 态上，系统偏出平衡态的概率是 $\frac{1}{k_B T} p_{x'}^{eq}(0) \sum_\alpha X_{\alpha,x'} \lambda_\alpha(0^-)$，设从 x' 态到 x 态的传播子是 $G_{xx'}(t)$，那么：

$$
p_x(t) = p_x^{eq}(0) + \frac{1}{k_B T} \sum_{x'} G_{xx'}(t) \sum_\alpha \lambda_\alpha(0^-) X_{\alpha,x'} p_{x'}^{eq}(0)
$$

计算可观测量的均值随着时间的演化：

$$
\langle X_{\beta,x}(t) \rangle = \frac{1}{k_B T} \sum_{xx'} X_{\beta,x} G_{xx'}(t) \sum_\alpha \lambda_\alpha(0^-) X_{\alpha,x'} p_{x'}^{eq}(0)
$$

同时你注意这个相关函数：

$$
\langle X_\beta(t) X_\alpha(0) \rangle = \sum_{xx'} X_{\beta,x'} X_{\alpha,x'} \mathbb{P}(x_t = x | x_0 = x') p_{x'}^{eq}(0)
$$

所以：

$$
\langle X_{\beta,x}(t) \rangle = \frac{1}{k_B T} \sum_\alpha \langle X_\beta(t) X_\alpha(0) \rangle \lambda_\alpha(0^-)
$$

考虑使用线性响应理论计算的均值：

$$
\langle X_\beta(t) \rangle = \sum_\alpha \lambda_\alpha(0^-) \int_{-\infty}^{0} \mathrm{d}t' K_{\beta\alpha}(t-t') \exp(\epsilon t')
$$

令 $s = t' - t$：

$$
\begin{aligned}
\langle X_\beta(t) \rangle &= \sum_\alpha \lambda_\alpha(0^-) \int_t^{+\infty} \mathrm{d}s K_{\beta\alpha}(s) \exp(\epsilon(t-s)) \\
&= \sum_\alpha \lambda_\alpha(0^-) \int_t^{+\infty} \mathrm{d}s K_{\beta\alpha}(s)
\end{aligned}
$$

这里我们假设了 ϵ 足够小，以及响应函数的衰减足够快。对比得到，响应函数和相关函数的关系是：

$$\int_t^\infty K_{\beta\alpha}(s)\mathrm{d}s = \frac{1}{k_B T}\langle X_\beta(t)X_\alpha(0)\rangle \Rightarrow K_{\beta\alpha}(t) = -\frac{1}{k_B T}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle X_\beta(t)X_\alpha(0)\rangle\theta(t)$$

About Coarse-Graining

有很多时候，我们是对系统做了不止一层粗粒化。设我们观察的态 x 是由很多 ξ 态粗粒化做出来的。设（介观）态 x 有能量 ϵ_x，则：

$$p_x^{eq} = \frac{1}{\mathcal{Z}}\exp\left(-\frac{\epsilon_x}{k_B T}\right) = \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_{\xi\in x}\exp\left(-\frac{\epsilon_\xi}{k_B T}\right)$$

所以反解出介观态的能量：

$$\epsilon_x = -k_B T\ln\left(\sum_{\xi\in x}\exp\left(-\frac{\epsilon_\xi}{k_B T}\right)\right) = -k_B T\ln\mathcal{Z}_x$$

你可以看到，假如介观态是这样粗粒化得到的，那么其实 ϵ_x 并不是一个平均能量，而是一个被限制在 x 内的态活动的小系统的自由能。重新计算一下这时通过操纵给系统做的功：

$$\begin{aligned}
w[x] &= \sum_{k=0}^{n-1}\int_{t_k}^{t_{k+1}}\mathrm{d}t\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t}\frac{\partial\xi_{x_k}}{\partial\lambda} \\
&= \sum_{k=0}^{n-1}\int_{t_k}^{t_{k+1}}\mathrm{d}t\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t}\frac{\sum_{\xi\in x_k}\exp\left(-\frac{\epsilon_\xi}{k_B T}\right)\left(\frac{\partial\epsilon_\xi}{\partial\lambda}\right)}{\sum_{\xi\in x_k}\exp\left(-\frac{\epsilon_\xi}{k_B T}\right)} \\
&= \sum_k\int_{t_k}^{t_{k+1}}\mathrm{d}t\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t}\langle\frac{\partial\epsilon_\xi}{\partial\lambda}\rangle_{x_k}^{eq}
\end{aligned}$$

所以操纵功是没有问题的，仍然是 x 包含的一打状态的能量的均值，但是上面导出的随机热一定律会出现问题。考虑到在等温的时候有：

$$F = U - TS \Rightarrow \Delta U = \Delta F + T\Delta S$$

我们可以把随机热修正为：

$$q^{cal}[x] = q[x] - T\sum_{k=1}^{n}(S_{t_k}(x_k) - S_{t_{k-1}}(x_{k-1}))$$

这里的 S 是 x 状态包含的小系统的熵。

还可以考虑粗粒化对熵造成的影响。首先考虑粗粒化态 x 不跳转的时候：如果一个 x 态中包含一堆 ξ 态，但是这些 ξ 态之间互相没有概率流，那么这些态之间的跳不会导致熵产生。但是如果你的粗粒化抹去了一些态之间的概率流，这意味着你低估了熵产生。在跳转的时候，从粗粒化后的尺度看，x, x' 态间可能只被一条路径连接；而从 ξ 的尺度熵看可以有很多路径连接。以 r 标记这些路径，那么在小尺度上你看到的熵产率是：

$$\dot{S} = \frac{1}{2}k_B\sum_{xx',r}J_{xx'}^{(r)}\ln\frac{k_{xx'}^{(r)}p_{x'}^{st}}{k_{x'x}^{(r)}p_x^{st}}$$

而在大尺度上，你只能观测到总计的概率流 $J_{xx'} = \sum_r J_{xx'}^{(r)}$ 和总计的跳率 $k_{xx'} = \sum_r k_{xx'}^{(r)}$，你观测到的熵产率是：

$$\begin{aligned}
\dot{S}^{CG} &= \frac{1}{2}k_B\sum_{xx'}J_{xx'}\ln\frac{k_{xx'}p_{x'}^{st}}{k_{x'x}p_x^{st}} \\
&= \frac{1}{2}k_B\sum_{xx'}\left(\sum_r J_{xx'}^{(r)}\right)\left(\ln\left(\sum_r k_{xx'}^{(r)}p_{x'}^{st}\right) - \ln\left(\sum_r k_{x'x}^{(r)}p_x^{st}\right)\right) \\
&\leq \dot{S}
\end{aligned}$$

所以粗粒化以后，你对跳跃时熵变的低估是不可避免的。除了这种粗粒化方式之外，你还可以另一种被称为 "状态消除（Decimation，这个词的原意是古罗马军队中的刑罚"十一抽杀律"）" 的方法。例如，考虑一个有过渡态的化反系统，其主方程：

$$\begin{aligned}\dot{p}_1 &= k_{1f}p_f - k_{f1}p_1 \\ \dot{p}_f &= k_{f1}p_1 + k_{f2}p_2 - (k_{1f}+k_{2f})p_f \\ \dot{p}_2 &= k_{2f}p_f - k_{f2}p_2\end{aligned}$$

可以假设过渡态 f 的弛豫时间极短，从而它几乎时刻处于平衡：

$$\dot{p}_f = 0 \Rightarrow p_f = \frac{k_{f1}p_1 + k_{f2}p_2}{k_{1f}+k_{2f}}$$

代入后可得到 $1,2$ 两态的主方程，形式是：

$$\begin{aligned}\dot{p}_1 &= k_{12}^{eff}p_2 - k_{21}^{eff}p_1 \\ \dot{p}_2 &= k_{21}^{eff}p_1 - k_{12}^{eff}p_2\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}k_{21}^{eff} &\propto \exp\left(\frac{1}{2k_BT}(\epsilon_1-\epsilon_f)\right) \\ k_{12}^{eff} &\propto \exp\left(\frac{1}{2k_BT}(\epsilon_2-\epsilon_f)\right)\end{aligned}$$

这里的 $\epsilon_1-\epsilon_f$ 是从 1 态向 2 态跳跃所需的活化能。

Continuous System

下面我们考虑被 FP 方程控制的系统，假设单粒子服从 Ito SDE：

$$\mathrm{d}x = \mu_p\left(-\frac{\partial}{\partial x}\epsilon(x,\lambda) + f(x,t)\right)\mathrm{d}t + \sqrt{2D}\xi(t)\mathrm{d}t$$

其中 $\xi(t)\mathrm{d}t \sim \mathcal{N}(0,\mathrm{d}tI)$。简便起见，下文中令 $D = k_BT\mu_p$（这其实是一种涨落耗散定理，只有这样规定，我们才能解出 Boltzmann 分布）。这里的 $\lambda=\lambda(t)$ 是操纵，代表了外部对能级的改变；$f(x,t)$ 是驱动。首先考虑 $\lambda = Const, f(x,t)=0$ 的情形。写出对应的 FP 方程：

$$\partial_t p(x,t) = -\nabla\cdot\left(p(x,t)\mu_p\left(-\nabla\epsilon(x,\lambda)+f(x,t)\right)\right) + \frac{1}{2}(2D)\nabla^2 p(x,t)$$

无概率流的精致平衡解是：

$$p(x) = \frac{1}{\mathcal{Z}}\exp\left(-\frac{\mu_p}{D}\epsilon(x)\right) = \frac{1}{\mathcal{Z}}\exp\left(-\frac{1}{k_BT}\epsilon(x)\right)$$

若 x 服从 Ito SDE，则计算 $\mathrm{d}F(x_t)$ 时需要修正，但是若 x 服从 Stratonovich SDE 时则无需修正。我们先来验证这一点。考虑两种 SDE 的互相转换：

$$\mathrm{d}x = A\mathrm{d}t + C\mathrm{d}W,\ \ \mathrm{d}x = \tilde{A}\mathrm{d}t + \tilde{C}\circ\mathrm{d}W$$

两组系数间满足：

$$C = \tilde{C},\ A = \tilde{A} + \frac{1}{2}C\frac{\partial C}{\partial x}$$

则考虑 Stratonovich SDE：

$$\mathrm{d}x = A\mathrm{d}t + C\circ\mathrm{d}W \Rightarrow \mathrm{d}x = \left(A + \frac{1}{2}C\frac{\partial C}{\partial x}\right)\mathrm{d}t + C\mathrm{d}W$$

现在计算 $\mathrm{d}F(x)$，由 Ito 公式：

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}F(x) &= F'(x)\left(\left(A+\frac{1}{2}C\frac{\partial C}{\partial x}\right)\mathrm{d}t+C\mathrm{d}W\right)+\frac{1}{2}F''(x)C^2\mathrm{d}t \\
&= \left(F'A+\frac{1}{2}F'C\frac{\partial C}{\partial x}+\frac{1}{2}F''C^2\right)\mathrm{d}t+F'C\mathrm{d}W
\end{aligned}
$$

要证明在 Stratonovich 形式下无修正，只需要看看

$$
\mathrm{d}F(x)=F'A\mathrm{d}t+(F'C)\circ\mathrm{d}W
$$

这个东西转换成 Ito 形式是什么样子。考虑：

$$
\frac{\partial F'C}{\partial F}=\frac{\partial F'C}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial F}=(F''C+F'C')\frac{1}{F'}
$$

对应的 Ito 漂移系数是

$$
F'A+\frac{1}{2}F'C(F''C+F'C')\frac{1}{F'}=F'A+\frac{1}{2}(F''C^2+F'C'C)
$$

这就是用 Ito 公式求出的那个系数。基于 Stratonovich SDE 的这个特性，很多热力学量（比如外界对系统做的功）会使用 Stratonovich SDE 定义。为什么这样呢？考虑粒子处于一个势能场 $V(x)$ 中，势场施加之外力是 $-\dfrac{\partial V(x)}{\partial x}$，$\mathrm{d}t$ 时间内粒子的势能变化是 $\dfrac{\partial V(x)}{\partial x}\circ\mathrm{d}x$ 而不是 $\dfrac{\partial V(x)}{\partial x}\cdot\mathrm{d}x$，为了使得势能变化量确实等于外界对系统做功的相反数，我必须将外界对系统做的功定义成 $-\dfrac{\partial V(x)}{\partial x}\circ\mathrm{d}x$。我们直接将这个对保守力的定义推广到非保守力的情况。则在 $\mathrm{d}t$ 时间内，系统的能量变化是：

$$
\mathrm{d}\epsilon=\frac{\partial\epsilon(x,\lambda)}{\partial x}\circ\mathrm{d}t+\frac{\mathrm{d}\epsilon(x,\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t
$$

外界通过操纵和驱动，对系统所作之功是：

$$
\mathrm{d}w=\frac{\partial\epsilon(x,\lambda)}{\partial\lambda}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t}+f(x,t)\circ\mathrm{d}x
$$

利用随机热力学的第一定律，可求出系统的产热速率：

$$
\mathrm{d}q=\mathrm{d}w-\mathrm{d}\epsilon=\left[-\frac{\partial\epsilon(x,\lambda)}{\partial x}+f(x,t)\right]\circ\mathrm{d}x=\mathcal{F}(x,t)\circ\mathrm{d}x
$$

考虑系统的熵产率：

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}s^{sys} &= -k_B\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\ln p(x,t) \\
&= -k_B\left(\frac{1}{p(x,t)}\frac{\partial}{\partial x}p(x,t)\circ\mathrm{d}x+\frac{1}{p(x,t)}\frac{\partial}{\partial t}p(x,t)\right)
\end{aligned}
$$

定义概率流：

$$
\mathcal{J}(x,t)=p(x,t)\mu_p\left(-\frac{\partial}{\partial x}\epsilon(x,t)+f(x,t)\right)-D\frac{\partial p(x,t)}{\partial x}
$$

那么推出：

$$
\mathrm{d}s^{sys}=k_B\left(\frac{\mathcal{J}(x,t)}{Dp(x,t)}\circ\mathrm{d}x-\frac{\mathcal{F}(x,t)}{k_BT}\circ\mathrm{d}x-\frac{1}{p\left(x,t\right)}\frac{\partial}{\partial t}p(x,t)\right)
$$

结合前面的热产率，可以看出封闭系统的总熵产率是：

$$
\dot{s}^{tot}=k_B\left(\frac{\mathcal{J}(x,t)}{Dp(x,t)}\circ\mathrm{d}x-\frac{1}{p\left(x,t\right)}\frac{\partial}{\partial t}p(x,t)\right)
$$

下面求整个系综中粒子的熵产率：

$$
\begin{aligned}
\langle \dot{s}^{tot} \rangle &= k_B \langle \left(\frac{\mathcal{J}(x,t)}{Dp(x,t)} \circ \mathrm{d}x - \frac{1}{p\,(x,t)} \frac{\partial}{\partial t} p(x,t) \right) \rangle \\
&= k_B \langle \left(\frac{\mathcal{J}(x,t)}{Dp(x,t)} \circ \mathrm{d}x \right) \rangle \\
&= k_B \langle \frac{\mathcal{J}(x,t) \mu_p \mathcal{F}(x,t)}{Dp(x,t)} + \sqrt{\frac{2}{D}} \frac{\mathcal{J}(x,t)}{p(x,t)} \circ (\xi(t)\mathrm{d}t) \rangle \\
&= k_B \langle \frac{\mathcal{J} \mu_p \mathcal{F}}{Dp} + \sqrt{\frac{2}{D}} \frac{\mathcal{J}}{p} \cdot (\xi(t)\mathrm{d}t) + \frac{1}{D} \left(\frac{1}{p} \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{J} \mathrm{d}t - \frac{\mathcal{J}}{p^2} \frac{\partial}{\partial x} p \mathrm{d}t \right) \rangle
\end{aligned}
$$

利用概率流 $\mathcal{J}$ 在无穷远处消失的性质，上式可以写成：

$$
\langle \dot{s}_{tot} \rangle = k_B \left\langle \frac{\mathcal{J}^2(x,t)}{Dp(x,t)} \right\rangle
$$