随机热力学（书版）笔记重制-Day4：涨落耗散关系

#StochasticThermaldynamics

本章中我们讨论各种涨落耗散关系。

Entropy Production as the Measure of Irreversibility

考虑一个有操纵和驱动的系统，系统从 t_0 时刻 x_0 态移动到 t_f 时刻 x_f 态，那么，前向和反演路径的概率分别为：

$$P_x = P_{x|x_0}[\lambda]p_{x_0}(t_0),\ \ P_{\hat{x}}(\hat{\lambda}) = \hat{P}_{\hat{x}|x_f}[\hat{\lambda}]p_{x_f}(t_f)$$

其中的两个条件概率：

$$P_{x|x_0}[\lambda] = \exp\left(-\int_{t_0}^{t_1} k_{x_0}^{out}(t)\mathrm{d}t\right)k_{x_1x_0}(t_1)\cdots k_{x_fx_{n-1}}(t_n)\exp\left(-\int_{t_n}^{t_f} k_{x_f}^{out}(t)\mathrm{d}t\right)$$
$$P_{\hat{x}|x_f}[\hat{\lambda}] = \exp\left(-\int_{t_n}^{t_f} k_{x_f}^{out}(t)\mathrm{d}t\right)k_{x_{n-1}x_f}(t_n)\cdots k_{x_0x_1}(t_1)\exp\left(-\int_{t_0}^{t_1} k_{x_0}^{out}(t)\mathrm{d}t\right)$$

两个条件概率之比：

$$\begin{aligned}\frac{P_{x|x_0}[\lambda]}{P_{\hat{x}|x_f}[\hat{\lambda}]} &= \prod_{i=1}^{n}\frac{k_{x_ix_{i-1}}}{k_{x_{i-1}x_i}}\\ &= \exp\left(\frac{1}{k_BT}\sum_{k=1}^{n}(\epsilon_{x_{k-1}}(t_k)-\epsilon_{x_k}(t_k)+\delta_{x_kx_{k-1}})\right)\\ &= \exp\left(\frac{q[x]}{k_BT}\right)\end{aligned}$$

进一步地：

$$\frac{P_x}{P_{\hat{x}}} = \exp\left(\frac{s_{x_f}^{sys}(t_f)-s_{x_0}^{sys}(t_0)}{k_B}+\frac{q(x)}{k_BT}\right) = \exp\left(\frac{S_{tot}}{k_B}\right)$$

或者说：

$$s^{tot}(x) = k_B\ln\left(\frac{P_x[\lambda]}{P_{\hat{x}}[\hat{\lambda}]}\right)$$

熵产生与正逆路径的似然比有关，这直观地展示了为什么"熵是系统不可逆性的量度"！

Integral Fluctuation Relation

定义对正向路径的平均和对逆向路径的平均：

$$\langle\cdot\rangle_F = \int\mathcal{D}xP_x[\lambda],\ \ \langle\cdot\rangle_B = \int\mathcal{D}\hat{x}P_{\hat{x}}[\hat{\lambda}]$$

注意这里的 $\mathcal{D}x$ 和 $\mathcal{D}\hat{x}$ 其实是一样的，因为我们是通过在各态间的跳转和在各态上停留的时间来描述正向/逆向路径的。
计算：

$$\left\langle\exp(-\frac{1}{k_B}s^{tot}(x))\right\rangle = \int\mathcal{D}xP_x[\lambda]\frac{P_{\hat{x}}[\hat{\lambda}]}{P_x[\lambda]} = \int\mathcal{D}\hat{x}P_{\hat{x}}[\hat{\lambda}] = 1$$

利用 Jensen 不等式，得到：

$$\left\langle s^{tot}(x)\right\rangle_F \geq 0$$

这是随机热力学第二定律。这也可以通过发现平均熵产生是正逆路径测度间的 KL 散度来的到这个结论。

Onsager Reciprocal Relation

之前在使用线性响应理论推涨落耗散关系的时候，我们使用了小扰动假设。虽然系统在 $t > 0$ 后稍微偏离了平衡，但是我们可以假设相关函数的时间平移对称性仍然存在，同时利用精细平衡时的时间反演不变性，有：

$$
\begin{aligned}
C_{\alpha\beta}(t) &= \int \mathcal{D}x P_x X_{\alpha,x(t)} X_{\beta,x(0)} \\
&= \int \mathcal{D}x P_x X_{\alpha,x(0)} X_{\beta,x(-t)} \\
&= \int \mathcal{D}x P_{\hat{x}} X_{\alpha,\hat{x}(0)} X_{\beta,\hat{x}(t)} \\
&= \int \mathcal{D}\hat{x} P_{\hat{x}} X_{\alpha,\hat{x}(0)} X_{\beta,\hat{x}(t)} \\
&= \int \mathcal{D}x P_x X_{\alpha,x(0)} X_{\beta,x(t)} \\
&= C_{\beta\alpha}(t)
\end{aligned}
$$

在第二个等号，我们使用了平移不变性；第三个等号只是改变了求和方式，从对正向路径求和变成对反向路径求和；第四个等号把 $\mathcal{D}x$ 换成 $\mathcal{D}\hat{x}$；第五个等号使用了时间反演对称性：沿着反向路径计算 $\mathbb{E}[X_{\alpha,x(0)} X_{\beta,x(t)}]$ 的演化，与沿着正向路径计算它的演化相同。下文中所称的时间反演对称性是：

$$
\langle \mathcal{O}(x(t)) \rangle_F = \langle \mathcal{O}(\hat{x}(t)) \rangle_B
$$

其中 $\mathcal{O}$ 是任意依赖系统状态的可观测量。利用前文中算出来的：

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

直接看出响应函数的对称性：

$$
K_{\alpha\beta}(t) = K_{\beta\alpha}(t)
$$

考虑系统稍微扰动之后，$C_{\alpha\beta}(t)$ 稍微偏离了平衡位置，然后它会回复：

$$
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} C_{\alpha\beta}(t) = -\sum_\gamma M_{\alpha\gamma} C_{\gamma\beta}(t)
$$

由于我们预期相关函数应当是有稳定平衡点的，所以 $M_{\alpha\gamma}$ 是正定阵。定义昂萨格系数：

$$
L_{\alpha\beta} = \sum_\gamma M_{\alpha\gamma} C_{\gamma\beta}(0)
$$

注意这里的昂萨格系数和随机热力学-3：Modern Techniques of Stochastic Thermaldynamics > Onsager Reciprocity Relations 中对于昂萨格系数的定义是一样的（这里的 $C_{\gamma\beta}(0)$ 是那边的 $(r^{-1})_{ab} = \chi_{ab}$，只不过那边是考虑热力学变量对其共轭变量的影响来定义的）。考虑一系列热力学变量 X_α 以及与之共轭的 $Y_\alpha = \dfrac{\partial S}{\partial X_\alpha}$，定义 X_α 的恢复系数：

$$
Y_\alpha = \frac{\partial S}{\partial X_\alpha}
$$

假定热力学被拉回平衡态的速度线性地依赖于与之共轭的力学量：

$$
\frac{\mathrm{d}X_\alpha}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{k_B} \sum_\beta L_{\alpha\beta} Y_\beta
$$

在 $t = 0$ 时去期望：

$$
\frac{\mathrm{d}C_{\alpha\gamma}}{\mathrm{d}t}\Big|_{t=0} = \sum_\beta L_{\alpha\beta} \langle X_\gamma Y_\beta \rangle_{eq}
$$

而在平衡态的时候，涨落是可以直接算出来的。不加证明地，我们说明这个涨落是

$$
\langle X_\gamma Y_\beta \rangle_{eq} = -k_B \delta_{\gamma\beta}
$$

与微正则系综情况相同，代入后立刻知道

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}C_{\alpha\beta}(0) = -L_{\alpha\beta}$$

这与我们前面定义的 $L_{\alpha\beta} = \sum_\gamma M_{\alpha\gamma}C_{\gamma\beta}(0)$ 一致。这说明我们前面通过 $\sum_\gamma M_{\alpha\gamma}C_{\gamma\beta}(0)$ 定义的结果相同。

Detailed Fluctuation Relation

下面我们将考虑更强的涨落耗散关系，先注意到系统的一个性质：路径的熵产生在时间反演变换下取反，也就是

$$s^{tot}(\hat{x}) = -s^{tot}(x)$$

这种性质称为对合性（Involution，内卷）。考虑逆向路径的熵产生：

$$s^{tot}(\hat{x}) = k_B \ln\left(\frac{P_{\hat{x}}(\hat{\lambda})}{P_{\hat{\hat{x}}}(\hat{\hat{\lambda}})}\right)$$

且 $\hat{\hat{\lambda}} = \lambda$ 恒成立， $P_{\hat{\hat{x}}}(\lambda) = P_x(\lambda)$ 也恒成立，所以熵产生必然在时间反演下取相反数。考虑任何自变量是熵产生的函数 $f(\cdot)$：

$$\begin{aligned}
\left\langle f(s^{tot}(x))\exp\left(-\frac{1}{k_B}s^{tot}(x)\right)\right\rangle_F &= \int f(s^{tot}(x))\exp\left(-\frac{1}{k_B}s^{tot}(x)\right)P_x\mathcal{D}_x \\
&= \int f(s^{tot}(x))P_{\hat{x}}\mathcal{D}_{\hat{x}} \\
&= \langle f(s^{tot}(x))\rangle_B \\
&= \langle f(-s^{tot}(\hat{x}))\rangle_B
\end{aligned}$$

这个涨落耗散关系是对任意 $f(\cdot)$ 成立的。现在，取特殊的：

$$f(s^{tot}(x)) = \delta(s^{tot}(x) - s) = \delta(-s^{tot}(\hat{x}) - s)$$

那么它会挑出所有熵产生为 s^{tot} 的前向路径，以及所有熵产生为 $-s^{tot}$ 的后向路径，得到以下等式：

$$\frac{p(s^{tot},\lambda)}{p(-s^{tot},\hat{\lambda})} = \exp\left(\frac{1}{k_B}s^{tot}\right)$$

这个等式说明，随着正向路径熵产生的增大，反向路径产生 $-s^{tot}$ 将这个正向路径的耗散抹去的概率是越来越小的。

The Jarzynski and Crook Relations

现在考虑系统在无穷远的过去和无穷远的未来都处于平衡态，但是在中间一段时间内有参数改变，此时，系统的初态、末态都可被达到平衡的正则系综描述：

$$p_x(t_0) = \exp\left(\frac{1}{k_BT}(F(t_0) - \epsilon_x(t_0))\right) \quad p_x(t_f) = \exp\left(\frac{1}{k_BT}(F(t_f) - \epsilon_x(t_f))\right)$$

系统自己的熵产生是系统初末概率似然比：

$$\Delta s^{sys} = \frac{1}{T}(\epsilon_{x_f} - \epsilon_{x_0} - \Delta F)$$

热库的熵产生：

$$\Delta s^{res} = \frac{1}{T}(\epsilon_{x_0} - \epsilon_{x_f} + w)$$

这里 W 是调整参数过程中外界对系统所作功。你可以注意到总熵产生：

$$s^{tot} = \frac{w - \Delta F}{T} := \frac{w^{diss}}{T}$$

这里的 w^{diss} 就是耗散功，是外界对系统所作之功未能转化成自由能的部分。利用前面的积分涨落关系，将 s^{tot} 直接换成 $w - \Delta F$，得到贾金斯基等式：

$$\left\langle \exp\left(-\frac{1}{k_BT}w(x)\right)\right\rangle_F = \exp\left(-\frac{1}{k_BT}\Delta F\right)$$

注意我们把 ΔF 提出来了，是因为初末分布是确定的平衡分布，因此它不会涨落。同理，利用精细涨落关系，筛选前向熵产生 s^{tot} 的路径就是在筛选前向做功 w 的路径；筛选后向熵产生 $-s^{tot}$ 的路径就是在筛选后向做功 $-w$ 的路径（因为后向路径的自由能变是 ΔF），所以得到：

$$\frac{p(w;\lambda)}{p(-w;\hat{\lambda})} = \exp\left(\frac{1}{k_{BT}}(w-\Delta F)\right)$$

注意贾金斯基等式可以被推广到终末时刻不平衡的情形，但 ΔF 是目标平衡状态和初态的自由能差。

Instaneous Quench

现在考虑一种特定的操纵系统的方式：设只在 t_q 时使得系统能级跃变，系统在无穷远过去、无穷远未来都处于平衡态，则系统外界仅在 t_q 这一刻向系统输入功，外界平均而言向系统输入的功是：

$$W = \sum_x (\epsilon_x(t_q) - \epsilon_x(t_0)) \exp\left(\frac{1}{k_BT}(F(t_0) - \epsilon_x(t_0))\right)$$

这是上文中贾金斯基等式的一个特殊情况，你可以直接验证等式成立：

$$\begin{aligned}\left\langle \exp\left(-\frac{w(x)}{k_BT}\right)\right\rangle_F &= \sum_x \exp\left(-\frac{1}{k_BT}(\epsilon_x(t_f)-\epsilon_x(t_0))\right)\exp\left(\frac{1}{k_BT}(F(t_0)-\epsilon_x(t_0))\right)\\ &= \exp\left(\frac{F(t_0)}{k_BT}\right)\sum_x \exp\left(-\frac{1}{k_BT}\epsilon_x(t_f)\right)\\ &= \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_BT}\right)\end{aligned}$$

Adiabatic & Non-Adiabatic Entropy Production, Hatano-Sasa Relation

我们给出一种分解熵产生的方式，以 $p_x^{st}(t)$ 代表 t 时刻控制协议（操纵和驱动）下的稳态概率。定义绝热熵产生：

$$s^a(x) = k_B \sum_{k=1}^n \ln \frac{k_{x_k x_{k-1}} p^{st}_{x_{k-1}}(t_k)}{k_{x_{k-1}x_k} p^{st}_{x_k}(t_k)}$$

非绝热熵产生：

$$s^{na}(x) = k_B \ln \frac{p_{x_0}(t_0)}{p_{x_f}(t_f)} + k_B \sum_{k=1}^n \ln \frac{p^{st}_{x_k}(t_k)}{p^{st}_{x_{k-1}}(t_k)}$$

考虑两个极端情形：
1）系统的 $k_{x_k x_{k-1}}$ 是常值，系统一直处于非平衡稳态 $p_x^{st}(t)$，则非绝热熵产生 $s^{na}(x)=0$，只有 $s^a \neq 0$（此时精细平衡条件不满足）。
2）系统有时变的操纵，但是没有驱动。精细平衡条件此时被满足，因此 $s^a(x)=0$，而 $s^{na}(x)\neq 0$。
据此，我们将 $q^{hk} = Ts^a$ 称为"管家热"，代表着系统处在非平衡稳态必须产生的热；$q^{ex} = q - q^{hk}$ 称为"奢侈热"。特别地，若系统在始末点分别位于稳态 $p^{st}_{x_0}(t_0)$ 和 $p_{x_f}(t_f)$，非绝热熵产率写为：

$$\begin{aligned}s^{na}(x) &= \ln p^{st}_{x_0}(t_0) - \ln p^{st}_{x_f}(t_f) + \ln p^{st}_{x_1}(t_1) - \ln p^{st}_{x_0}(t_1) + \cdots + \ln p^{st}_{x_f}(t_n) - \ln p^{st}_{x_{n-1}}(t_n)\\ &= -(\ln p^{st}_{x_0}(t_1) - \ln p^{st}_{x_0}(t_0)) - (\ln p^{st}_{x_1}(t_2) - \ln p^{st}_{x_1}(t_1)) - (\ln p^{st}_{x_f}(t_n) - \ln p^{st}_{x_{n-1}}(t_n))\\ &= \int_{t_0}^{t_f} \mathrm{d}t \frac{\mathrm{d}\lambda(t)}{\mathrm{d}t}\frac{\partial s^{st}_{x(t)}(\lambda)}{\partial \lambda}\end{aligned}$$

其中，$s^{st}_{x(t)}(\lambda)$ 是稳态熵：

$$s^{st}_{x(t)}(\lambda) = -k_B \ln p^{st}_\lambda(t)$$

下面求出 s^a, s^{na} 的涨落关系。为此定义一个与原主方程共轭的主方程：

$$k^{\dagger}_{xx'}(t) = k_{x'x}(t)\frac{p^{st}_x(t)}{p^{st}_{x'}(t)}$$

现在说明 p^{st}_x 也是这个新主方程的稳态分布：

$$\sum_{x'} k^{\dagger}_{xx'}(t)p^{st}_{x'}(t) = \sum_{x'} k_{x'x}(t)p^{st}_x(t) = \sum_{x'} k_{xx'}(t)p^{st}_{x'}(t) = \sum_{x'} k^{\dagger}_{x'x}(t)p^{st}_x(t)$$

我们造一个新的主方程的主要原因是正逆路径概率是和熵产生有关的，所以我们想把上面分解后的绝热熵产生和非绝热熵产生与一个新的主方程的路径概率扯上关系。比如说，我们考虑原主方程正向路径的概率：

$$P_x[\lambda] = p_{x_0}\exp\left(-\int_{t_0}^{t_1} k^{out}_{x_0}(t)\mathrm{d}t\right)k_{x_1x_0}(t_1)\cdots k_{x_fx_{n-1}}(t_n)\exp\left(-\int_{t_n}^{t_f} k^{out}_{x_f}(t)\mathrm{d}t\right)$$

新的主方程的正向路径的概率：

$$P_x[\lambda] = p_{x_0}\exp\left(-\int_{t_0}^{t_1} k^{out\dagger}_{x_0}(t)\mathrm{d}t\right)k^{\dagger}_{x_1x_0}(t_1)\cdots k^{\dagger}_{x_fx_{n-1}}(t_n)\exp\left(-\int_{t_n}^{t_f} k^{out\dagger}_{x_f}(t)\mathrm{d}t\right)$$

其中的每一项：

$$\frac{k_{x_1x_0}}{k^{\dagger}_{x_1x_0}} = \frac{k_{x_1x_0}}{k_{x_0x_1}}\frac{p^{st}_{x_0}}{p^{st}_{x_1}}$$

退出的速率：

$$k^{out\dagger}_x = \sum_{x'\neq x} k^{\dagger}_{x'x} = \sum_{x'\neq x} k_{xx'}\frac{p^{st}_{x'}}{p^{st}_x} = \sum_{x'\neq x} k_{x'x}\frac{p^{st}_x}{p^{st}_x} = k^{out}_x$$

于是我们进一步得到了一个巧合：两个主方程离开某一状态的速率是一致的。我们可以将绝热熵产生写成：

$$-s^a(x) = k_B\ln\frac{P^{\dagger}_x[\lambda]}{P_x[\lambda]} \Rightarrow \exp\left(-\frac{s_a(x)}{k_B}\right) = \frac{P^{\dagger}_x}{P_x}$$

于是：

$$\begin{aligned}\left\langle \exp\left(-\frac{s^a(x)}{k_B}\right)\right\rangle_F &= \int \exp\left(-\frac{s^a(x)}{k_B}\right)P_x(\lambda)\mathcal{D}x\\ &= \int P^{\dagger}_x[\lambda]\mathcal{D}x\\ &= \int P^{\dagger}_x[\lambda]\mathcal{D}x^{\dagger}\\ &= 1\end{aligned}$$

这里我直接使用了 $\mathcal{D}x = \mathcal{D}x^{\dagger}$，因为无论对于哪个主方程，我们数出路径的方式是相同的。同理：

$$s^{na}(x) = k_B\ln\frac{P_x[\lambda]}{P^{\dagger}_{\hat{x}}[\hat{\lambda}]} \Rightarrow \left\langle \exp\left(-\frac{s^{na}}{k_B}\right)\right\rangle_F = 1$$

这被称为 Hanato-Sasa 关系。所以导出涨落耗散关系的重中之重是把你想研究的量和路径概率扯上关系。

System with Odd-Parity Variables

前面，我们总是假设我们研究的物理量在时间反演变换下不变，然而，速度、电流等量将在反演下改变方向。设反演后 $x\to\tilde{x}, x'\to\tilde{x}'$ ，则会有一组新的跳率 $k_{\tilde{x}\tilde{x}'}$，显然，若 $k_{xx'} = k_{\tilde{x}\tilde{x}'}$，那么 $p^{st}_x = p^{st}_{\tilde{x}}$。在 x 在时间反演变换下取反时，前后路径的熵产生之比应写成：

$$k_B\ln\frac{P_x[\lambda]}{P_{\hat{x}}[\hat{\lambda}]} = \Delta s^{sys} + k_B\sum_{k=1}^{n}\ln\frac{k_{x_ix_{i-1}}}{k_{\tilde{x}_i\tilde{x}_{i-1}}} - k_B\sum_{i=1}^{n+1}\int_{t_{i-1}}^{t_i}\mathrm{d}t(x^{out}_{x_{i-1}} - k^{out}_{\tilde{x}_{i-1}})$$

Path Integral for Langevin Equation

仍然考虑如下方程:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\mu_P\mathcal{F}(x,t)+\sqrt{2D}\xi(t)$$

无限短时间传播子容易求出:

$$p(x_l,t_l|x_{l-1},t_{l-1})=\frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta t}}\exp\left(-\frac{1}{4D\Delta t}(x_l-x_{l-1}-\mu_p\mathcal{F}(x_{l-1},t_{l-1})\Delta t)^2\right)$$

使用路径积分随机化，为每条路径分配与其作用量相关的概率:

$$p[x;\lambda]=\exp(-S[x;\lambda])p(x_0,t_0)$$

其中:

$$S[x,\lambda]=\int_{t_0}^{t_f}\mathrm{d}t\frac{1}{4D}(\dot{x}-\mu_p\mathcal{F}(x(t),\lambda(t)))^2$$

从而有限长时间传播子:

$$p(x_t,t_f|x_0,t_0)=\int p[x,\lambda]\,\mathcal{D}x\,\delta(x_N-x_f),\ \ \mathcal{D}x=\lim_{\Delta t\to 0}\prod_{l=1}^{N}\frac{\mathrm{d}x_l}{\sqrt{4\pi D\Delta t}}$$

主方程的路径积分是一个困难的问题。如果系统的状态是粒子数 $0,1,2,3,\cdots$ （例如化学反应系统），可以对系统进行二次量子化后使用相干态路径积分。

Fluctuation Relation for Langevin Equation

现在我们希望将 Langevin 方程的概率也与熵产生联系起来，那么我们要求出反向路径的概率:

$$p[\hat{x},\hat{\lambda}]=\exp(-S[\hat{x},\hat{\lambda}])p(x_f,t_f)$$

反向路径的作用量形式与正向路径完全相同。记反向路径的时间 $\tau=t_f-t$，则有反向路径和反向控制协议:

$$\hat{x}(\tau)=x(t_f-\tau)=x(t),\ \ \hat{\lambda}(\tau)=\lambda(t_f-\tau)=\lambda(t)$$

注意反向轨迹的速度被反演:

$$\frac{\mathrm{d}\hat{x}(\tau)}{\mathrm{d}\tau}=\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}(t_f-t)}=-\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t}=-\dot{x}(t)$$

反向路径的作用量:

$$\begin{aligned}
S[\hat{x},\hat{\lambda}]&=\frac{1}{4D}\int_{t_0}^{t_f}\left(\frac{\mathrm{d}\hat{x}(\tau)}{\mathrm{d}\tau}-\mu_P\mathcal{F}(\hat{x}(\tau),\hat{\lambda}(\tau))\right)^2\mathrm{d}\tau\\
&=-\frac{1}{4D}\int_{t_f}^{t_0}\left(\frac{\mathrm{d}\hat{x}(\tau)}{\mathrm{d}\tau}-\mu_P\mathcal{F}(\hat{x}(\tau),\hat{\lambda}(\tau))\right)^2\mathrm{d}t\\
&=\frac{1}{4D}\int_{t_0}^{t_f}\left(\frac{\mathrm{d}\hat{x}(\tau)}{\mathrm{d}\tau}-\mu_P\mathcal{F}(\hat{x}(\tau),\hat{\lambda}(\tau))\right)^2\mathrm{d}t\\
&=\frac{1}{4D}\int_{t_0}^{t_f}\left(\dot{x}(t)+\mu_P\mathcal{F}(\hat{x}(\tau),\hat{\lambda}(\tau))\right)^2\mathrm{d}t\\
&=\frac{1}{4D}\int_{t_0}^{t_f}(\dot{x}(t)+\mu_P\mathcal{F}(x(t),x(t)))^2\mathrm{d}t
\end{aligned}$$

计算正逆路径概率之比:

$$\frac{P_x[\lambda]}{P_{\hat{x}}[\lambda]}=\exp\left(\frac{\Delta s^{sys}}{k_B}-S[x,\lambda]+S[\hat{x},\hat{\lambda}]\right)$$

其中的作用量之差:

$$S[\hat{x};\hat{\lambda}]-S[x,\lambda]=\int_{t_0}^{t_f}\frac{1}{k_BT}\mathcal{F}(x(t),\lambda(t))\circ\mathrm{d}x$$

我们其实把 $\mathcal{F}\dot{x}\mathrm{d}t$ 这个东西解释成了 $\mathcal{F}\circ\mathrm{d}x$。这样，作用量之差代表了热库的熵变，系统的总熵变依然是前后路径概率的似然比。这里解释成 Stratonovich 积分的原因可以这么看：前向传播子/作用量中的交叉项其实是 $\mathcal{F}(x_{l-1},\lambda_{l-1})(x_l-x_{l-1})$，而反向传播子/作用量中的交叉项其实是 $-\mathcal{F}(x_l,\lambda_l)(x_l-x_{l-1})$（也就是说研究无穷小时间传播子的时候，我们总是取左端点放入 $\mathcal{F}$ ），二者相减就得到了对 $\mathcal{F}$ 的中点离散化，是 Stratonovich 积分的定义。

Stochastic Harmonic Oscillator

下面考虑一个随机谐振子模型，势能是 $U(x,\lambda)=\dfrac{1}{2}\lambda x^2$，这个时候 FP 方程是线性的，所以若分布初始是高斯分布，后面一直是高斯分布。不失一般性，平移一下粒子分布的均值 $\langle x\rangle|_{t=0}=0$，根据势场的旋转对称性知道粒子位置的均值不会再变化，所以我们主要需要把方差解一下：

$$p(x,t,\lambda)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\gamma(t)}}\exp\left(-\frac{x^2}{2\gamma(t)}\right)$$

它服从的方程是：

$$\frac{\partial p}{\partial t}=\mu_P\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda(t)xp+k_BT\frac{\partial p}{\partial x}\right)$$

为了使得这个方程变得简单一些，我们考虑随机变量的生成函数：

$$\mathbb{E}[\phi(q,t)]=\mathbb{E}[\exp(qx)]=\int\mathrm{d}x\exp(qx)p(x,t)$$

这个东西有一些用途，比如可以利用它导出随机变量 x 的一些统计量：

$$\langle x\rangle_t=\frac{\partial\phi(q,t)}{\partial q}|_{q=0}\quad\sigma^2(t)=\frac{\partial^2\ln\phi(q,t)}{\partial q^2}|_{q=0}$$

此外，如果 x 的分布在 x 很大时是指数衰减的， $\ln\phi(q)$ 还可以用于捕捉分布衰减速率的信息。把原来的方程两边乘以 $\exp(qx)$ 后积分，对方程右侧反复利用分部积分，直至将所有 $\dfrac{\partial}{\partial x}$ 作用在 $\exp(qx)$ 上来移除后得到：

$$\frac{\partial\phi(q,t)}{\partial t}=\mu_P\left(-\lambda(t)q\frac{\partial\phi}{\partial q}+k_BTq^2\phi\right)$$

由于高斯分布的生成函数 $\phi(q,t)=\exp\left(\dfrac{q^2}{2}\gamma(t)\right)$，回代可得到：

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t}=2\mu_P(-\lambda(t)\gamma(t)+k_BT)$$

解这个方程就可以得到方差的演化了。下面给出一个关于功的涨落关系，由于系统只有操纵没有驱动，外界对系统输入的功：

$$w(t)=\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\frac{\mathrm{d}\lambda(t')}{\mathrm{d}t}\frac{\partial V}{\partial\lambda}$$

这其实是告诉你 $w(t)$ 这个随机变量的漂移速度是 $\dot{\lambda}\dfrac{\partial V(x,\lambda)}{\partial\lambda}$，写出 $p(x,w)$ 满足的 Fokker Planck 方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}p(x,w;\lambda,t)=\mu_P\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda(t)xp+k_BT\frac{\partial p}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial w}\left(\dot{\lambda}\frac{\partial V}{\partial\lambda}\right)$$

FP 方程的推导就是建立在短时间内随机变量的一阶矩、二阶矩增量正比于 Δt，更高阶矩的增量可忽略这一假设上的，所以你只要知道了各个随机变量的各阶矩增量，你就可以写出 FP 方程了。引入：

$$\phi^{(x,w)}(q_1,q_2,t)=\mathbb{E}[\exp(q_1x+q_2w)]$$

也可以将上面的方程变成关于 q_1,q_2 的方程：

$$\frac{\partial \phi^{(x,w)}}{\partial t}=-\mu_P\lambda(t)q_1\frac{\partial \phi^{(x,w)}}{\partial q_1}+\mu_P k_B T q_1^2\phi^{(x,w)}+\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\lambda(t)}{\mathrm{d}t}q_2\frac{\partial^2\phi^{(x,w)}}{\partial q_1^2}$$

为了求解这个方程，我们仍需对生成函数的形式做拟设：

$$\phi^{(x,w)}(q_1,q_2,t)=\exp\left(\alpha(q_2,t)+\gamma(q_2,t)\frac{q_1^2}{2}\right)$$

通过将这个拟设代入，匹配 q_1 的 0 次项和 2 次项的系数得到方程：

$$\begin{aligned}\frac{\partial\alpha}{\partial t}&=\frac{1}{2}\dot{\lambda}(t)q_2\gamma(q_2,t)\\ \frac{\partial\gamma}{\partial t}&=2\mu_P(-\lambda(t)\gamma(q_2,t)+k_BT)+q_2\dot{\lambda}(t)\gamma^2(q_2,t)\end{aligned}$$

通过在原始的生成函数中和拟设中均令 $q_1=0$，可得到：

$$\alpha(q_2,t)=\ln\mathbb{E}[\exp(q_2 w(t))]$$

取 $q_2=-\dfrac{1}{k_BT}$，可以利用前面的贾金斯基等式：

$$\alpha\left(-\frac{1}{k_BT},t\right)=\ln\left\langle\exp\left(-\frac{w(t)}{k_BT}\right)\right\rangle=-\frac{1}{k_BT}(F(\lambda(t))-F(\lambda(0)))$$

下面我们说明这个拟设为什么是对的。首先，系统动力学方程：

$$\dot{x}=-\mu_P\lambda(t)x+\sqrt{2\mu_Pk_BT}\xi(t)$$

做空间反演 $x\to -x,\dot{x}\to-\dot{x}$，方程变成：

$$\dot{x}=-\mu_P\lambda(t)x-\sqrt{2\mu_Pk_BT}\xi(t)$$

$-\xi(t)$ 与 $\xi(t)$ 有完全相同的统计性质，所以 $P_x=P_{-x}$。容易证明轨道反演前后功不变。考虑概率密度函数：

$$\begin{aligned}p(x,w,t)&=\int\mathcal{D}[x]\delta(x(t)-x)\delta(w[x]-w)P_x\\ &=\int\mathcal{D}[-x]\delta(-x(t)-x)\delta(w[-x]-w)P_{-x}\\ &=\int\mathcal{D}[x]\delta(-x(t)-x)\delta(w[-x]-w)P_{-x}\\ &=\int\mathcal{D}[x]\delta(-x(t)-x)\delta(w[x]-w)P_x\\ &=p(-x,w,t)\end{aligned}$$

这证明了 p 是 x 的偶函数，从而不难发现生成函数中只能含有 q_1 的偶数次幂。下面，我们知道，根据生成函数的定义：

$$\begin{aligned}\phi(q_1,q_2,t)&=\int\mathrm{d}x\mathrm{d}w\exp(q_1x+q_2w)p(x,w,t)\\ &=\int\mathcal{D}[x]\mathrm{d}w\delta(x(t)-x)\delta(w[x]-w)P_x\exp(q_1x+q_2w)\\ &=\int\mathcal{D}[x]\delta(x(t)-x)P_x\exp(q_1x+q_2w[x])\\ &\propto\int\mathcal{D}[x]\delta(x(t)-x)\exp\left(q_1x(t)+q_2\int_0^t\frac{1}{2}\dot{\lambda}x^2\mathrm{d}\tau-\int_0^t(\dot{x}+\mu_p\lambda x)^2\mathrm{d}\tau\right)\end{aligned}$$

在泛函积分中有如下结果：

$$\int\mathcal{D}[x]\exp\left(-\frac{1}{2}\int xA(\tau)x\mathrm{d}\tau+\int J(\tau)x\mathrm{d}\tau\right)\propto\exp\left(\frac{1}{2}\int J(\tau)G(\tau,\tau')J(\tau')\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\tau'\right)$$

我们这里 $J=q_1\delta(t-\tau)$，代入后右边的结果是 $\exp\left(\dfrac{1}{2}q_1^2G(t,t)\right)$。$A$ 中含有 q_2 自然导致 G 中含有 q_2，另外的 $\alpha(q_2,t)$ 可以认为是归一化常数（因为纯二次型的部分只与 q_2 有关。）

Underdamped Langevin Equation

之前我们讨论的郎之万方程可以认为是过阻尼近似，现在我们讨论一个欠阻尼系统，也就是一个二阶 SDE 系统：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} &= \frac{p_r}{m}\\ \frac{\mathrm{d}p_r}{\mathrm{d}t} &= -\partial_r U(r,\lambda) - \frac{\mu_P}{m}p_r + \sqrt{2D}\xi(t)\end{aligned}$$

直接根据各个随机变量单位时间内的各阶矩增量，直接写出 $p(p_r, r, t)$ 满足的 Fokker Planck：

$$\frac{\partial p(r,p_r,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r}\left(-\frac{p_r}{m}p(r,p_r,t)\right) + \frac{\partial}{\partial p_r}\left(\left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\mu_P}{m}p_r\right)p(r,p_r,t) + D\frac{\partial p(r,p_r,t)}{\partial p_r}\right)$$

可以验证它的稳态解的形式：

$$p^{eq}(p_r, r) = \exp\left(-\frac{1}{k_B T}(F(x) - H(p_r, r; \lambda))\right)$$

其中：

$$H(r,p_r,\lambda) = \frac{p_r^2}{2m} + U(\lambda, r) \quad f(\lambda) = -K_b T \ln\int \mathrm{d}p_r \mathrm{d}r \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right)$$

考虑无穷小时间传播子：

$$\begin{aligned}p(r_l, p_{r,l}, t_l | r_{l-1}, p_{r,l-1}, t_{l-1}) = &\frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta t}}\exp\left(-\frac{1}{4D\Delta t}(p_{r,l} - p_{r,l-1} - \mathcal{F}_{r-1}(\cdot)\Delta t)^2\right)\\ &\delta(r_l - r_{l-1} - \frac{p_{r,l-1}}{m}\Delta t)\end{aligned}$$

其中:

$$\mathcal{F}_r(r_l, p_{r,l}, t) = -\frac{\partial U}{\partial r_l} - \frac{\mu_P}{m}p_r$$

那么，有限长时间传播子：

$$p(r_f, p_{r,f}, t | r_0, p_{r,0}, 0) = \int \mathcal{D}[r]\mathcal{D}[p_r]\delta\left(\dot r - \frac{p_r}{m}\right)\exp(-S[r(t), p_r(t)])$$

其中，作用量：

$$S[r(t), p_r(t)] = \int_0^{t_f} \frac{1}{4D}\left(\dot p_r^2 + \frac{\partial U(r,\lambda)}{\partial r} + \frac{\mu_p}{m}p_r\right)^2 \mathrm{d}t$$

由于 $\delta(\cdot)$ 的存在，其实只有 $\dot r = \frac{p_r}{m}$ 的路径有概率，所以作用量可以做简化：

$$S[r(t)] = \int_0^{t_f} \frac{1}{4D}\left(\ddot r^2 + \frac{\partial U(r,\lambda)}{\partial r} + \frac{\mu_p}{m}\dot r\right)^2 \mathrm{d}t$$

考虑做出时间反演路径上的作用量。仍然令 $\tau = t_f - t$，考察一下时间反演会带来什么。以 $\hat x(\tau)$ 代表时间反演路径，$\hat x(\tau) = \hat x(t_f - t) = x(t)$，所以反演后的速度/动量：

$$\frac{\mathrm{d}\hat x(\tau)}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} \Rightarrow \hat{p_r}(\tau) = -p_r(t)$$

不难看出再反演一次又会多出一个负号，所以：

$$\dot{\hat{p_r}}(\tau) = \dot p_r(t)$$

尝试计算反演路径上的作用量，它和正向路径上作用量有相同的形式：

$$
\begin{aligned}
S[\hat{p}_r, \hat{r}, \hat{\lambda}] &= \int_0^{t_f} \frac{1}{4D}\left(\frac{\mathrm{d}\hat{p}_r}{\mathrm{d}\tau} + \frac{\partial}{\partial r}U(\hat{x}(\tau), \hat{\lambda}(\tau)) + \frac{\mu_P}{m}\hat{p}_r(\tau)\right)^2 \mathrm{d}\tau \\
&= \int_0^{t_f} \frac{1}{4D}\left(\frac{\mathrm{d}\hat{p}_r}{\mathrm{d}\tau} + \frac{\partial}{\partial r}U(\hat{x}(\tau), \hat{\lambda}(\tau)) + \frac{\mu_P}{m}\hat{p}_r(\tau)\right)^2 \mathrm{d}t \\
&= \int_0^{t_f} \frac{1}{4D}\left(\frac{\mathrm{d}p_r}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial}{\partial r}U(x(t), \lambda(t)) - \frac{\mu_P}{m}p_r(t)\right)^2
\end{aligned}
$$

条件概率的似然比仍然与作用量之差有关：

$$
\frac{P_{r,p_r|r_0,p_{r,0},\lambda}}{P_{\hat{r},\hat{p}_r|\hat{r}_f,\hat{p}_{r,f},\hat{\lambda}}} = \exp\left(-\frac{1}{2D}(S(p_r, r, \lambda) - S(\hat{p}_r, \hat{r}, \hat{\lambda}))\right) = \exp\left(-\frac{1}{k_B T}\Delta A\right)
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta A &= \int_0^{t_f} \frac{p_r(t)}{m}\left(\frac{\mathrm{d}p_r(t)}{\mathrm{d}t} + \partial_r U(r(r), \lambda(t))\right) \\
&= \int_0^{t_f} \mathrm{d}\left(\frac{p_r^2}{2m}\right) + \mathrm{d}r \cdot \partial_r U(r, \lambda) \\
&= \int_0^{t_f} \mathrm{d}T + \mathrm{d}U - \mathrm{d}\lambda \cdot \partial_\lambda U \\
&= \int_0^{t_f} \mathrm{d}H - \mathrm{d}w = \int_0^{t_f} \mathrm{d}q
\end{aligned}
$$

因此作用量之差仍然给出系统放热或者说给出热库熵增，补上初始、终末概率，又得到"正逆路径似然比等于熵增"的结论。

Hamiltonian System

下面我们考虑一个哈密顿系统。初始时，这个系统与恒温热库接触来达到平衡，在 $[t_0, t_f]$ 中，通过某个控制协议改变系统参数，并且将系统与热库断开。在 t_f 过后重新将系统与热库接触，使得系统弛豫到平衡态。设系统的状态被一些正则坐标和正则动量 $\xi = (r, p_r)$ 描述。在 $[t_0, t_f]$ 段，由于系统已经和热库断开，系统的运动可以被哈密顿正则方程描述，且沿着轨迹：

$$
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}H(\lambda(t), \xi(t)) = \frac{\partial}{\partial t}H(\lambda, \xi) = \frac{\partial H}{\partial \lambda}\frac{\partial \lambda}{\partial t}
$$

现在我们求出系统在 $[t_0, t]$ 之内对外做功。设 $w(\xi_0, t)$ 代表从 ξ_0 出发的系统在 t 时刻做的功，则：

$$
\begin{aligned}
&\left\langle \exp\left(-\frac{1}{k_B T}w(t, \xi_0)\right)\right\rangle = \int \mathrm{d}\xi_0 \exp\left(-\frac{w(\xi_0, t)}{k_B T}\right) p^{eq}(\xi_0) \\
&= \int \mathrm{d}\xi_0 \exp\left(-\frac{H(\xi(t, \xi_0), \lambda_0) - H(\xi_0, \lambda_0)}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{1}{k_B T}(F(\lambda_0) - H(\xi_0, \lambda_0))\right) \\
&= \int \mathrm{d}\xi_0 \exp\left(-\frac{1}{k_B T}H(\xi(t, \xi_0), \lambda(t))\right) \exp\left(\frac{1}{k_B T}F(\lambda_0)\right) \\
&= \int \mathrm{d}\xi \exp\left(\frac{1}{k_B T}(F(\lambda_0) - F(\lambda(t)))\right)
\end{aligned}
$$

在第二个等号中，我们利用了系统绝热这一事实，系统的内能变化就是外界对系统所做的功；在第四个等号中，我们使用了刘维尔定理。所以我们发现贾金斯基等式甚至可以推广到这里。在 t_f 后，重新将系统与热库联系，此时系统向热库放热：

$$
\begin{aligned}
q(\xi_0, \lambda) &= H(\xi_f = \xi(t_f, \lambda(t_f)), \lambda_f) - \langle H(\xi_f, \lambda_f)\rangle \\
&= H(\xi_0, \lambda_0) + w(t_f, \xi_0, \lambda) - \langle H(\xi_f, \lambda_f)\rangle
\end{aligned}
$$

系统向热库的放热取系综平均：

$$
\langle q(\xi_0, \lambda)\rangle = \langle H(\xi_0, \lambda_0)\rangle + \langle w(t_f, \xi_0, \lambda)\rangle - \langle H(\xi_f, t_f)\rangle
$$

利用 $U = F + TS$ 得到：

$$
\langle q(\xi_0, \lambda)\rangle = \langle w(t_f, \xi_0, \lambda) - \Delta F\rangle + T\left\langle s^{sys}(\xi_f) - s^{sys}(\xi_0)\right\rangle
$$

系统与热库的总熵变的平均值：

$$
\langle \Delta s^{tot}\rangle = \langle \Delta s^{sys}\rangle + \frac{\langle q(\xi_0, \lambda)\rangle}{T} = \frac{1}{T}(\langle w(t_f, \xi_0, \lambda)\rangle - \Delta F)
$$

这是一个符合预期的结果，因为在前面推贾金斯基不等式的时候我们已经推出过，假如系统在遥远过去和遥远未来都处于平衡态，则对于每条路径有 $\Delta s^{tot}=\dfrac{1}{T}(w-\Delta F)$（如果系统的初、末都不处于平衡态，这里的 ΔF 应当理解为与初末控制协议对应的平衡态的自由能差），我们现在这个结果就是取了个系综平均。

特别地，如果你只考虑 $[t_0,t_f]$ 这一段，也就是系统还没有和热库接触之前，这段路径的演化完全是确定性的，所以路径概率仅由初始概率确定，那么：

$$\frac{P_{\xi}[\lambda]}{P_{\hat{\xi}}[\hat{\lambda}]}=\frac{\mathcal{Z}_f}{\mathcal{Z}_0}\exp\left(\frac{H(\xi_f,\lambda_f)-H(\xi_0,\lambda_0)}{k_BT}\right)=\exp\left(\frac{w-\Delta F}{k_BT}\right)=\exp\left(\frac{\Delta s^{tot}}{k_BT}\right)$$

我们就还原了之前的结果。除此之外，由于这里正向对系统做功 w，反向必然要对系统做功 $-w$，所以上面的结果又可以写成：

$$\frac{p(w,\lambda)}{p(w,\hat{\lambda})}=\exp\left(\frac{w-\Delta F}{k_BT}\right)$$

你还有一种做法改写这个式子：我们知道反向路径概率由反向路径在 t_f 时刻的起点唯一确定： $P_{\hat{\xi}}[\hat{\lambda}]=p^{eq}(\xi_f,\lambda(t_f))$，正向路径的概率由其起点唯一确定，然而，由于 ξ_f 与 ξ_0 之间通过正向路径建立了一一的流映射，因此正向路径概率也可以使用终点表示：$P_{\xi}[\lambda]=p_{\xi_f}[\lambda]$，上式改写成：

$$\frac{p_{\xi_f}[\lambda]}{p^{eq}(\xi_f,\lambda(t_f))}=\exp\left(\frac{w-\Delta F}{k_BT}\right)$$

两边 $\ln$ 后对正向路径取平均：

$$\langle w\rangle-\Delta F=\int \mathrm{d}\xi_f p_{\xi_f}[\lambda]\ln\frac{p_{\xi_f}[\lambda]}{p^{eq}(\xi_f,\lambda(t_f))}=D_{KL}(p_{\xi_f}[\lambda]||p^{eq}(\xi_f,\lambda(t_f)))$$

也就是说耗散功的大小与你是否精确地把 t_f 时刻的分布变成了平衡分布有关。