随机热力学（书版）笔记重制-Day8：现代发展

#StochasticThermaldynamics

本节中介绍一些随机热力学中正在被研究的有趣的小玩意儿~

Stochastic Efficiency

在前面我们看到了随机热力学中可以给出各种各样的热机，比如在 MJ 热机中，“向低温热源释放热”换成了“向低温热源释放熵”。在这种情况下使用做功来定义熵产生不太合适。纸带作为低温热源/信息源，它的熵要增加；热库作为高温热源/能量源，它的熵要减少，设二者熵变分别为 s^{out}, s^{in}，将热机的随机效率定义为：

$$\eta^s = -\frac{s^{in}}{s^{out}}$$

由热力学第二定律，在所有轨迹上 η^s 的均值一定是要小于 1 的。仍然考虑已经处在非平衡稳态上的系统，以至于我可以把精细涨落关系的分子分母全都写成对正向轨迹计算：

$$\frac{p(s^{in}, s^{out})}{p(-s^{in}, -s^{out})} = \exp\left(\frac{1}{k_B}(s^{in} + s^{out})\right)$$

尝试使用大偏差定理对熵产生速率 j 的尾部分布进行刻画：

$$\frac{\exp(-I(j^{in}, j^{out})T)}{\exp(-I(-j^{in}, -j^{out})T)} = \exp\left(\frac{T}{k_B}(j^{in} + j^{out})\right)$$

这当然给出了对速率函数的一个约束（也可以视作对 Scaled CGF 施加了一个约束）：

$$-I(j_s^{in}, j_s^{out}) + I(-j_s^{in}, -j_s^{out}) = \frac{1}{k_B}(j_s^{in} + j_s^{out})$$

利用大偏差原理一节中介绍的结论和 $\eta = \frac{-j_s^{in}}{j_s^{out}}$ 的事实（这里的 η 是经验随机效率）：

$$I(\eta) = \min_{j_s^{in}} I\left(j_s^{in}, -\frac{1}{\eta}j_s^{in}\right)$$

下面我们说说这个速率函数。显然，在最可能情形，也就是 $\eta_s = -\frac{J_s^{in}}{J_s^{out}}$ 的情况下（$J_s^{in} = \langle j_s^{in}\rangle, J_s^{out} = \langle j_s^{out}\rangle$），这里的 $I(\eta)$ 要取 0（对于所有 Scale CGF 其实都是这样！在最可能的点上要取 0）。给 η_s 赋特殊值：$\eta_s = 1$ 立刻得到：

$$I(j_s^{in}, j_s^{out}) = I(-j_s^{in}, -j_s^{out})$$

从而 $I\left(j_s^{in}, -\frac{1}{\eta}j_s^{in}\right)$ 其实是 j_s^{in} 的（凸）偶函数。

下面我们将说明卡诺热机是热机中的理想情况。对于卡诺热机而言，它运行一轮，高温热源的熵减恰等于低温热源的熵增，因此 $\eta = 1$。显然 $I(j_s^{in}, -j_s^{in})$ 也是 j_s^{in} 的凸偶函数，其全局极小值必然在 $j = 0$ 处取到，因此：

$$I(\eta = 1) = I(0, 0)$$

对于任意 $\eta \neq 1$，有：

$$I(\eta) = \min_{j_s^{in}} I\left(j_s^{in}, -\frac{1}{\eta}j_s^{in}\right) \leq I(-\eta \cdot 0, 0) = I(1)$$

所以 $I(1)$ 其实是极大值，也就是说卡诺热机是最不可能达到的情况。下面我们试着算这个速率函数，记 j_s^{in}, j_s^{out} 的 Scaled CGF 是

$$\varphi^{(j_s^{in}, j_s^{out})}(q_{in}, q_{out}) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \ln \left\langle \exp(q_{in}s^{in} + q_{out}s^{out}) \right\rangle$$

简便起见，定义：

$$f(q)=\inf_{q_{out}}\varphi^{(j_s^{in},j_s^{out})}(q+q_{out}\cdot\eta^{-1},q_{out})$$

那么：

$$\begin{aligned}
I(\eta)&=\inf_{j_s^{in}} I\left(j_s^{in},-\frac{1}{\eta}j_s^{in}\right)\\
&=\inf_{j_s^{in}}\sup_{q_{in},q_{out}}(q_{in}j_s^{in}-q_{out}\eta^{-1}j_s^{in}-\varphi^{(j_s^{in},j_s^{out})}(q_{in},q_{out}))\\
&=\inf_{j_s^{in}}\sup_{q_{in},q_{out}}(j_s^{in}(q_{in}-\eta^{-1}q_{out})-\varphi^{(j_s^{in},j_s^{out})}(q_{in},q_{out}))\\
&=\inf_{j_s^{in}}\sup_{q}(q\cdot j_s^{in}-f(q))\\
&=-\sup_{j_s^{in}}(-\sup_{q}(q\cdot j_s^{in}-f(q)))\\
&=-\sup_{j_s^{in}}(q'j_s^{in}-\sup_{q}(q\cdot j_s^{in}-f(q))),\ q'=0\\
&=-f(0)\\
&=-\inf_{q_{out}}\varphi(\eta^{-1}q_{out},q_{out})
\end{aligned}$$

在第四个等号中，我们使用了换元 $q=q_{in}-q_{out}\cdot\eta^{-1}$，从而对 q_{in},q_{out} 两个变量的优化转化为对 q 这一个变量的优化。在第七个等号中，我们利用了勒让德变换两次得到原函数的性质。一般来说 I 更不好算，而 φ 更好算。注意，我们这个问题有两个特征：第一是我们采用了之前的大偏差原理中的结论（其实称为“收缩原理”）来求 η 的速率函数；第二是我们的约束是线性的，也就是 $j_s^{out}=-\eta^{-1}j_s^{in}$，这两个特征允许我们使用两次勒让德变换这个技巧。

Uncertainty Relations

之前，我们导出了一系列涨落关系，但是这些涨落关系通常研究的是路径上宏观可观测量的涨落。现在，我们要将某个流的涨落用熵产生 Bound 住。简便起见，仍考虑处于非平衡稳态的系统，下面先证明这个系统的某个流 J 和熵产生 s^{tot} 的联合分布要满足关系：

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

证明：

$$\begin{aligned}
p(s^{tot},J)&=\int\mathcal{D}x\delta(s^{tot}-s^{tot}[x])\delta(J-J[x])P_x\\
&=\int\mathcal{D}x\delta(s^{tot}-s^{tot}[x])\delta(J-J[x])P_{\hat{x}}\exp(s_{tot}[x])\\
&=\int\mathcal{D}x\delta(s^{tot}+s^{tot}[\hat{x}])\delta(J+J[\hat{x}])P_{\hat{x}}\exp(s_{tot}[x])\\
&=\int\mathcal{D}\hat{x}\delta(s^{tot}+s^{tot}[\hat{x}])\delta(J+J[\hat{x}])P_{\hat{x}}\exp(s_{tot}[x])\\
&=p(-s^{tot},-J;rev)\\
&=p(-s^{tot},-J)
\end{aligned}$$

这里仍然使用了在恒定控制协议/驱动下，有相同跳转方式的正向/反向路径无法区分，概率相等的性质。定义一个新的概率测度：

$$p^{\dagger}(s^{tot},J)=p(s^{tot},J)+p(-s^{tot},-J)=\left(1+\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right)\right)p(s^{tot},J)$$

它在所有熵产生为正的正向路径上是归一化的，因为：

$$\int_0^\infty \mathrm{d}s^{tot}\int\mathrm{d}Jp^{\dagger}=\int_0^\infty\mathrm{d}s^{tot}\int\mathrm{d}Jp(s^{tot},J)+\int_0^\infty\mathrm{d}s^{tot}\int\mathrm{d}Jp(-s^{tot},J)=1$$

下面试着求 J 的均值：

$$
\begin{aligned}
\langle J\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}s^{tot}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}J\ Jp(s^{tot},J)\\
&= \int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}s^{tot}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}J\ Jp(s^{tot},J)+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}s^{tot}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}J\ Jp(s^{tot},J)\\
&= \int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}s^{tot}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}J\ Jp(s^{tot},J)+\int_{+\infty}^{0}(-\mathrm{d}s')\int_{+\infty}^{-\infty}(-\mathrm{d}J')(-J')p(-s',-J')\\
&= \int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}s^{tot}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}J\ Jp(s^{tot},J)+\int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}s'\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathrm{d}J')(-J')p(-s',-J')\\
&= \int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}s^{tot}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}J\ Jp(s^{tot},J)+\int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}s'\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathrm{d}J')(-J')p(s',J')\exp\left(-\frac{s'}{k_B}\right)\\
&= \int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}s^{tot}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}J\ Jp(s^{tot},J)\left(1-\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right)\right)\\
&= \int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}s^{tot}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}J\ Jp^{\dagger}(s^{tot},J)\left(1-\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right)\right)\left(1+\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right)\right)^{-1}\\
&= \left\langle J\tanh\left(\frac{s^{tot}}{2k_B}\right)\right\rangle^{\dagger}
\end{aligned}
$$

在第三个等号中，我们换元，$s'=-s^{tot},J'=-J$，以利用前面给出的精细涨落关系；在第六个等号中，我们只是改变了哑变量 s',J' 的写法。使用完全类似的手法还可以推出：

$$
\langle s^{tot}\rangle=\left\langle s^{tot}\tanh\left(\frac{s^{tot}}{2k_B}\right)\right\rangle^{\dagger}
$$

使用 Cauchy-Schwartz 不等式：

$$
\langle J\rangle^2=\left(\left\langle J\tanh\left(\frac{s^{tot}}{2k_B}\right)\right\rangle^{\dagger}\right)^2\le\langle J^2\rangle^{\dagger}\left\langle\tanh^2\left(\frac{s^{tot}}{2k_B}\right)\right\rangle^{\dagger}
$$

并且：

$$
\langle\tanh^2 X\rangle\le\langle\tanh X\rangle\le\tanh\langle X\rangle
$$

所以 J 的涨落：

$$
\sigma_J^2=\langle J\rangle^2-\langle J\rangle^2\ge\langle J^2\rangle-\langle J^2\rangle^{\dagger}\left\langle\tanh^2\left(\frac{s^{tot}}{2k_B}\right)\right\rangle\ge\langle J^2\rangle\left(1-\tanh\frac{\langle s^{tot}\rangle}{2k_B}\right)
$$

所以我们拿到不确定关系：

$$
\frac{\sigma_J^2}{\langle J\rangle^2}\ge\frac{2}{\exp\left(\frac{\langle s^{tot}\rangle}{k_B}\right)-1}
$$

上面这个式子其实是对任意时间长度都成立的，下面考虑极短时间 $\mathrm{d}t$，短时间内产生的流是 $j\mathrm{d}t$，熵产生是 $\dot{s}^{tot}\mathrm{d}t$，将这些结果代入，上面的不等式写成：

$$
\frac{\sigma_j^2}{(j^{st})^2}\ge\frac{2k_B}{\langle\dot{s}_{tot}\rangle}
$$

下面考虑流 J 是多个流的线性组合的情形，即 $J(x)=\sum_\alpha\lambda_\alpha J_\alpha(x)$，简便起见引入：

$$
C_{\alpha\beta}=\langle J_\alpha J_\beta\rangle-\langle J_\alpha\rangle\langle J_\beta\rangle,\ \ K=\frac{1}{2}\left(\exp\left(\frac{\langle s^{tot}\rangle}{k_B}\right)-1\right)
$$

上面给出的不确定关系当然是对任意流都起效的，所以不确定性关系立刻写成：

$$
\sigma_J^2\ge\langle J\rangle^2\cdot K^{-1}
$$

用上面的记号写成：

$$\sum_{\alpha\beta}(C_{\alpha\beta}-K^{-1}\langle J_\alpha\rangle\langle J_\beta\rangle)\geq 0$$

特别地，将系数选为 $\lambda_\alpha=\sum_\gamma C^{-1}_{\alpha\gamma}\langle J_\gamma\rangle$ （这显然不是一个随机变量，这样的选择是合法的），代入后得到：

$$\sum_{\alpha\beta\gamma\delta}(C_{\alpha\beta}C^{-1}_{\alpha\gamma}\langle J_\gamma\rangle C^{-1}_{\beta\delta}\langle J_\delta\rangle)=\sum_{\alpha\beta}(C^{-1}_{\alpha\beta}\langle J_\alpha\rangle\langle J_\beta\rangle)$$

以及：

$$\sum_{\alpha\beta}\lambda_\alpha\lambda_\beta\langle J_\alpha\rangle\langle J_\beta\rangle=\sum_{\alpha\gamma}C^{-1}_{\alpha\gamma}\langle J_\alpha\rangle\langle J_\gamma\rangle\sum_{\beta\delta}C^{-1}_{\beta\gamma}\langle J_\beta\rangle\langle J_\delta\rangle=\left(\sum_{\alpha\beta}C^{-1}_{\alpha\beta}\langle J_\alpha\rangle\langle J_\beta\rangle\right)^2$$

立刻推出：

$$\sum_{\alpha\beta}\langle J_\alpha\rangle C^{-1}_{\alpha\beta}\langle J_\beta\rangle\leq K$$

特别地，也可以研究时间趋于无穷小的情形。记无穷小时间内观测到的平均流量是 j^{st}_α，相关矩阵是 $\tilde{\sigma}^2_{\alpha\beta}$，此时得到：

$$\sum_{\alpha\beta}j^{st}_\alpha(\tilde{\sigma}^2_{\alpha\beta})^{-1}j^{st}_\beta\leq\frac{\dot{s}^{tot}}{2k_B}$$

举一个使用不确定性关系的例子，假设有一个在微观上行走的马达蛋白，它行走的速度是 v，设负载在马达蛋白上施加了引力 f。长期来看，马达蛋白的状态是不变的，自身熵产生为 0，所有的熵产生都是热库的熵产生，从而：

$$T\dot{s}^{tot}=\dot{w}^{chem}-fv$$

ATP 的消耗率是一个 Current，$j=\langle\dot{n}\rangle$，令 $\dot{w}^{chem}=\Delta\mu\langle\dot{n}\rangle$，定义分子马达的机械效率：

$$\eta=\frac{fv}{\dot{w}^{chem}}=\frac{fv}{fv+T\dot{s}^{tot}}$$

首先考虑无限短时间内 ATP 消耗量满足的不确定关系：

$$\frac{\tilde{\sigma}^2_j}{(\langle\dot{n}\rangle)^2}\geq\frac{2k_B}{\dot{s}^{tot}}$$

代入机械效率的表达式，推出：

$$\eta\leq\frac{fv}{fv+2k_BT\dfrac{(\langle\dot{n}\rangle)^2}{\tilde{\sigma}^2_j}}$$

前面的熵产生率大于 0 给出 $(\Delta\mu)^2\langle\dot{n}\rangle^2\geq f^2v^2$，代入上式进一步放缩：

$$\eta_s=\frac{1}{1+2k_BT\dfrac{fv}{\tilde{\sigma}^2_j(\Delta\mu)^2}}$$

First Passage Time

我们希望考察系统的某个流 J 首次穿过某个临界值 J_{thr} 的时间 $T_{fp}(J_{thr})$，直观来想，在非平衡稳态上，T_{fp} 将几乎随着 J_{thr} 线性增长，为了抑制这一点，定义 $t_{fp}=\dfrac{T_{fp}}{J_{thr}}$，下面给出 t_{fp} 的不确定关系。考察随机变量 t_{fp} 尾部的分布，设它应当满足一个大偏差原理：

$$p(T_{fp},J_{thr})\approx\begin{cases}\exp\left(-J_{thr}I_+\left(\dfrac{T_{fp}}{J_{thr}}\right)\right) & J_{thr}>0\\ \exp\left(J_{thr}I_-\left(\dfrac{T_{fp}}{J_{thr}}\right)\right) & J_{thr}<0\end{cases}$$

为什么能这样假设呢？不失一般性，设 $J_{thr}>0$，J 应当没满足大偏差原理：

$$P(J,T)=\exp\left(-TI^{(J)}\left(\frac{J}{T}\right)\right)$$

"在时间点 t 之前穿越了阈值"和"在时间 t 的值大于阈值"二者是等价的，所以：

$$\mathbb{P}(T_{fp}\leq T)\approx\mathbb{P}(J(T)\geq J_{thr})$$

或者也可以说：

$$\mathbb{P}(T_{fp}=T)\approx\mathbb{P}(J(T)=J_{thr})\Rightarrow\mathbb{P}(T_{fp},J_{thr})\approx\exp\left(-T_{fp}I^{(J)}\left(\frac{J}{T_{fp}}\right)\right)$$

代入 $T_{fp}=J_{thr}t_{fp}$，得到：

$$\mathbb{P}(T_{fp},J_{thr})\approx\exp\left(-t_{fp}J^{thr}I^{(J)}\left(\frac{1}{t_{fp}}\right)\right)$$

从而读出：

$$I_{+}\left(\frac{T_{fp}}{J_{thr}}\right):=I_{+}(t_{fp})=t_{fp}I^{(J)}\left(\frac{1}{t_{fp}}\right)$$

对于 $J_{thr}<0$ 的情况也是同样成立的。既然我们能给出速率函数之间的关系，我们一定能导出 Scaled CGF 之间的关系。我们定义：

$$\lambda(k)=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\ln\langle\exp(KJ(T))\rangle=\sup_{j}(kj-I^{(J)}(j))$$

$$\mu(q)=\lim_{J_{thr}\to\infty}\frac{1}{J_{thr}}\ln\exp(qT_{fp})=\sup_{t_{fp}}(qt_{fp}-I_{+}(t_{fp}))$$

将上面推出的关系代入 μ_q 的表达式：

$$\begin{aligned}\mu(q)&=\sup_{t_{fp}>0}\left(qt_{fp}-t_{fp}I^{(J)}\left(\frac{1}{t_{fp}}\right)\right)\\&=\sup_{j>0}\left(q\frac{1}{j}-\frac{1}{j}I^{(J)}(j)\right)\\&=\sup_{j>0}\left(\frac{q-I^{(JH)}(j)}{j}\right)\end{aligned}$$

在第二个等号中，我们只是将哑变量 t_{fp} 换成了 j。我们利用了首次通过时间 $t_{fp}>0$ 这一性质。从而，对任意 $j>0$ 有：

$$\mu(q)\geq\frac{q-I^{(J)}}{j}\Rightarrow-\mu(q)j-I^{(J)}(j)\leq q\Rightarrow\sup_{j>0}(-\mu(q)j-I^{(J)}(j))=-q$$

这直接给出：

$$\lambda(-\mu(q))=-q\quad\mu(-\lambda(k))=-k$$

当然我们推出的是第一个式子，第二个式子是从 $\lambda(k)=\cdots$ 出发推出的结果。这意味着 $\lambda(k)$ 和 $\mu(q)$ 几乎是互为反函数。从这里可以给出各阶矩之间的关系。例如，第一个式子两侧同求一阶导，得到：

$$\lambda'(-\mu(q))\cdot\mu'(q)=1\Rightarrow\lambda'(0)\cdot\mu'(0)=1$$

这意味着 $j\cdot\dfrac{1}{t_{fp}}=1$，也即单位流量的首达时间要与流量增长速度反比。

Fully Irreversible Processes

之前我们默认在 $x\to x'$ 的跃迁允许时，逆向跃迁 $x'\to x$ 也应当被允许。但是有时不是这样。举例：考虑 $[t_0,t_f]$ 间的一维布朗运动，在某一时间 t 之前，粒子只能在 x 轴上的 $[0,L_0]$ 之间运行，但是 t 时间点后，L_0 处挡板被撤掉，粒子将在 $[0,L_f]$ 之间运行。这个过程中显然是没有外界对系统做功的，因此 $\left\langle\exp\left(-\dfrac{w}{k_BT}\right)\right\rangle=1$，但是，系统的自由能显然发生了变化（

$\Delta F = -T\Delta S = -k_B T \ln \frac{L_f}{L_0}$ ），因此 $\left\langle \exp\left(-\frac{\Delta F - w}{k_B T}\right)\right\rangle = 1$ 不再成立。这个现象出现的原因是我们打破了微观可逆假设：这意味着存在轨迹 x，使得 $P_{\hat{x}}[\hat{\lambda}] > 0$ 而 $P_x[\lambda] = 0$。在这个例子中，对于那些在"关门"时间点后仍留在 $[L_0, L_f]$ 中的反演路径，它们对应的正向路径是不存在的。此时，正反路径概率之间的关系应该写为：

$$P_x[\lambda] = \begin{cases} P_{\hat{x}}[\hat{\lambda}] \exp\left(\frac{S^{tot}}{k_B T}\right) & \hat{x} \text{ is reversible (corresponding forward traj. exists)} \\ 0 & \hat{x} \text{ is irreversible (corresponding forward traj. does not exist)} \end{cases}$$

所以，此时的涨落关系变成：

$$\begin{aligned} \left\langle \exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right)\right\rangle &= \int \mathcal{D}x P_x[\lambda] \exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right) \\ &= \int_{rev} \mathcal{D}x P_{\hat{x}}[\hat{\lambda}] \\ &= p^{rev} \end{aligned}$$

这里的 p^{rev} 是可逆反向路径占所有反向路径的比例。对于我们这个例子，显然是 $\frac{L_0}{L_f}$。下面再举一个例子：考虑一个环上以 $1 \sim L$ 标记的 L 个态，只有 $1 \to L$ 的跳跃被禁止了，其余相邻跳跃均允许。那么仍然有 $\left\langle \exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right)\right\rangle = p^{rev}$，你可以大致估计可逆反向路径的比例随着时间的变化：一个反向路径中只要包含从 $L \to 1$ 的跳跃，它对应的正向路径就不存在了。因此，：

$$\frac{\mathrm{d}p^{rev}}{\mathrm{d}t} \approx p^{rev}(t)(-p_L^{st} k_{L\to 1})$$

Optimal Protocol

我们经常要把系统从一个态移动到另一个态，设有控制协议 $\{\lambda_\alpha(t)\}$，其中 $\{\lambda_\alpha(t_0)\}, \{\lambda_\alpha(t_f)\}$ 都给定，希望找到耗散功 $W^{diss} = W - \Delta F$ 最小的控制协议。只考虑近平衡态、缓慢操纵情形，给出如下结论：耗散功有如下形式：

$$\dot{W}^{diss}(t) = \sum_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(\lambda(t)) \dot{\lambda}_\alpha \dot{\lambda}_\beta$$

仍然考虑像之前推导涨落耗散关系一样，对各个能级的能量进行线性的操纵：

$$X_{\alpha,x} = -\frac{\partial \epsilon_x}{\partial \lambda_\alpha}$$

那么：

$$g_{\alpha\beta}(\lambda) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \mathrm{d}t C_{\alpha\beta}(t, \lambda)$$

其中：

$$C_{\alpha\beta} = \left\langle (X_{\alpha,x(t)} - \left\langle X_{\alpha,x(0)} \right\rangle_\lambda^{eq})(X_{\beta,x(0)} - \left\langle X_{\beta,x(0)} \right\rangle_\lambda^{eq}) \right\rangle_\lambda^{eq}$$

是控制协议为 λ 时，$X_{x,\alpha}$ 的平衡态关联函数。下面我们给出证明：首先，系统的耗散功

$$\dot{W}^{diss}(t) = \dot{W} - \dot{F}$$

分别求这里面的东西：单位时间外界对系统所做之功与能级的升高有关：

$$\dot{W} = -\left\langle \sum_\alpha \dot{\lambda}_\alpha X_{\alpha,x(t)} \right\rangle := \sum_\alpha \dot{\lambda}_\alpha \langle X \rangle_{\alpha,\lambda(t)}$$

显然，在操纵过程中，系统的状态不是停在平衡态上，这里的均值不是对平衡态取的。

$$\dot{F} = -k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_x \exp\left(-\frac{\epsilon_x}{k_B T}\right) \sum_\alpha \frac{\mathrm{d}\epsilon_x}{\mathrm{d}\lambda_\alpha} \dot{\lambda}_\alpha = -\sum_\alpha \dot{\lambda} \langle X \rangle_{\alpha,\lambda(t)}^{eq}$$

因此，我们首先得到：

$$\dot{W}=-\left(\sum_{\alpha}\dot{\lambda}_{\alpha}\langle X\rangle_{\alpha,\lambda(t)}-\sum_{\alpha}\dot{\lambda}_{\alpha}\langle X\rangle_{\alpha,\lambda(t)}^{eq}\right)$$

这是一个非常正常的结论：若系统不处在准静态上，就会有耗散。下面需要求出非平衡态上 $\langle X\rangle_{\alpha}$ 相比于平衡态上差了多少。根据 $K_{\beta\alpha}$ 的定义，我们知道：

$$\begin{aligned}\langle X_{\beta}\rangle_{\lambda(t)}&=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\sum_{\alpha}K_{\beta\alpha}(t-t',\lambda)\lambda_{\alpha}(t')\\&=\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\sum_{\alpha}K_{\beta\alpha}(t-t',\lambda)\lambda_{\alpha}(t')\\&=\int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}s\sum_{\alpha}K_{\beta\alpha}(s,\lambda)\lambda_{\alpha}(t-s)\end{aligned}$$

在第二个等号中，我们利用了 $K_{\beta\alpha}$ 的因果性，第三个等号中我们进行了换元 $s=t-t'$。除此之外，我们现在的 $K_{\beta\alpha}$ 现在依赖于 λ 了，这是因为我们之前推导标准的涨落耗散定理时，总是使用 $\lambda=0$ 时的系统作为未微扰的系统，推出了 $K_{\beta\alpha}=-\frac{1}{k_BT}C_{\beta\alpha}$ 的关系。而现在，我们将使用恒定控制协议 $\lambda(t)$ 的系统作为未微扰的系统，从而（按照与之前相同方法推出的） $K_{\beta\alpha}$ 和 $C_{\beta\alpha}$ 中都含有 λ。假定 $K_{\beta\alpha}$ 衰减得足够快（或者说操纵足够慢），那么可以直接使用如下近似：

$$\lambda_{\alpha}(t-s)=\lambda_{\alpha(t)}-s\dot{\lambda}_{\alpha}(t)$$

那么：

$$\langle X_{\beta}\rangle_{\lambda(t)}=\sum_{\lambda}\lambda_{\alpha}(t)\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}sK_{\beta\alpha}(s,\lambda)-\sum_{\alpha}\dot{\lambda}_{\alpha}(t)\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}s\ sK_{\beta\alpha}(s,\lambda)$$

注意，等式右边第一项是在 $\lambda_{\alpha}(t)$ 下的平衡态均值。下面求出所谓“平衡滞后量”：

$$\begin{aligned}\Delta X_{\beta}(t)&=\langle X_{\beta}\rangle_{\lambda(t)}-\langle X_{\beta}\rangle_{\lambda(t)}^{eq}\\&=-\sum_{\alpha}\dot{\lambda}_{\alpha}(t)\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}s\ sK_{\beta\alpha}(s,\lambda)\\&=\frac{1}{k_BT}\sum_{\alpha}\dot{\lambda}_{\alpha}(t)\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}s\ s\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}C_{\beta\alpha}(s,\lambda)\\&=-\frac{1}{k_BT}\sum_{\alpha}\dot{\lambda}_{\alpha}(t)\int_{0}^{\infty}C_{\beta\alpha}(s,\lambda)\mathrm{d}s\end{aligned}$$

回代立刻得到结论：

$$\dot{W}^{diss}(t)=\sum_{\alpha\beta}\dot{\lambda}_{\alpha}\dot{\lambda}_{\beta}\left(\frac{1}{k_BT}\int_{0}^{\infty}C_{\beta\alpha}(s,\lambda)\mathrm{d}s\right):=\sum_{\alpha\beta}g_{\alpha\beta}\dot{\lambda}_{\alpha}\dot{\lambda}_{\beta}$$

因此，寻找最小耗散控制协议的问题变成了在黎曼流形上寻找测地线的问题。

Martingale

考虑随机过程 $(X(t),\mathcal{F}_t)$ ，对任意 t， $X(t)$ 是 $\mathcal{F}_t$ 可测的，若 $X(t)$ 满足：

$$\mathbb{E}(X(t)|\mathcal{F}_s)=X(s)\quad t>s$$

则称 $X(t)$ 是鞅。这意味着在知道了 $[0,s]$ 这段时间的信息后，对 $X(t)$ 的最佳估计就是 $X(s)$。设有取值为非负整数或正无穷的随机变量 τ，若对任意 $n\geq 0$，事件 $\{\tau\leq n\}$ 是 $\mathcal{F}_n$ 可测的，则称 τ 是停时。有所谓鞅选择定理：若以下条件之一得到满足：

- 停时有界（$t_{stop}<C$）
- 停时的期望有界 （$\mathbb{E}[t_{stop}]<V$）且随机过程的增量有界（$|X(t+\Delta t)-X(t)|<C$）
- 随机过程本身有界（$|X(t)|<C$）
  那么，我们得到：

$$\mathbb{E}[X(t_{stop})]=\mathbb{E}[X(0)]$$

这意味着无论一个赌徒选择何种离场策略，期望上他都不可能从一个公平赌博中获利。

下面我们要证一个处于稳态的系统（不一定是精细平衡，可以是非平衡稳态），它的 $\exp\left(-\frac{s^{tot}[x]}{k_B}\right)$ 是鞅。以 $\vec{x}_1$ 代表 $[t_0, t_1]$ 间的轨迹，以 $\vec{x}_2$ 代表 $[t_1, t_2]$ 间的轨迹，由于我们研究的都是马氏系统，我们准备求下面这个东西：

$$\left\langle \exp\left(-\frac{s^{tot}[x]}{k_B}\right) | \exp\left(-\frac{s^{tot}[x_1]}{k_B}\right) \right\rangle = \frac{\int \mathcal{D}x P_x \exp\left(-\frac{s^{tot}[x]}{k_B}\right) \delta(s^{tot}[x_1] - s_1)}{\int \mathcal{D}x P_x \delta(s^{tot}[x_1] - s_1)}$$
$$= \frac{\int \mathcal{D}x_1 \mathcal{D}x_2 P_{x_1} P_{x_2|x_{t_1}} \exp\left(-\frac{s_1}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{s^{tot}[x_2]}{k_B}\right) \delta(s^{tot}[x_1] - s_1)}{\int \mathcal{D}x_1 \mathcal{D}x_2 P_{x_1} P_{x_2} \delta(s^{tot}[x_1] - s_1)}$$
$$= \frac{\int \mathcal{D}x_2 \int \mathrm{d}x_{t_1} P_{x_2|x_{t_1}} P_{x_{t_1}|s_1} \exp\left(-\frac{s_1}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{s^{tot}[x_2]}{k_B}\right)}{\int \mathcal{D}x_2 P_{x_2}}$$

在第二个等号处，我们将熵产生拆成了两段；在第三个等号处，我们引入了一个新量：

$$P_{x|s_1} = \frac{\int \mathcal{D}x_1 P_{x_1} \delta(s^{tot}[x_1] - s_1) \delta_{x(t_1),x}}{\int \mathcal{D}x_1 P_{x_1} \delta(s^{tot}[x_1] - s_1)}$$

它是已知在第一段中熵产生为 s_1 的情况下，系统在 t_1 时刻停在 x_1 处的概率。利用我们已知的熵产生与路径似然的关系：

$$\frac{P_{x_2|x_{t_1}} \cdot p_{x_{t_1}}}{P_{\hat{x}_2|x_t} \cdot p_{x_{t_2}}} = \exp\left(\frac{s^{tot}[x_2]}{k_B}\right)$$

代入上面的式子，可以消去一些东西：

$$\left\langle \exp\left(-\frac{s^{tot}[x]}{k_B}\right) | \exp\left(-\frac{s^{tot}[x_1]}{k_B}\right) \right\rangle = \int \mathcal{D}x_2 \int \mathrm{d}x_{t_1} P_{x_{t_1}|s_1} \frac{P_{\hat{x}_2|x_{t_2}} p_{x_{t_2}}}{p_{x_{t_1}}} \exp\left(-\frac{s_1}{k_B}\right)$$
$$= \left(\int \mathcal{D}x_2 \ P_{\hat{x}_2|x_{t_2}} p_{x_{t_2}}\right) \int \mathrm{d}x_{t_1} \frac{P_{x_{t_1}|s_1}}{p_{x_{t_1}}}$$
$$= p_{x_{t_1}} \int \mathrm{d}x_{t_1} \frac{P_{x_{t_1}|s_1}}{p_{x_{t_1}}}$$
$$= 1$$

这里的第三个等号有些微妙，实际上，我们这里写的 $\int \mathcal{D}x_2 \int \mathcal{D}x_1 P_{x_2|x_{t_1}} P_{x_1}$ 中的 $\int \mathcal{D}x_2$ 是对从 t_1 时刻某一起点 x_{t_1} 开始的路径积分的。因此，从第二个等号到第三个等号中，我们实际上计算了到达 x_{t_1} 的所有反向路径的比例。由于系统处于稳态，正向、反向过程都不会改变稳态分布，因此这些路径的比例就是 p_{t_1}。

考虑这个结果的一个实际应用。将停时设置为 c，也就是考察首次出现 $\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right) \geq c$ 的时间。这个停时有界，因此可以使用上面的选样定理。对于那些一直没有出现 $\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right) \geq c$ 的路径，它们会一直熵增，在 $t \to \infty$ 时有 $\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right) \to \infty$，由选样定理，设到达过 $\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right) \geq c$ 的路径占比为 P_c：

$$P_c \cdot c + 0 = 1 \Rightarrow P_c = \frac{1}{c}$$

这样的路径也是熵到达过 $\bar{s} = -k_B \ln c$ 更小的路径，因此我们有：

$$\mathbb{P}(\inf s^{tot} \leq \bar{s}) \approx \exp\left(\frac{\bar{s}}{k_B}\right)$$

Random Time

对于连续系统的熵产生，我们有一种操作叫 Random Time Transformation，下面我们使用 Ito 微积分写被 FP 方程控制的系统的熵产生。设单粒子服从的 Ito SDE：

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

其中 $\xi(t)\mathrm{d}t\sim\mathcal{N}(0,\mathrm{d}tI)$。简便起见，设 $\mu_P=1$，涨落耗散定理给出 $D=k_BT$，此时写出一个粒子的内能变化：

$$\mathrm{d}\epsilon=\partial_t\epsilon(x,t)\mathrm{d}t+\partial_x\epsilon(x,t)\mathrm{d}x+D\partial_x^2\epsilon(x,t)\mathrm{d}t$$

外界对粒子所做之功：

$$\mathrm{d}w=\partial_t\epsilon(x,t)\mathrm{d}t+f(x,t)\mathrm{d}x+D\partial_x f(x,t)\mathrm{d}t$$

最后出来这一项是因为：

$$(f(x+\mathrm{d}x,t)-f(x,t))\mathrm{d}x\approx D\partial_x f(x,t)\mathrm{d}t$$

那么，系统对外界放出的热：

$$\mathrm{d}q=\mathrm{d}w-\mathrm{d}\epsilon=(f(x,t)-\partial_x\epsilon(x,t))\mathrm{d}x+D\partial_x f(x,t)\mathrm{d}t-D\partial_x^2\epsilon(x,t)\mathrm{d}t$$

使用 Ito 引理计算可知，该粒子的熵产生：

$$\mathrm{d}s^{tot}=k_B\left(-\frac{2}{p(x,t)}\partial_t p(x,t)\mathrm{d}t+\frac{\mathcal{J}^2(x,t)}{Dp^2(x,t)}\mathrm{d}t+\frac{\sqrt{2}\mathcal{J}}{\sqrt{D}p(x,t)}\xi(t)\mathrm{d}t\right)$$

进一步使用 Ito 引理计算得到：

$$\mathrm{d}\left\{\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right)\right\}=\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right)\left(\frac{2}{p(x,t)}\partial_t p(x,t)\mathrm{d}t-\frac{\sqrt{2}\mathcal{J}}{\sqrt{Dp(x,t)}}\xi(t)\mathrm{d}t\right)$$

在稳态时，$\exp\left(-\frac{s^{tot}}{k_B}\right)$ 显然是鞅。此外，令 $\mathrm{d}t_{rnd}=\mathrm{d}t\cdot v_s(x,t)$，其中 $v_s(x,t)=\frac{\mathcal{J}^2(x,t)}{Dp^2(x,t)}$，则我们有：

$$\frac{\mathrm{d}s^{tot}}{\mathrm{d}t_{rnd}}=k_B\left(-\frac{2\partial_t p(x,t)}{p(x,t)v_s(x,t)}+1+\sqrt{2}\xi_{rnd}(t_{rnd})\right)$$

其中：

$$\xi_{rnd}(t_{rnd})\mathrm{d}t_{rnd}:=\mathrm{d}W_{rnd}=\mathrm{sign}(\mathcal{J})\sqrt{v_s}\mathrm{d}W_t:=\mathrm{sign}(\mathcal{J})\sqrt{v_s}\xi(t)\mathrm{d}t$$

在稳态情况下，第一项消失，得到：

$$\frac{\mathrm{d}s^{tot}}{\mathrm{d}t_{rnd}}=k_B\left(1+\sqrt{2}\xi_{rnd}(t_{rnd})\right)$$

也就是说，对于被 FP 方程支配的系统在处于稳态时，如果我们在一个"内禀时钟" t_{rnd} 下观测，所有这样的系统的熵产率是一致的。