随机热力学-1：Stochastic Process in Discrete State Space

#StochasticThermaldynamics

Some Examples of Stochastic Process

Random Walks

为了研究远平衡系统的随机热力学，我们必须要懂得随机过程。所以我们先来考虑随机过程中最简单的例子——随机游走。设有一粒子，每经过 τ 可以移动一次，每次跳跃的长度 $\xi_j = \pm a$，且取 $+/-$ 的概率分别为 $p, q = (1-p)$。在更一般的情形中，我们允许 ξ_j 连续取值，其概率密度为 $w_j(\xi)$。$t_k = k\tau$ 时的粒子位置 x_k 由如下递推方程给出：

$$x_k = x_{k-1} + \xi_k$$

所以有：

$$x_k = \sum_{j=1}^{k} \xi_j$$

简单起见，我们只考虑离散情形。描述 x_k 的最简单的方式是研究它的各阶矩。显然：

$$\mathbb{E}[x_k] = \sum \mathbb{E}[\xi_j] = ka(p-q) := ka \cdot \mu$$

$$\begin{aligned}
\mathbb{E}[x_k^2] &= \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \mathbb{E}[\xi_i \xi_j] \\
&= \sum_{i=1}^{k} \sum_{i \neq j}^{k} \mathbb{E}[\xi_i] \mathbb{E}[\xi_j] + \sum_{i=1}^{k} \mathbb{E}[\xi_i^2] \\
&= k(k-1)(a(p-q))^2 + ka^2(p+q) \\
&= k(k-1)(a(p-q))^2 + ka^2(p+q)^2
\end{aligned}$$

所以：

$$\mathrm{Var}[x_k] = k \cdot (4a^2 pq) := k \cdot \sigma^2$$

均值和方差可以被重写为：

$$\mathbb{E}[x_k] = vt_k, \mathrm{Var}[x_k] = 2Dt_k; v = \frac{\mu}{\tau}, D = \frac{\sigma^2}{\tau}$$

所以，在这样简单的随机游走中，均值和方差都随着时间线性增长。
若我们想了解更多细节，我们可以直接计算分布函数 $\mathbb{P}(x_k = na)$:

$$\mathbb{P}(x_k = na) = C_k^{k_+} p^{k_+}(1-p)^{k_-}$$

直接计算这个二项分布的均值和方差将得到和之前相同的结果。显然我们可以问，在 $k \gg 1$ 时上述分布的极限是什么，根据中心极限定理，显然以上分布将收敛到均值为 $ka \cdot \mu$，方差为 $k \cdot \sigma^2$ 的高斯分布。

接下来我们考虑稍微变化的随机游走：Gaussian Random Walk。简便起见，我们取 $\tau = 1$，设 $\xi_t \sim \mathcal{N}(0, \sigma_t^2)$。现在再考虑 x_t 的分布。立刻知道：

$$\mathbb{E}[x_t] = 0$$

$$\mathbb{E}[x_t^2] = \sum_{t'} \sum_{t''} \mathbb{E}[\xi_{t'}]\mathbb{E}[\xi_{t''}] = \sum_{t'} \mathbb{E}^2[\xi_{t'}] = \sum_{t'} \sigma_{t'}^2$$

由于独立高斯分布的叠加是高斯分布，所以我们也可以方便地得到整体的分布。
我们定义 x_t 的特征函数：

$$\chi(x_t) = \mathbb{E}[\exp(isx_t)]$$

它是分布函数的傅里叶变换。对于高斯分布，我们有：

$$\chi(\xi_t) = \exp\left(-\frac{1}{2}s^2\sigma_t^2\right)$$

所以：

$$\chi(x_t) = \prod_{t'} \mathbb{E}(\exp(is\xi_{t'})) = \exp\left(-\frac{1}{2}s^2\left(\sum_{t'}\sigma_{t'}^2\right)\right)$$

所以我们知道 x_t 的方差是 $\sum_{t'} \sigma_{t'}^2$

Possion Process

泊松过程被用于描述一些"计数"现象。考虑有一计数随机过程 $N(t)$，单位时间内计数增加 1 的概率为 ν，考察 $\mathrm{d}t$ 时间内，该过程计数增加 1 的概率是：

$$p_t = \nu \mathrm{d}t$$

显然，不动的概率是：

$$p_0 = (1 - \nu \mathrm{d}t)$$

我们现在希望计算下面几个问题：

- 两步跳跃之间的等待时间的分布
- $P(N(t) = n) = ?$
- 首次到达某一位置的时间

首先我们考虑等待时间问题。使用 $W(t)$ 记等待时间的累积分布，记 $S(t) = 1 - W(t)$ 。考虑：

$$S(t + \mathrm{d}t) = S(t)(1 - \nu \mathrm{d}t) \Rightarrow \frac{\mathrm{d}S(t)}{\mathrm{d}t} = -\gamma S(t) \Rightarrow S(t) = \exp(-\nu t)$$

所以等待时间的分布是指数分布，均值为 $\frac{1}{\nu} = \tau$，方差为 $\frac{1}{\nu^2} = \tau^2$。通过采样等待时间，我们可以方便地对一个 Poisson 过程进行模拟。

Master Equation

我们现在给出描述离散状态系统的随机动力学的方程：主方程，并使用它描述上面的 Poisson 过程。不难发现：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} p(n, t) = \nu p(n-1, t) - \nu p(n, t)$$

现在我们利用生成函数法求解它。定义：

$$G(s, t) = \sum_{n=0}^{\infty} p(n, t) s^n$$

它类似于傅里叶变换，将 n 的函数变成 s 的函数。现在导出它满足的方程：

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}G(s,t)}{\mathrm{d}t} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} p(n,t) s^n \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} (\nu p(n-1,t) - \nu p(n,t)) s^n \\
&= \sum_{\tilde{n}=-1}^{\infty} \nu p(\tilde{n},t) s^{\tilde{n}+1} - \sum_{n=0}^{\infty} \nu p(n,t) s^n \\
&= \sum_{n=-1}^{\infty} \nu p(n,t) s^{n+1} - \sum_{n=0}^{\infty} \nu p(n,t) s^n \\
&= \nu(s-1) \sum_{n=0}^{\infty} s^n p(n,t) \\
&= \nu(s-1) G(s,t)
\end{aligned}
$$

注：我们可以发现 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$ 起到了湮灭算符的作用。

初始条件是 $G(s,0)=1$，所以：

$$
G(s,t) = \exp(\nu t(s-1))
$$

要还原概率，只需要 Taylor 展开，立刻得到：

$$
p(n,t) = \exp(-\nu t) \frac{(\nu t)^n}{n!}
$$

$\mathbb{E}[N(t)] = \nu t, \mathrm{Var}[X(t)] = \nu t$，同样都是随时间线性增长。

显然，主方程的一般结构是：

$$
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} p(t) = W p(t)
$$

但是这里的 W 不一定是厄米的。

Population Dynamics

现在我们希望研究多个种群的数量变化。我们考虑最简单的情况：我们有一个种群，它以 λ 的恒定速率死亡，系统的主方程是：

$$
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} p(n,t) = (n+1)\lambda p(n+1,t) - n\lambda p(n,t)
$$

我们当然可以通过生成函数法求解上述方程，但是我们可以考虑一个个体：每个个体在时间 t 时的生存概率是 $p(t) = \exp(-\lambda t)$，记 $q(t) = 1 - p(t)$，那么：

$$p(n,t)=C_{n_0}^n\cdot p^n(t)q^{n_0-n}(t)$$

所以:

$$\mathbb{E}[n(t)]=n_0\exp(-\lambda t),\mathrm{Var}[n(t)]=n_0\exp(-\lambda t)(1-\exp(-\lambda t))$$

设 $S(t,t_0)$ 为从 t_0 时刻开始， t 时刻不发生任何衰变的概率，则显然有:

$$S(t+\mathrm{d}t,t_0)=S(t,t_0)(1-n(t_0)\lambda\mathrm{d}t)$$

所以不难看出 $S(t,t_0)$ 服从参数为 $n(t_0)\lambda$ 的指数分布。我们可以利用这一事实进行模拟。

考虑所谓 Lotka-Volterra 模型。考虑捕食者 A，猎物 B。设 A 的死亡率为 λ；B 的出生率为 μ；捕食者吃掉猎物后会繁殖，捕食速率为 γ_p（捕食过程类似于 $A+B\to A+A$）；猎物自身会因为数量太多而死亡，死亡速率 γ_c（死亡过程类似于 $B+B\to B$）。令:

$$\alpha_1(t_0)=N_A^0\lambda,\alpha_2(t_0)=N_B^0\rho,\alpha_3(t_0)=N_A^0N_B^0\gamma_p,\alpha_4(t_0)=(N_B^0)(N_B^0-1)\gamma_c$$

利用上面的这四个速率，我们可以给出主方程、对应的模拟算法。可以求出在一段时间内什么都不发生的概率服从参数为 $\sum\alpha_i$ 的指数分布。而当有事件发生时，发生第 i 个事件的概率是 $P_\mu(t_0)=\dfrac{\alpha_\mu}{\sum_\mu\alpha_\mu}$。如果我们给出 A,B 的均值随时间的演化，你会发现由 γ_c 引起的 B 的数量变化正比于 B 的数量的平方，这就是基元反应的质量作用定律。特别地，$\gamma_c=0$ 时， 该系统中有一个运动积分:

$$E=\mu\ln a+\lambda\ln b-\gamma(a+b)$$

这意味着系统在状态空间中的轨迹是闭合的。

Fundamental Equations for Markov Processes

CK Equation

记 $\vec{X}(t)=(X_1(t),X_2(t),\cdots)$，简单起见我们考虑一维情况 $X(t)$，考虑:

$$\mathbb{P}(x_n,t_n;x_{n-1},t_{n-1};\cdots,x_1,t_1)\mathrm{d}x_n\mathrm{d}x_{n-1}\mathrm{d}x_1$$

和:

$$\mathbb{P}(x_{n+m},t_{n+m};\cdots;x_{n+1},t_{n+1}|x_n,t_n;\cdots;x_1,t_1)=\frac{\mathbb{P}(\cdot)}{\mathbb{P}(\cdot)}$$

我们下面要考虑的过程都具有所谓马氏性质：

$$\mathbb{P}(x_n,t_n|x_{n-1},t_{n-1};\cdots;x_1,t_1)=\mathbb{P}(x_n,t_n|x_{n-1},t_{n-1})$$

那么：

$$\mathbb{P}(x_n,t_n;\cdots;x_1,t_1)=\mathbb{P}(n|n-1)\cdots\mathbb{P}(2|1)\mathbb{P}(1)$$

考虑：

$$\mathbb{P}(3,1)=\int\mathrm{d}x_2\mathbb{P}(3,2,1)$$

两边同时边缘概率：

$$\mathbb{P}(x_3,t_3|x_1,t_1)=\int\mathrm{d}x_2\mathbb{P}(x_3,t_3|x_2,t_2)\mathbb{P}(x_2,t_2|x_1,t_1)$$

这样的方程就是 CK 方程。更一般的情况下，我们有：

$$\mathbb{P}(n,t|n_0,t_0)=\sum_{n'}\mathbb{P}(n,t|n',t')\mathbb{P}(n',t'|n_0,t_0)$$

我们推导如下方程：

$$\begin{aligned}\partial_\tau\mathbb{P}(n,\tau|n_0,t_0)&=\lim_{\mathrm{d}\tau\to0}\frac{1}{\mathrm{d}\tau}(\mathbb{P}(n,\tau+\mathrm{d}\tau|n_0,t_0)-\mathbb{P}(n,\tau|n_0,t_0))\\&=\lim_{\mathrm{d}\tau\to0}\sum_m\frac{1}{\mathrm{d}\tau}(\mathbb{P}(n,\tau+\mathrm{d}\tau|m,\tau)\mathbb{P}(m,\tau|\cdot)-\delta_{nm}\mathbb{P}(m,\tau|\cdot))\\&=\sum_m Q_\tau(n,m)\mathbb{P}(m,\tau|\cdot)\end{aligned}$$

这就是前向的主方程。写成矩阵形式有：

$$\partial_t\vec{P}(\tau|t_0)=Q_\tau\vec{P}(\tau|t_0)$$

其中：

$$Q_{\tau,\mathrm{d}\tau}(n,m)=\frac{1}{\mathrm{d}\tau}(\mathbb{P}(n,\tau+\mathrm{d}\tau|m,\tau)-\delta_{n,m}),Q_\tau=\lim_{\tau\to0}Q_{\tau,\mathrm{d}\tau}$$

我们将 Q_τ 称作转移速率矩阵。在 $n\neq m$ 时，我们记 $W_\tau(n,m)=Q_\tau(n,m)$，它是单位时间内从 m 态转移到 n 态的概率；在 $n=m$ 时，记 $W_\tau(m)=-Q_\tau(m,m)$，它是单位时间内从 m 态跳出的概率。我们显然有：$\sum_n Q_\tau(n,m)=0$。当然，这里的 Q 并不是厄米的。对于 $n\neq m,Q_{nm}\geq0$，否则 $Q_{nm}\leq0$。

显然，我们希望像求解 $i\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$ 一样，把 $\vec{P}$ 做本征分解，但是这里 $\vec{P}$ 会有复数本征值。上面的前向主方程也可以用跳跃速率 W 重写，我们会有：

$$\begin{aligned}\partial_\tau \mathbb{P}(n,\tau|\cdot) &= \sum_m (W_\tau(n,m)\mathbb{P}(m,\tau|\cdot) - W_\tau(n)\mathbb{P}(n,\tau|\cdot)) \\ &= \sum_m (W_\tau(n,m)\mathbb{P}(m,\tau|\cdot) - W_\tau(m,n)\mathbb{P}(n,\tau|\cdot))\end{aligned}$$

我们就有在前面的 Master Equation 中看到的"Gain-Loss"形式的方程。

给出一个例子：单个粒子以 λ 速度消亡，以 μ 速度增长。所以我们有转移矩阵：

$$\begin{bmatrix} 0 & \lambda & \\ 0 & -\lambda-\mu & \\ 0 & \mu & \\ \cdots & \cdots & \end{bmatrix}$$

（从写法上来说，这里的矩阵可能和某些教材上不太相同，这里的某个元素代表从其列索引代表的状态向行索引代表的状态转移的速率。）

Steady State of the System

下面，一个自然的问题当然是关注系统的稳态。由于一个矩阵的转置与其本身有相同的特征值，所以 $\vec{1}Q = 0$ 意味着我们可以找到 $\vec{\phi}$，使得 $Q\vec{\phi} = 0$ ，这意味着稳态一定存在。我们把概率流有进无出的态称为吸收态；将概率终将衰减到 0 的态称为瞬态。一个马氏链可以用一张有向图表示，图中的连通分量对应了 Q 的不变子空间。所以对于一个大的系统，我们总可以根据其不变子空间将其拆成更小的系统，故下面考虑不可以再拆的（不可约的）矩阵 Q，下面我们证明其稳态是唯一的。这个证明需要用到 P-F 定理：若我们有非负元素的矩阵 M，则 M 有一正、实本征值称为 Perron 根 λ，其余所有本征值全部满足 $|\mu| \le \lambda$；特别地，若 M 不可约，则 λ 非简并，且 $|\mu| < \lambda$ 严格成立。

现在我们有转移速率矩阵 Q，定义：

$$M_{nm} := Q_{nm} + \alpha\delta_{nm},\ \alpha = \max_n |Q_{nn}|$$

根据 PF 定理，我们有：

$$\sum_m Q_{nm} P_m^\lambda = (\lambda - \alpha) P_n^\lambda$$

这里的 λ 是 M 的最大本征值。两侧再对 n 求和：

$$\sum_n \sum_m Q_{nm} P_m^\lambda = \sum_m P_m^\lambda \sum_n Q_{nm} = 0 \Rightarrow \sum_n (\lambda-\alpha) P_n^\lambda = 0 \rightarrow (\lambda - \alpha) = 0$$

所以我们有唯一的稳态，其对应的本征值为 α，其相应的 M 的本征矢量记为 π，这个 π 也就是速率矩阵 Q 对应的稳态分布。

对于随机过程 X_t，若 X_t 和 $X_{t+\tau}, \forall \tau$ 有相同的统计量，我们称 X_t 是平稳的；若轨迹 $(X(t_1), X(t_2), \cdots X(t_N))$ 出现的概率与 $(X(\tau - t_1), X(\tau - t_2), \cdots X(\tau - t_N))$ 出现的概率相等（$\forall \tau, t_1, \cdots, t_N$），则称 X_t 是可逆的。下面说明，离散状态空间的马氏链的可逆性和精细平衡条件：

$$\pi_j \omega_{jk} = \pi_k \omega_{kj},\ \pi_i > 0$$

可以互相推出。对于满足这两个条件的马氏链，其图表示中是没有“环量”的。证明：首先若马氏链可逆，则它必平稳，那么我们有 i 态上的不随时间改变的概率（稳态概率）π_i。根据可逆性质：

$$\mathbb{P}(X_t = n_j, X_{t+\tau} = n_k) = \mathbb{P}(X_t = n_k, X_{t+\tau} = n_j)$$

写成条件概率的形式：

$$\mathbb{P}(X_{t+\tau} = n_k | X_t = n_j)\pi_j = \mathbb{P}(X_{t+\tau} = n_j | X_t = n_k)\pi_k$$

这是精细平衡条件。另外一个方向：考虑 Q 有平稳分布 π_i，我们从最初的状态开始，一条轨迹的概率是：

$$\pi_1 \exp(-\alpha_1 \tau_1) w_{12} \exp(-\alpha_2 \tau_2) w_{23} \cdots w_{n-1,n} \exp(-\alpha_n \tau_n)$$

这是前向轨迹的概率。利用精细平衡条件，这个概率等于：

$$\exp(-\alpha_1 \tau_1) w_{21} \exp(-\alpha_2 \tau_2) w_{32} \cdots w_{n,n-1} \exp(-\alpha_n \tau_n) \pi_n$$

而这正是后向轨迹的概率。所以利用精细平衡条件可以得到“前向轨迹概率” = “后向轨迹概率”这个事实，从而推出可逆。

作为一个例子，我们考虑这样的过程：从 n 态到 $n-1$ 态的速率是 λ_n；从 n 态到 $n+1$ 态的速率是 μ_n，其中 $\mu_0 = 0$。这样的系统有一个吸收态 0，稳态概率 $\pi_0 = 1$。
再考虑一维随机游走，它显然没有稳态概率。
再考虑环上的系统，这样的系统也不一定有稳态，因为可以在环上有流量。

Detailed Balance

下面考虑有精细平衡的系统，其速率矩阵为 Q_{mn}，定义：

$$\tilde{Q}_{mn} = \pi_m^{-\frac{1}{2}} Q_{mn} \pi_n^{\frac{1}{2}}$$

它的非对角元素：

$$\tilde{Q}_{mn} = \pi_m^{-\frac{1}{2}} w_{mn} \pi_n^{\frac{1}{2}} = \pi_m^{-\frac{1}{2}} w_{mn} \pi_n \pi_n^{-\frac{1}{2}} = \pi_m^{-\frac{1}{2}} w_{nm} \pi_m \pi_n^{-\frac{1}{2}} = \tilde{Q}_{nm}$$

所以我们引入的 $\tilde{Q}$ 是对角的。我们有如下特征方程：

$$\tilde{Q}\tilde{\phi}^{(\lambda)} = -\lambda \tilde{\phi}^{(\lambda)}$$

可以对角化 $\tilde{Q}$：

$$\Lambda = \tilde{S}^{-1} \tilde{Q} \tilde{S}$$

那么我们也可以找到线性变换来对角化 Q，只不过这个变换不一定是正交的（S 是正交变换）：

$$\Lambda_{nm} = \sum_{k,l} \tilde{S}_{nk}^{-1} \pi_k^{-\frac{1}{2}} Q_{kl} \pi_l^{\frac{1}{2}} \tilde{S}_{lm}$$

对于 Q 我们也有本征方程：

$$Q\phi = -\lambda \phi$$

由于 $\tilde{Q}, Q$ 被对角化到同一个矩阵，因此它们有相同的本征值和不同的本征矢量，这意味着两个 λ 相同，但是：

$$\phi_m = \pi_m^{\frac{1}{2}} \tilde{\phi}_m$$

所以我们立刻就有系统的演化：

$$p(t) = \sum_{\lambda} c_\lambda \phi^{(\lambda)} \exp(-\lambda t)$$

所以在有精细平衡的情况下，系统是不振荡地走向稳态的。注意：根据 P-F 定理，这里的 $\lambda \geq 0$。

下面介绍 Kolmogorov 环路准则：对于一个有限离散状态空间的不可约的可逆的马氏过程，考虑环 $1 \cdots N$ 上的动力学，有：

$$w_{1,2} \cdots w_{N-1,N} w_{N,1} = w_{1,N} w_{N,N-1} \cdots w_{2,1}$$

我们暂时不给出这个证明。

Entropy Production

考虑有稳态分布（不一定是精细平衡）的系统，从 $t_0=0$ 开始，在 $t_{n+1}=T$ 终止，在 $t_1,\cdots t_n$ 时跳到新的状态，在每个状态的持续时间为 $\tau_0,\tau_1,\cdots,\tau_n$。我们以 γ 代表前向轨迹，这条轨迹的概率是：

$$\mathbb{P}[\gamma]=\pi_0\exp(-\alpha_0\tau_0)w_{0,1}\cdots w_{n-1.n}\exp(-\alpha_n\tau_n)$$

以 $\bar{\gamma}$ 记反向轨迹，那么：

$$\mathbb{P}[\bar{\gamma}]=\pi_n\exp(-\alpha_n\tau_n)w_{n,n-1}\cdots w_{1,0}\exp(-\alpha_0\tau_0)$$

考虑概率之比：

$$\frac{\mathbb{P}[\gamma]}{\mathbb{P}[\bar{\gamma}]}=\frac{\pi_0}{\pi_n}\cdot\frac{w_{0,1}\cdots w_{n-1,n}}{w_{n,n-1}\cdots,w_{1,0}}$$

这个比值是系统的不可逆程度的度量，我们可以从这里定义出系统的熵产生：

$$\Delta s[\gamma]=\ln\frac{\mathbb{P}[\gamma]}{\mathbb{P}[\bar{\gamma}]}=\ln\frac{\pi_0}{\pi_n}+\sum_{k=1}^{n}\ln\frac{w_{k,k-1}}{w_{k-1,k}}$$

我们将第一项称为系统的熵产生，第二项称为环境熵产生。为什么这样命名？可以通过研究系统和热库的交互来知道。下面考虑平均熵产率：

$$\begin{aligned}\sigma&=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\mathbb{E}[\Delta s[\gamma]]\\&=\frac{1}{T}\mathbb{E}[\Delta s_{env}[\gamma]]\end{aligned}$$

而：

$$\Delta s_{env}[\gamma]=\sum_{ij}N_{ij}(T)\ln\frac{w_{ij}}{w_{ji}}$$

$N_{ij}(T)\sim\pi_j w_{ij}T$ ，所以：

$$\sigma=\sum_{ij}\pi_j w_{ij}\ln\frac{w_{ij}}{w_{ji}}=\sum_{ij}\pi_j w_{ij}\ln\frac{\pi_j w_{ij}}{\pi_i w_{ji}}=\sum_{ij}(\pi_j w_{ij}-\pi_i w_{ji})\ln\frac{\pi_j w_{ij}}{\pi_i w_{ji}}$$

下面我们说说这两个等价表示是怎么给出的。重要的一步是，利用平衡条件：

$$\sum_j(\pi_j\omega_{ij}-\pi_i\omega_{ji})=0$$

可以证明：

$$\sum_{ij}\pi_j w_{ij}\ln\frac{\pi_i}{\pi_j}=0$$

我们可以记从 j 到 i 的净流量 $J_{ij}=\pi_j w_{ij}-\pi_i w_{ji}$。还可以证明这里的 $\sigma\geq 0$，这与标准热力学中的熵增对应。

Ehrenfest Model

下面我们举一个例子。考虑 N 个粒子在两个盒子中，以盒子 A 中的粒子数目 $0,1,\cdots,N-1,N$ 代表系统状态。单个粒子的转移速率是 λ，这意味着：

$$\omega_{n-1,n}=\lambda\cdot n,\omega_{n+1,n}=\lambda(N-n)$$

这个系统只在一条线上运行，在平衡态时必然没有运行的概率流，所以必须有精细平衡。根据精细平衡条件：

$$\pi_n\cdot\lambda n=\pi_{n-1}\lambda(N-(n-1))$$

容易递推得到：

$$\pi_n=\frac{1}{2^N}C_N^n,\mu=\frac{N}{2},\sigma=\frac{1}{2}\sqrt{N}$$

显然，精细平衡和可逆是等价的，因此系统是可逆的。所以我们有：

$$1=\frac{\mathbb{P}\left(\frac{N}{2},t+\tau;N,t\right)}{\mathbb{P}\left(N,t+\tau;\frac{N}{2},t\right)}=\frac{\mathbb{P}\left(\frac{N}{2},t+\tau|N,t\right)\cdot\pi_N}{\mathbb{P}\left(N,t+\tau|\frac{N}{2},t\right)\cdot\pi_{\frac{N}{2}}}$$

这意味着：

$$\frac{\mathbb{P}\left(\frac{N}{2},t+\tau|N,t\right)}{\mathbb{P}\left(N,t+\tau|\frac{N}{2},t\right)}=\frac{\pi_{\frac{N}{2}}}{\pi_N}=\frac{N!}{\left(N-\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}\right)!}\sim 2^N$$

所以你可以认为系统在从初态走向平衡态的过程中是有熵产生的，只有在达到精细平衡之后，熵产生才停止。这个例子还可以用于演示统计物理中的 Boltzmann 分布等等分布是如何产生的：系统的微观态需要使用“每个粒子出现在 A 中还是 B 中”：$\{\sigma_1,\sigma_2,\cdots,\sigma_N\}$ 中表征，每一个微观态等概率出现。但是，统计物理中我们通常把这里的微观态进一步粗化了，我们谈论 A 中的粒子数目，所以我们有二项分布。如果我们这样定义熵：

$$S(t)=-\sum_{\{\sigma_i\}}\mathbb{P}(\{\sigma_i\},t)\ln\mathbb{P}(\{\sigma_i\},t)$$

它可以写成：

$$S=-\sum_n p_n(t)\ln p_n(t)+\sum_n p_n(t)\ln C_N^n$$

值得注意的是，我们只能说在平衡的时候，$S(t)=-\sum_{\{\sigma_i\}}\mathbb{P}(\{\sigma_i\},t)\ln\mathbb{P}(\{\sigma_i\},t)$ 这样定义的熵达到最大值（因为平衡时每个微观态等概率出现）；但是我们不能说 $S=-\sum_n p_n(t)\ln p_n(t)$ 达到最大值！我们还可以定义一个量：

$$H(t)=\sum_n p_n(t)\ln\frac{p_n(t)}{\pi_n}=S_\infty-S(t)$$

它在平衡时显然为 0，称为 KL 散度。因此，KL 散度的减少意味着熵产生，它衡量了系统到达稳态之前还能产生多少熵！