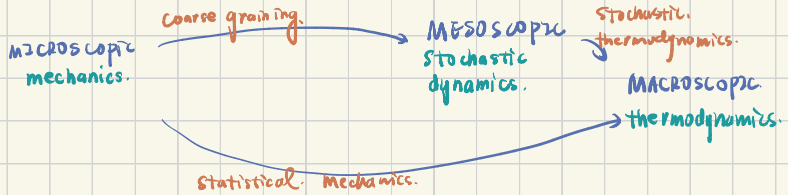
Day 1~2　A Brief Review of ThermoDynamics.

随机热力学研究介观系统(能级差 ~ k_BT，与热运动能量相似的系统)。



→ 热力学三定律.

随机热力学研究与某个"reservoir"接触的系统的"thermodynamic process"。之前，我们的热力学研究的是大量粒子组成的系统在平衡态的行为。(通过宏观上的可观测量来认知系统)。

这种研究方式是有局限的，因为平衡态抹除了一切历史。我们只能选择一些热力学量 e.g. p, T, V，知道它们在某个平衡态上的值，则可以预测在经历某热力学过程后它们的值。因此我们说经典热力学是确定性的。

我们称"一个系统只能通过做功的形式与外界进行能量交换"的过程为绝热过程，反之称系统与外界有热交换。

热零律：$S_1 \leftrightarrow S_2$，$S_2 \leftrightarrow S_3$，这允许我们定义温度 θ。一个温度给定为 θ，并且足够大的系统称为热库。为了测量一个系统的温度，我们需要一个热容足够小的系统，称为温度计。

根据能量守恒，系统放热 $\Delta Q = W - \Delta E$ (热一)

热力学过程的不可逆性由「熵」描述。热二：孤立系统熵不减。热力学系统的熵有如下性质：

- 加性：系统的熵等于子系统熵之和。$S(\bigcup S_i) = \sum S(S_k)$　从而熵与 E, V, N 一样，都是广延的。$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$.
- 单调性：我们只研究 $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$ 的系统。
- 凹性：给两个状态 $\Sigma_0 = (N, V_0, E_0)$，$\Sigma_1 = (N, V_1, E_1)$，记中间态 $\Sigma_\alpha = (N, \alpha V_0 + (1-\alpha) V_1, \alpha E_0 + (1-\alpha) E_1)$。$\Rightarrow S(\Sigma_\alpha) \geq (1-\alpha) S(\Sigma_0) + \alpha S(\Sigma_1)$.

利用热二可以定义温度。考虑两个可交换热的系统，平衡时总 S 最大，有 $\partial[S_1(E_1) + S_2(E - E_1)]/\partial E_1 = 1/T_1 - 1/T_2 = 0$　从而 $\frac{1}{T} := \frac{\partial S}{\partial E}$.

从这里可以导出热二的一种表述。考虑两个位于 (T_1, E_1)，(T_2, E_2) 的系统，它们经过某种热力学过程，移动到 E_1'，E_2'。考察移动后总熵

$S = S_1(E_1') + S_2(E_2') \leq S_1(E_1) + \frac{E_1' - E_1}{T_1} + S_2(E_2) + \frac{E_2' - E_2}{T_2} = S_1(E_1) + S_2(E_2) + (E_1' - E_1)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$.　由于 $S_1(E_1') + S_2(E_2') \geq S_1(E_1) + S_2(E_2)$，从而在 $(E_1 - E_1') > 0$ 即系统1放热时 $1/T_1 > 1/T_2$.

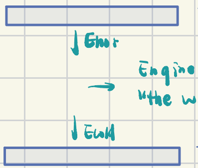
这就是克劳修斯表述。再以 ideal gas 作个例子：对于绝热系统有 $dE = -p\,dV$。由于理想气体内能只与 T 有关，从而有

$\frac{\partial E}{\partial V}\big|_T = \frac{\partial E}{\partial V}\big|_{S,T} + \frac{\partial E}{\partial S}\big|_{V,T} \frac{\partial S}{\partial V}\big|_T = -p + T \frac{\partial S}{\partial V}\big|_T \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V}\big|_T = p/T$.　从而可以求出等温膨胀中熵变 $\Delta S = N \cdot k_B \cdot \ln V_f/V_0$.

你可以得到热二的 Kelvin–Planck 表述：热机不可能从单一热库吸热并对外做等量功。(否则会使总体熵减)。

→ 热效率

在我们谈到"效率"的时候，我们常谈在两温度间工作的热机。



Engine 向外做的功为 $W = E_{hot} - E_{cold}$

→ "the work performed on an engine" 是 $W = E_{cold} - E_{hot}$.

总熵变 $S^{tot} = \Delta S^{sys} + S^{res}$. ⚠ 我们使用 Δx 表征是改变的变化. 循环过程, 所以在一个循环中 $\Delta S^{sys} = 0$

从而 $S^{tot} = S^{res} = -\frac{E_{hot}}{T_{hot}} + \frac{E_{cold}}{T_{cold}} \geq 0$. 代入 $W = E_{cold} - E_{hot}$. 有: $-W \leq E_{hot}\left(1 - \frac{T_{cold}}{T_{hot}}\right)$.

定义热效率 $\eta^{th} = -W/E_{hot}$. 则易有 $\eta^{th} \leq \eta_c^{th} = {}^{cold}/T_{hot}$. 下面我们推广效率定义.

直观来看. 系统从 hot 吸熵而向 cold 放熵. 从而可以定义 $\eta_S = -\frac{S^{in}}{S^{out}}$

→ 自由能. 非平衡态自由能.

在热力学中通过勒让德变换可定义自由能 $F(T, N, V) = E(S, N, V) - TS$. 这个变换是 $T \to S$ 通过将 S 表示为方程 $\left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_{N,V\ldots} = T$ 之解来得到.

$dF = (TdS - pdV) - TdS - SdT = -pdV - SdT \Rightarrow S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V}$. 从而有 Maxwell 关系. $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \Rightarrow -\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = -\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T$.

设系统不停从 (S, N, V) 移动到另一平衡态. 这过程 $S^{tot} = \Delta S^{sys} + S^{res} \geq 0$ 而系统 $\Delta E = W - Q = W - TS^{res}$. $W \geq \Delta E - T\Delta S^{sys}$. 所以可以看到与热库接触的定温定容

态下最小功是平衡态. 定义 $F^{neq}(T, S, N, V) = E(S, N, V) - TS$. ⚠ 这里的 T 是热库温度. 换言. 非平衡态 F 是由系统的状态量和热库的 T 共同决定的.

而平衡时则是取 min (实际做勒让德变换). $F(T, N, V) = \min_S F^{neq}(T, S, N, V)$. 你可以推广到其它多种. 从而与热库. 粒子库接触的系统的平衡条件为 $\Phi(E, T, V, \vec{\mu}, \vec{n}) = E - TS - \sum_i \mu_i N_i$

→ 统计力学.

一个系统有好多微观态. 并且它在这些态 $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots\}$ 上跳来跳去. 我们观测的是时间平均. 常见做法是时间平均换系综平均. 利用「总能量一定的系统 S 最大. 各态上均等出现」

可以处理 微正则 (孤立)　正则 (与热库接触). 巨正则 (与热库. 粒子库接触). 对于正则系综. 我们有. $P_g^{eq} = \frac{1}{Z}\exp(-E_g/k_BT)$. $Z = \sum_g \exp(-E_g/k_BT)$

容易推出. $F = -k_BT\ln Z$. 最简单的情形是 ideal gas.

$$F = -k_BT\ln Z = -k_BT\ln\frac{1}{N!}\int\prod_{i=1}^{N}\left[\frac{d\vec{r}_i\,d\vec{p}_i}{h^3}\exp\left(-\frac{p_i^2}{2mk_BT}\right)\right] = Nk_BT\ln\left[\frac{N}{eV}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{3/2}\right]$$

熵添加这个系数才能保证广延性.

从而 $\mu = \left.\partial F/\partial N\right|_{T,V} = k_BT\ln N/V + \mu^{(0)}$.　$p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = k_BT\cdot\frac{\partial\ln Z}{\partial V} = \frac{Nk_BT}{V}$.　$\left.\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right|_{\beta=1/k_BT} = -\langle\varepsilon\rangle^{eq}$. 可证明对二阶导会得方差 $\frac{\partial^2\ln Z}{\partial\beta^2} = \langle\varepsilon^2\rangle - (\langle\varepsilon\rangle)^2 \geq 0$

直接得. $\partial^2\ln Z(\beta)/\partial\beta^2 = k_BT^2\cdot\frac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial T}$.　以上两个相等. $\underbrace{\langle\varepsilon^2\rangle - (\langle\varepsilon\rangle)^2}_{涨落} = \underbrace{k_BT^2\cdot\frac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial T}}_{耗散}$　我们可以看到涨落正比于"尺度"的负一次方. $\frac{1}{\langle\varepsilon\rangle}\sqrt{\langle\varepsilon^2\rangle - (\langle\varepsilon\rangle)^2} \propto 1/\langle\varepsilon\rangle$

所以这里我们看到 宏观系统没有啥涨落. 介观系统才有.

这里补一点对涨落耗散关系的证明. 考虑 $Z(\beta) = \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)$. 首先我们有,

$$\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta} = \frac{\partial\ln Z}{\partial Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial\beta} = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = \frac{1}{Z}\frac{\partial\left(\sum_i\exp(-\beta\varepsilon_i)\right)}{\partial\beta} = \frac{1}{Z}\cdot\sum_i -\varepsilon_i\cdot\exp(-\beta\varepsilon_i) = -\langle\varepsilon\rangle^{eq}.$$

下面我们算二阶导。一个直接的计算是:

$$\frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta}\right) = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(-\langle \varepsilon \rangle^{eq}\right)$$

利用 $\beta = 1/k_BT$ $\Rightarrow$ $\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial (1/k_BT)} = \frac{\partial}{\partial T}\cdot\frac{\partial T}{\partial (\frac{1}{k_BT})} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial(\frac{1}{k_BT})}{\partial T}\right)^{-1} = -k_BT^2\frac{\partial}{\partial T}$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} = k_BT^2\cdot\frac{\partial \langle \varepsilon \rangle^{eq}}{\partial \beta}$$

另一侧，我们对原式求导。

$$\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z}\sum_i -\varepsilon_i \exp(-\beta\varepsilon_i)\right)$$

$$= \frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum_i -\varepsilon_i \exp(-\beta\varepsilon_i)\right) + \left(\sum_i -\varepsilon_i \exp(-\beta\varepsilon_i)\right)\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z}\right)$$

$$\frac{\partial\left(\sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)\right)}{\partial \beta} = \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)\cdot(-\varepsilon_i)$$

$$= \frac{1}{Z}\cdot\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum_i \varepsilon_i^2 \exp(-\beta\varepsilon_i)\right) + \left(\sum_i -\varepsilon_i \exp(-\beta\varepsilon_i)\right)\cdot\left(-\frac{1}{Z^2}\right)\cdot\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) = \langle \varepsilon^2 \rangle^{eq} - \left(\langle \varepsilon \rangle^{eq}\right)^2 \geq 0$$

从而我们可以推导出一种耗散关系。

最后，我们强调 $\exp(-\varepsilon_i/kT)$ 是处在某一个能级 ε_i 上的概率。若我们要讨论能量为E的态上的概率，则需考虑简并。我们需要引入熵的定义为玻尔兹曼熵，这确定系统能量为E时对应的微观状态的数目。玻尔兹曼熵 $S(E) = k_B \ln W(E)$。

$$\Rightarrow p^{eq}(E) = p_E^{eq}\cdot W(E) = \exp\left(-\frac{1}{k_BT}\left(E - TS(E) - F\right)\right)$$

$S(E)$ 实际上是系统简并度的反映。所以 $p^{eq}(E)$ 可以写成与 $S(E)$ 有关的形式。

Stochastic Dynamics

现在，我们研究一个与热库进行随机接触的系统。系统的状态记为 $x(t)$，并把这看成随机过程。大多数在物理中关心的系统有Markov性。例如对一个Markov process 进行路径积分，从而有所谓 C-K 方程。$p(x,t|x_0,t_0) = \sum_{x'} p(x,t|x',t')\cdot p(x',t'|x_0,t_0)$。我们把"将 t' 时刻位于 x' 处的粒子传播到 t 时刻位于 x 处的概率的 $p_{x,t|x',t'}$"称为传播子或Green函数。它显然有性质：$\sum_x p_{x,t|x',t'} = 1$，$\forall x'$，$\forall t' \leq t$。考虑无穷短时间的传播子，在有限状态系统下有：

$$P_{x,t+dt|x',t} = \delta^{K}_{xx'} + dt\cdot\mathcal{L}_{xx'}(t)$$

一阶近似。其中，$x\neq x'$ 代表从 x' 态向 x 态转移的速率，而 $x=x'$ 则代表了从 x 态产生的概率。从而我们有

$$\begin{cases}\mathcal{L}_{xx'}(t) \geq 0, & x\neq x' \\ \mathcal{L}_{xx}(t) = -\sum_{x'}\mathcal{L}_{x'x}(t) & \forall x\end{cases}$$

$\mathcal{L}_{xx'}$ 被称为生成元。

从而得到 $p_x(t+dt) - p_x(t) = \sum_{x'} \delta_{xx'}p_{x'}(t) + \mathcal{L}_{xx'}\cdot p_{x'}(t)\cdot dt$ $\Rightarrow$ $\frac{dp_x(t)}{dt} = \sum_{x'}\mathcal{L}_{xx'}(t)\cdot p_{x'}(t)$。

对于状态连续的时候，我们有：$p(x,t|x_0,t_0) = \int dx'\cdot p(x,t|x',t')\cdot p(x',t'|x_0,t_0)\,dx'$。可以证明，此时的演化方程有如下形式：$\partial_t p = \mathcal{L}p$。$\mathcal{L}$ 是一个线性算符。

下面我们看几个具体例子进行介绍。

Master Eq.

主方程描写了离散状态连续时间马尔可夫过程。它定义了 jump rate / 跳跃速率 $k_{xx'}$，它代表在 dt 内系统从状态 x' 跳到 x 的概率。从而我们有：$P_{x,t+dt|x',t} = k_{xx'}dt \quad x' \neq x$。

所以留在 x 态的概率是 $1 - dt \sum_{x'} k_{x'x} = 1 - dt \cdot k_x^{out}$。所以我们定义 x 态上的"逃离速率"为 $k_x^{out} = \sum_{x'} k_{x'x}$。所以，对于一个态 x，我们可以创建一个 Master Eq. / 主方程。

$$\frac{d}{dt} p_x(t) = \sum_{x' \neq x} \Big(\underbrace{k_{xx'} p_{x'}(t)}_{\text{inflow from other states}} - \underbrace{k_{x'x} p_x(t)}_{\text{outflow from state } x} \Big).$$

显然，一种达到稳态/平衡的方式是 $\sum_{x' \neq x} [k_{xx'} p_{x'}^{st} - k_{x'x} p_x^{st}] = 0 \quad \forall x$。

显然，由主方程描述的系统（离散状态连续时间马尔可夫过程）可以用一张图来表述。若两个态之间有非 0 的 jump rate，则可以有一条有向边。若态 x 可被所有态 x' 达到，则我们称这个 jump network 是连通的。你可以把速率的所有参数写进一个矩阵里面。

$$\begin{bmatrix} \underset{\text{2态离开速率}}{k_{11}} & k_{12} & k_{\cdots} & \underset{\text{流入1态的速率}}{k_{1n}} \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1^{st} \\ p_2^{st} \\ \vdots \\ p_n^{st} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_1^{st} \\ \vdots \\ \vdots \\ p_n^{st} \end{bmatrix}.$$

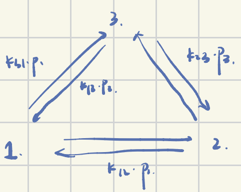
所以我们有 $K\pi = \pi$，从而平稳分布为速率阵的右特征矢。Perron–Frobenius theorem 指出，对于 master Eq. 它的第一特征值为 0，其余特征值有负实部。所以，动力系统 $\frac{d}{dt}\vec{p}(t) = K\vec{p}(t)$ 稳定。这意味着 $\lim_{t\to+\infty} p_x(t) = p_x^{st}$。

主方程可以被视为一个连续性方程，可引入概率流 $J_{xx'}(t) = k_{xx'} p_{x'}(t) - k_{x'x} p_x(t)$，这意味着 $x' \to x$ 的净"概率通量"。平稳概率意味着 $\sum_{x'} J_{xx'} = 0$。

若任意两态之间，皆无概率流流动，则我们有 $k_{xx'} \cdot p_{x'}^{st} = k_{x'x} \cdot p_x^{st} \quad \forall x, x'$。这称为精细平衡条件。只有特定的时候，jump network 才有精细平衡条件。

只要在稳定条件下，由于每个态净流入的概率流为 0，所以若网络中有概率流流动，它应该一个"环"流动。所以若网络无环（DAG），则会 $p^{eq} \leftrightarrow p^{st}$。

若有环，也并非完全不可以有 $p^{eq} \leftrightarrow p^{st}$。我们举一个简单环作例子。



若 $k_{31} = k_{13}$，$k_{12} = k_{21}$，$k_{23} = k_{32}$，则对于每个态有：

$k_{31} \cdot p_1 + k_{12} \cdot p_2 - k_{31} \cdot p_3 - k_{32} \cdot p_3 = 0$

$k_{31}(p_1 - p_3) + k_{32}(p_2 - p_3) = 0$ ③ $\quad x_{13}, x_{23}$ $\quad \rightarrow$ ①+③有：$k_{32} x_{23} - k_{21} x_{12} = 0$ 这与②一样。

$$\begin{cases} k_{21}(p_1 - p_2) + k_{23}(p_3 - p_2) = 0 \\ k_{12}(p_2 - p_1) + k_{32}(p_2 - p_1) = 0 \end{cases}$$

（标注：x_{12}，$-x_{23}$，$-x_{12}$，$-x_{13}$，32，21，31）

$p_1 + p_2 + p_3 = 1 \quad \Rightarrow p_3 = 1 - p_1 - p_2$

$\Rightarrow k_{21}(p_1 - p_2) + k_{32}(1 - p_1 - 2p_2) = 0 \quad \rightarrow p_1(k_{21} - k_{32}) + p_2(-k_{21} - 2k_{32}) + k_{32} = 0$

$\Rightarrow \ldots$

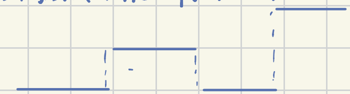
$k_{21}(p_2 - p_1) + k_{31}(1 - 2p_1 - p_2) = 0$

经过一些复杂的计算，我们可以推知，此时 $p_i^{st} \leftrightarrow p_i^{eq}$。直观上，原因是驱动概率流正向流动的速率，等于反向流动的速率。

现在考虑被 master Eq. 控制的系统的"轨迹"。（* p_i^{st} 不等于意味着系统不动了）考虑系统 $x_0, \ldots x_f$，在 $[t_k, t_{k+1})$ 内系统停留于 x_k。

从而有一条路径 $\vec{x} = [(x_0, t_0), (x_1, t_1) \cdots (x_f, t_n), t_f]$。我们考虑路径 $\vec{x}$ 的概率 $P\vec{x}$。将 $T = t_f - t_0$ 分成 N 个小段，$\Delta t = T/N$。

由于一个迁移时间高斯至多所组成"停一段路 段".



考虑离散路径 $\vec{x}^{dsc} = (x_0, x_1 \cdots x_N)$. 从而 $P_{\vec{x}^{dsc}|x_0} = \prod_{l=1}^{N} P_{x_l;t_{l-1}+dt \,|\, x_{l-1};t_{l-1}}$

$$= \prod_{l=1}^{N} \left(S^{K}_{x_l x_{l-1}} + dt \cdot \ell_{x_l x_{l-1}}(t_{l-1}) \right).$$

所以对于"停"的那一段.

$$\prod_{l \in dwell} P_{x_l;t_{l-1}+dt \,|\, x_l;t_{l-1}} = \prod_l \left(1 - dt_l \, K^{out}_{x_l} \right) \approx \exp\left(-\Sigma_l K^{out}_{x_l}(t) \cdot dt_l \right) = \exp\left(-\int dt \cdot K^{out}_{x(t)}(t) \right)$$

从而有一条路径上的概率测度. $\mathcal{P}_{\vec{x}} = P_{x_0}(t_0) \cdot \exp\left(-\int_{t_0}^{t_1} dt' \cdot K^{out}_{x_0}(t')\right) K_{x_1x_0}(t_1) \cdots\cdots \exp\left(-\int_{t_n}^{t_f} dt' \, K^{out}_{x_n}(t')\right)$

形式化地. 我们可以定义 path Integral. 令 $\int D\vec{x} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{x_0, x_1 \cdots x_n} \int_{t_0}^{t_f} dt_1 \cdots\cdots \int_{t_{n-2}}^{t_f} dt_{n-1} \int_{t_{n-1}}^{t_f} dt_n$ 由归一化. $\int D\vec{x} \cdot \mathcal{P}_{\vec{x}} = 1$.

求和所有跳跃次数. 选 dt_1 $\cdots$ 选 dt_{n-1} $\cdots$ 选 dt_n

我们也可形式化地用传播子 (因为它记录了所有可能路径的路径). 来形式化地写 path Int) 从而有: $\int D\vec{x} \cdot \mathcal{P}_{\vec{x}} = \sum_{x_f x_0} \left(\prod \exp\left(\int_{t_0}^{t_f} dt \cdot \ell(t)\right) \right)_{x_f x_0} P_{x_0}(t_0) = \sum_{x_f x_0} P_{x_f, t_f \,|\, x_0, t_0} \, P_{x_0}(t_0) = 1.$

→ Fokker Planck. Eq.

我们追随一下 Einstein 如何得出 Fokker-Planck 方程. 考虑"宏观小, 微观大"的时间 Δt. 以至于粒子在这个 Δt 时间内运动独立. 设它在 Δt 内. 走了 Δx. 且 Δx 的分布律 (就是传播子) 为 $\varphi(\Delta x)$.

从而我们有: $p(x, t+\Delta t) = \int d(\Delta x) \cdot \varphi(\Delta x) \cdot p(x-\Delta x, t)$. 由于 $\Delta x, \Delta t$ 都是"宏观小"的. 从而我们将其 Taylor 展开至二阶 (当然后面我们有 Ito's formula. 但现在我们可以看到为什么有二阶).

$p(x, t+\Delta t) = \int d(\Delta x) \cdot \varphi(\Delta x) \cdot \left[p(x,t) - \Delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} p(x,t) + \frac{1}{2} \Delta x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x,t) \right]$. 粒子在无外力情形下. 其运动对称. 故 $\varphi(\Delta x)$ 应为偶函数. 从而我们得到有:

$p(x, t+\Delta t) - p(x,t) = \frac{1}{2} \langle \Delta x^2 \rangle \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x,t)$. 只要令. $\lim_{\Delta x^2 \to 0} \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{2\Delta t} = D$. 则有: $\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x,t)$. 其解为高斯分布 $p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D T}} \exp\left(\frac{-(x-x_0)^2}{4DT} \right)$.

然而. 很多时候粒子的运动并非完全对称. 我们定义粒子一阶. 二阶矩的增长速度. $v(x,t) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle \Delta x \rangle_{x,t}}{\Delta t}$ $D(x,t) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle \Delta x^2 \rangle_{x,t}}{2\Delta t}$

按上面的推导. 我们就能有: $p(x, t+\Delta t) - p(x,t) = \int d(\Delta x) \cdot \varphi(\Delta x) \cdot \Delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} p(x,t) + \frac{1}{2} \int d(\Delta x) \cdot \varphi(\Delta x) \Delta x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x,t)$. * $\varphi(\Delta x) \cdot \Delta x$ 这个东西不能随便往 $\langle \cdot \rangle$ 里面放. 因为 $\varphi(\Delta x)$ 实际是 $\varphi(\Delta x, x, t)$.

$= v(x,t) \cdot \frac{\partial}{\partial x} p(x,t) + D(x,t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x,t)$. *. 注意这个并不对. 所以这个方法其实很有问题

通过随机分析方法给出正确的 F-P 方程为: $\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} [v(x,t) \cdot p(x,t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D(x,t) \cdot p(x,t)]$. 这个方程可以写作连续方程的形式. $\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x,t)$. $J(x,t) = v(x,t) p(x,t) - \frac{\partial}{\partial x} [D(x,t) \cdot p(x,t)]$.

求解 F-P 方程时. 我们通常使用的边界条件是 $p(x,t)$ 在无穷远处为 0 $p(x,t \,|\, x_0, t_0)$ 为其传播子. 演化程为K方程. 另有 F-逆向方程 $-\frac{\partial}{\partial t_0} p(x,t|x_0,t_0) = v(x_0,t_0) \cdot \frac{\partial}{\partial x} p + D(x_0,t_0) \frac{\partial^2}{\partial x^2} p$.

对于含时方程. 平衡条件: $\frac{\partial}{\partial x} J^{st}(x) = 0$

{ 精细平衡. $J^{st}(x) = 0$ → 可以证明. 在精细平衡存在时. F-K 方程有如下解: $p^{st}(x) \propto \frac{1}{D(x)} \cdot \exp\left(\int_{x_0}^{x} dx' \frac{v(x')}{D(x')} \right)$

→ Langevin Dynamics and Stochastic Calculus

刚才. 我们从分布的角度上研究了做布朗运动的粒子. 现在. 我们从个体角度上进行. 设每个粒子的运动由以下 SDE 控制:

$\frac{dx}{dt} = v(x,t) + \sigma(x,t) \cdot \xi(t)$. 假设 $\xi(t)$ 为随机白噪声. 它有性质: $\langle \xi(t) \rangle = 0$. $\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = \delta(t-t')$.

我们来写出随机分析中的几个重要性质. 考虑 $w(t)=\int_{t_0}^{t} dt'\,\xi(t') = \int_{t_0}^{t} dW$.

它的均值. $\langle w(t)\rangle = \left\langle \int_{t_0}^{t} dt'\,\xi(t')\right\rangle = \int_{t_0}^{t} dt'\,\langle \xi(t')\rangle = 0$

二阶矩 $w^2(t) = \left(\int_{t_0}^{t}\xi(t')\,dt'\right)\left(\int_{t_0}^{t}\xi(t'')\,dt''\right) = \int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t} dt''dt'\,\xi(t')\xi(t'') = \int_{t_0}^{t} dt''\int_{t_0}^{t} dt'\,\xi(t')\xi(t'')$

$\langle w^2(t)\rangle = \int_{t_0}^{t} dt''\int_{t_0}^{t} dt'\,\langle \xi(t')\xi(t'')\rangle = \int_{t_0}^{t} dt''\int_{t_0}^{t} dt'\,\delta(t''-t') = t$

可以证明在以上条件下 $w(t)$ 有高斯分布. $p(w(t)=w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}}\exp(-w^2/2t)$

与之对应的 F-P 方程是纯扩散方程. 方程 $\frac{dx}{dt} = \sigma\,\xi(t)$ 对应 $D = \sigma^2/2$.

具体而言, 求一个 SDE 的解应定义 Ito 积分. $\int dt\,\xi(t)\,f(x(t),t) = \int dW(t)\,f(x(t),t)$ → 这个积分之值依赖于在每个小区间内选择的"参数". 所以我们有几种选法:

Ito 选左端点积分: $I_{Ito,left} = \lim_{dt\to 0}\sum_{k=0}^{N}[W(t_k+dt)-W(t_k)]\,f(x(t_k),t_k)$

Stratonovich 积分. $I_{Stra} = \lim_{dt\to 0}\sum_{k=0}^{N}[W(t_k+dt)-W(t_k)]\cdot\frac{1}{2}[f(left)+f(right)]$. 记为: $I_S = \int_{t_0}^{t_1} dW\circ f(x(t),t)$

由于不同的随机积分形式将影响 SDE 的求解, 所以它们对应的 FP 也有不同. 对于 Stra. convention 我们有 $\partial_t p = -\frac{\partial}{\partial x}(v\,p) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\sigma\frac{\partial}{\partial x}(\sigma p)\right)$.

*. 不同理论之间可以相互转换.

$$\begin{cases} \text{Ito:} & \frac{dx}{dt} = v(x,t) + \frac{1}{2}\sigma(x,t)\frac{\partial}{\partial x}(\sigma(x,t)) + \sigma(x,t)\,\xi \\ \text{Str:} & \frac{dx}{dt} = v(x,t) + \sigma(x,t)\,\xi \end{cases}$$

在性质上二者有区别.
- 对积分. Ito 下 $\langle \int dW\,f(x)\rangle = 0$. Strat 下不一定.
- 对微分. Strat 下直接有 $df(x) = f'(x)\,dx$ 而在 Ito 下则不然 (Ito formula). $df(x) = f'(x)\,dx + \frac{1}{2}f''(x)\,\sigma(x,t)\,dt$.

Information Theory Basics

信息是用于量化系统状态分布不确定性的物理量. 它应有下列性质:

· 在系统处于某一确定态时为0. · 在系统在所有态上均匀分布时最大. · 若系统由两个独立子系统组成. 则其信息量应为两个子系统之和. 满足以上要求的定义可以是 Shannon entropy. $H(S) = -\sum_x p_x\ln p_x$.

特别地. 若一个二态系统的状态完全不确定. 则我们有 $H(S)=\ln 2$. 此时我们称 (完全确定系统状态所需的) 信息量为 1 bit / 比特

对于处于热力学平衡态的系统. 其热力学熵正比于信息熵. $S = k_B\cdot H = -k_B\sum_s p_s^{eq}\ln p_s^{eq}$. 特别地. 对于正则系综. $H(S) = -\sum_s p_s^{eq}\frac{F-\varepsilon_s}{k_BT} = -\frac{1}{k_BT}(\langle\varepsilon\rangle^{eq}-F) = S/k_BT$ (利用了 $F=E-TS$).

两分布间的距离使用 相对熵 / KL Div 衡量. $D_{KL}(p\|q) = \sum_x p_x\ln\frac{p_x}{q_x}$. KL 散度有如下性质:

· $D_{KL}(p\|q)\geq 0$. 这由于 $D_{KL}(p\|q) = -\sum_x p_x\ln\frac{q_x}{p_x} \geq -\ln\sum_x p_x\frac{q_x}{p_x} = -\ln\sum_x q_x = 0$. 其中使用了 Jensen 不等式 · $D_{KL}(p\|q)=0$. 当且仅当 $p_x=q_x$.

使用 KL Div. 我们可以定义系统 x, y "共有"的信息. 它使用 x, y 联合分布与边缘分布乘积之间的 KL Div. 衡量.

$I(S_1;S_2) = \sum_{x,y} p_{xy} \ln \frac{p_{xy}}{p_x \cdot p_y} = \underbrace{\sum_{x,y} p_{xy} \ln p_{x|y}}_{} - \sum_x p_x \ln p_x$.

$H(S_1|S_2) = -\sum_{x,y} p_{xy} \ln p_{x|y}$ 这被称为给定S_2时得到S_1的条件熵　　在两个系统统计独立时，显然有 $H(S_1|S_2) = H(S_1)$.

可以通过代换变形，$I(S_1;S_2) = H(S_1) - H(S_1|S_2) = H(S_2) - H(S_2|S_1)$.

定义联合分布的熵 $H(S_1;S_2)$，它满足关系：$H(S_1,S_2) = H(S_1) + H(S_2|S_1) = \underbrace{H(S_1)+H(S_2)}_{\text{两个系统的信息}} - \underbrace{I(S_1;S_2)}_{\text{两个系统共有的信息}}$.

我们也可以定义条件互信息。$I(S_1;S_2|S_3) = \sum_{x,y,z} p_{xyz} \ln \frac{p_{xy|z}}{p_{x|z} \cdot p_{y|z}}$ 它衡量S_1,S_2在给定S_3的情况下共有的信息。若它为0，则我们称S_1,S_2在给定S_3的情形下条件独立。

它也有类似的性质：$I(S_1 \cup S_2;S_3) = I(S_1;S_3) + I(S_2;S_3|S_1)$.