

→ Jump rate, Manipulation and Driving.

现在, 我们考虑被这样限制的, 最简单的介观系统, 它有两个状态 (e.g. 参与反应的分子数目 / 电荷的不同状态). 且假设有一个热库耦合, 则系统处于各态的概率.

设 $P_X(t) = \frac{1}{k_B T} (K_{XX} P_X(t) - K_{XX} P_X(t+1))$. 那么, 系统的稳态性质完全由 K_{XX} 决定. 所以首先我们学习这些跃迁率. 首先, 考虑最简情形: 系统与一个热库耦合, 这个热库.

且, 假设系统时间很短, 那么现在系统回到研究态的概率, 假设得 $p_{eq} = \exp(-\frac{E_X - E_X}{k_B T})$ 或者一个平衡分布. 我们常使用精细平衡条件: $\frac{K_{XX}}{K_{XX}} = \exp(-\frac{E_X - E_X}{k_B T})$. 这样, 我们可以任意开始演化. 前一个平衡分布. 有缺点, 我们会将 K_{XX} 分解为一个跃迁率和一个微扰能差的形式: $K_{XX} = W_{XX} \cdot \exp(-\frac{E_X - E_X}{k_B T})$. $K_{XX} = W_{XX} \cdot \exp(-\frac{E_X - E_X}{k_B T})$. "jump rate" / 跃迁率.

虽然研究 STM3, 我们常常需要已知跃迁率, 这属于平衡态的模型上. 人类目前面临的问题:

- Manipulation / 操纵: $S_X = S_X(t)$, $\lambda \rightarrow \lambda(t)$. e.g. "光镊".

- Driving / 驱动: 系统与一个外部 Agent 耦合, 从而在 $S_X \rightarrow X'$ 时, Agent 立刻给出 S_X 的热, 并且这个热立刻被热库吸收.

系统在 $X' \rightarrow X$ 的时候, 热库接收的热为 $q_{X'X} = S_X(\lambda) - S_X(\lambda) + S_{X'}$. 如果我们要求平衡态的跃迁速率, 这有两种可能的解释.

• 微扰能差的要求: S_X 与 $S_X(t)$. 又 "粗率" 的解释: 认为相同能级间 "跳" 的这个过程, 与 S_X 可以给出系统建议.

的总熵变不在一个热库接收的热, 所以从 $X' \rightarrow X$ 的 $q_{X'X}$ 应为

$$\frac{K_{XX}}{K_{XX}} = \exp(-\frac{q_{X'X}}{k_B T}) = \exp(-\frac{S_X(\lambda) - S_X(\lambda) + S_{X'}}{k_B T}). \quad \begin{cases} K_{XX} = W_{XX} \cdot \exp[-\frac{S_X - S_X}{k_B T} + \frac{S_{X'}}{k_B T}] \\ K_{XX} = W_{XX} \cdot \exp[-\frac{S_X - S_X}{k_B T}] \end{cases}$$

借平衡的熵差/能量, 可以给出新的速率.

→ Work and Heat.

定义 Stochastic work 为, 对于系统做的功. Stochastic heat 为, 系统向热库放的热. 估计熵变有:

$$W(t) = \sum_{i=0}^N \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt \cdot \frac{dS_X}{dt} \cdot \frac{dS_X}{d\lambda} + \sum_{i=0}^N S_{X_i} \cdot \lambda_i. \quad q(t) = \sum_{i=0}^N q_{X_i X_{i+1}}(t) = \sum_{i=0}^N (-S_{X_{i+1}} + S_{X_i} + S_{X_{i+1}}). \quad \Rightarrow W(t) - q(t) = S_{X_{i+1}} - S_{X_0}(t).$$

所以我们有随机热力学中的热一律: 外界对系统做的总功 - 系统向热库放的热 = 系统在这段时间内的熵变.

→ Mesoscopic and Calorimetric heat.

我们估计看这个公式. 很多时候, 熵变的介观系统是快速变化的, 我们研究最简情形: 假设 manipulation 足够快, 以至于 Δt jump 的时间尺度很短.

而且 drive, 只在系统在介观跃迁过程中, 假设. 那么一个介观态 $p_{eq} = \sum_{S_X} p_{eq} = \frac{1}{\sum_{S_X} \exp(-\frac{E_X}{k_B T})}$. 所以介观态的能量应为 $E_X = -k_B T \cdot \ln(\sum_{S_X} \exp(-E_X/k_B T))$.

这个其实介观 S_X 的自由能并非熵的熵.

* 而做这个假设, 完全是因为本质上都用到了 Boltzmann 熵.

在热力学中, driven work 只是从介观态到另一个介观态, 它的定义有问题, 但 manipulated work 常常使用有看.

$$w(x) = \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \cdot \frac{d\lambda}{dt} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{x_k}}{\partial \lambda}$$

$$= \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \cdot \frac{d\lambda}{dt} \cdot \frac{\varepsilon_{x_k} \exp(-\varepsilon_{x_k}/k_B T)}{\sum_{x'} \varepsilon_{x'} \exp(-\varepsilon_{x'}/k_B T)} = \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \cdot \frac{d\lambda}{dt} \cdot \left\langle \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \lambda} \right\rangle_{x_k}^{eq}$$

$\langle \cdot \rangle_{x_k}^{eq}$ 计算微扰在 x_k 态下的微扰量的期望。

• calorimetric heat. 我们引入热了 ε_x 其实它自由能。而 $F = U - TS \Rightarrow \Delta U = \Delta F + T\Delta S$ 。这时候 "恒熵热一律" 在热力学自由能上, 这就不对了。而 w 确实对应不守恒的功。

不能办, 所以只能叫它 $w(x) - q(x) = \varepsilon_{x_0}(x) + \varepsilon_{x_n}(x) + \sum_{k=1}^n (\varepsilon_{x_k}(x) - \varepsilon_{x_{k-1}}(x))$ 而 $q_{tot}(x) = q(x) - T \sum_{k=1}^n (\varepsilon_{x_k}(x) - \varepsilon_{x_{k-1}}(x))$ 。

所以我们重新定义了随机热一律。我们一开始可以认为的原因是 ε_x 其实它这个就是自由能。而我们定义的随机热一律又有 $T\Delta S$ 这这。

举个例子: 在 ATP-ADP 耦合的不稳中, ATP 的水解为不守恒做功。

General Reservoirs.

故有我们热库不仅可以与系统交换热, 还可以交换粒子。对于不守恒且控制不同的平衡态, 有: $k_{x'x}^{res} = \exp\left(\frac{1}{k_B T} (\varepsilon_{x'}(x) - \varepsilon_{x''}(x) + S_{x'x} - \sum_i p_i(x) \cdot \Delta n_i(x))\right)$

由于 $\varepsilon_{x'}$ 和 $\varepsilon_{x''}$ 实际上是各态的能量, 所以实际上 $\varepsilon_{x'}(x) - \varepsilon_{x''}(x) + \sum_i p_i(x) \cdot \Delta n_i(x)$ 不随与各个热库而变, 所以认为不守恒和外部的热交换速率叫 γ 。(若所有热库的要求, eq. 与 x 粒子的化学势都相同。

那么多加一些热力学快, jump 的速率, 不守恒态的平衡态。不守恒热库时: $k_{x'x} = \sum_{i=1}^n k_{x'x}^{(i)}$ 。

在很多时候, 这种随机粒子的热库与之前提到的 driving 有关。设不守恒 S 与可交换粒子的热库 R_1, R_2 都位于温度 T , 但化学势分别为 μ_1, μ_2 。设这个不守恒 $x' \rightarrow x$ 时, 全同时从 R_1 向 R_2 移动。

系统的能量变化 $\Delta \varepsilon_{x'x}^{tot} = \varepsilon_x - \varepsilon_{x'} - \mu_1 + \mu_2$ 你可以认为外部的功 $S_{x'x} = \Delta F = \mu_2 - \mu_1$ 。具体例子比如前面的 ATP 水解。

我们可以把不守恒与多个热库耦合, 从而不守恒及温度。

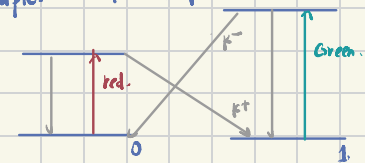
Stochastic Entropy.

不守恒控制的不确定性由 $H[S(x)] = -\sum_i p_i(x) \cdot \ln p_i(x)$ 。所以可以定义非平衡(热力学)熵 $S^{st}(x) = k_B H[S(x)]$ 。

这不同的定义 motivation 是, 我定义一个熵的数, 和所有热力学结果都符合得到后来的熵。

从而 $S^{st}(x) = \langle S^{st}(x) \rangle_t$ 。在不守恒进行的整个过程中, 总熵变 $\Delta S^{st} = S^{st}(x_f) - S^{st}(x_i)$ 。而 $S^{st}(x) = \Delta S^{st} + S^{eq}(x)$ 。热库的熵增 $S^{eq}(x) = q(x)/T$ 。

→ Example. 张用激光打钻石 NV 色心。用 680nm 绿光 / 514nm 蓝光到可以将不守恒到熵增。



在 0-set 和 1-set 内部跃迁是非平衡的, 所以我们不研究内部的跃迁, 只研究它们之间的跃迁 k^+, k^- 。

通过对激光的调制, 我们可以定义 $k^+(t) = a_0 [H(x)]$, $\lambda(t) = \gamma \cdot \sin(\frac{1}{T_m} \cdot 2\pi t)$, $k^-(t) = b_0$ 。

利用平衡态有: $\exp(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}) \cdot k^- = \exp(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}) \cdot k^+$ 从而有前项差 $\exp(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k_B T}) = \frac{k^+}{k^-} \Rightarrow \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = k_B T \cdot \ln \frac{k^+}{k^-}$ 。

这个不守恒没有外部 drive, 不守恒热库所有的熵变完全由不守恒熵变引起。从而

$$q = k_B \cdot \sum_{i=1}^n \ln \frac{k_{x'x} \cdot \lambda_{x'}(x_{i+1})}{k_{x'x} \cdot \lambda_{x'}(x_i)}$$

Average Entropy Production Rate.

下面我们讨论平均熵产生率, 它跟 jump 的过程。

从 $x' \rightarrow x$ 是熵的熵增熵, 熵增熵变 $S^{res} = \frac{q_{x'x}}{T} = k_B \cdot \ln \frac{k_{x'x}}{k_{xx}}$ 。

由随机熵的意义, 不守恒 $\Delta S = k_B \cdot \ln \frac{p_{x'}}{p_x}$ 。

稳态: $S_{tot} = k_{on} \frac{k_{off} P_x}{k_{on} P_x + k_{off} P_x}$

平衡时: 系统不与热库换热 $\Delta S_{res} = 0$

在稳态时: $\frac{dS_{sys}}{dt} = -k_B \frac{d \ln P_x}{dt} = -k_B \frac{1}{P_x} \frac{dP_x}{dt} = 0$

对所有态取均值: $\langle \frac{dS_{sys}}{dt} \rangle = \sum_x -k_B \frac{1}{P_x} \frac{dP_x}{dt} = 0$ 从中间步骤, 在设有 jump 的时侯并不为零

所以, 时刻的平均熵产生就是把这一时刻所有 jump 的熵产生加起来. 单位时间发生 jump 的次数的统计: $J_{x \rightarrow x'} = S_{tot} = \frac{1}{2} k_B \sum_{x, x'} J_{x \rightarrow x'} \ln \frac{k_{on} P_{x+1}}{k_{on} P_x(t)}$

1/2 是由于重复计算引起的. 可以看出, 其中有一项为零. 所以系统一直产生熵. 直到达到稳态平衡. $S_{tot} = S_{res} + \frac{dS_{sys}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{x, x'} J_{x \rightarrow x'} \left[\ln \frac{k_{on}(t)}{k_{on}(t)} + \ln \frac{k_{off}(t)}{k_{off}(t)} \right]$

* 不叫 "总熵产生", 系统的熵会变化. 这个熵, 因为 k 与 μ 相差引到这个熵跟系统熵平衡存在.

Network Theory of non-equilibrium steady states.

我们通常用 Kirchhoff 方程的变分问题. 例如被压, 流入的电流等于流出的电流: $\sum_x J_{xx} = 0$ 这类似于 Kirchhoff's current law

一个回路为哪个个环, 为节点序列 $\{n_1, \dots, n_L\}$. 而节点之间有连接. n_i, n_{i+1} 之间有连接. 若 x 不位于一个回路则 $J_{xx} = 0$.

定义 "core network" 为移除了上述边的网络. 零熵网络的生成树. 在树型生成树的网络中, 被移除的边称为 "弦". 弦在加回去. 则网络构成一个环的图.

这些环称为基本环 (Coi). 基本环的并集构成网络的 core net. 可以证明, 任意数在网络的环上的线性组合可以分解为基本环上弦的线性组合

下面给出证明: 若有 N 个节点 k 条边网络. 我们要证明基本环构成环空间的基. 该网络的任一生成树有 $N-1$ 条边. 在此基础上, 每加一条边就为一个环, 所以环的数目 $V = k - N + 1$.

首先定义 k -dim 的线性空间 C_{cyc} . k 是边的数目. 我们可以给一条边一个方向. 然后把它与一个基本环联系. 一个弦 $\vec{x} = x_k e_k$. 这样, 每个基本环 C_k 都可以与一个弦 C_k 取交集.

对于这个环, 若边方向与弦一致, 则 $C_k = 1$. 否则 $C_k = -1$. 不经过则 $C_k = 0$. 显然可以看出, 每个 C_k 对应的弦线性组合. 这是由于每个基本环上有一个不在其他环中的弦.

从证明有 $\dim C_{cyc} = k - N + 1$. 我们也可以定义 C_{cut} . 图的一个 cut 是图的节点分成不变的两部分. 由于 $N_{set} + M_{set}$ 条边, 我们就有一个 cut. 所以 $\dim C_{cut} = N - 1$.

C_{cut} 定义为从 A set 到 B set 的取 1. 反之取 -1. 其余取 0.

对于连通图, 我们有一个 "直" 的结论: $C_{cyc} = C_{cyc} \oplus C_{cut}$. 从而 $\dim C_{cyc} = N + 1$. $\dim C_{cut} = N - 1$.

为什么呢? 因为零向量 C_{cyc} 中的一个变量和 C_{cut} 中的一个变量正交的. 所以 C_{cut} 和 C_{cyc} 是两个正交空间.

则我们证明了基本环向量是图的环空间的一组基. 那么与上述类似的操作. 我们可以把一个环上的弦与弦的一个环上的弦. 从而对这个环的每边都有:

$J_{xx} = \sum_{i=1}^V S_{xx}(i) J_i$. 同样, 对 μ 的统计. 所以, 可以定义一个环上的熵产生: $A_n = k_B \ln \left(\sum_{j=1}^V \frac{J_j(x)}{k_{on} k_{off}} \right)$. $x_{n+1} = x_1$. 从而有 $S_{tot} = \frac{1}{2} \sum A_n$.

(具体的熵产生: 熵产生可以被分解到每条边上. 我们有 $S_{xx} = \sum_{i=1}^V S_{xx}(i) J_i$. 而熵产生对所有边求和. $S_{tot} = \sum_{all edges} \sum_{i=1}^V S_{xx}(i) J_i$.

这两个和可以抵消. 因为若 x 并不出现在第 V 个基本环中, $S_{xx}(i)$ 被置 0. 这也就是基本环内熵产生和.

Example: Stochastic chemical reactions.

Law of mass action.

在随机化学反应过程中. 马氏链状态由向量 (n_A, n_B, n_C, \dots) 表示. 简单起见, 我们只考虑基元反应. 根据质量作用定律. 反应速率与反应物浓度成正比.

一般而言，有两种典型反应。

- One body reaction. $A \rightarrow \phi$. $k_{A-1}, n_A = k \cdot n_A$
- Binary reaction. $A+B \rightarrow AB$. $k(n_{A-1}, n_{B-1}, n_{AB+1}), (n_A, n_B, n_{AB+1}) \neq k n_A n_B$.

作为例子，我们展示一个简单反应。 $A \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} B$. 主方程: $\frac{dP(n_A, n_B)}{dt} = k^+(n_A+1) \cdot P_{n_A+1, n_B}(t) + k^-(n_B+1) \cdot P_{n_A, n_B+1}(t) - (k^+ n_A + k^- n_B) \cdot P_{n_A, n_B}(t)$.

在稳态与平衡态方程的时候，有 $n_A + n_B = N$. 从而不需要用 n_B 表示。 $k_{A \rightarrow B} = k^+ n_A \delta_{n_A, n_A+1} + k^-(N-n_A) \delta_{n_A, n_A+1}$. (这是显然的， n_B 是 n_A 从 n_A+1 / n_A-1 转移来的).

将主方程写作同乘 m . (注意: n_B 是主方程中的一个守恒量，并非独立，因此它不直接参与求导).

$$\begin{aligned} \frac{d(n_A \cdot P_{n_A})}{dt} &= k^+(n_A+1) \cdot n_A \cdot P_{n_A+1} - k^-(N-n_A+1) \cdot P_{n_A+1} - k^+ n_A^2 \cdot P_{n_A} - k^-(N-n_A) \cdot n_A \cdot P_{n_A} \end{aligned}$$

再求导一个 $\sum_{n_A=0}^N$

$$\begin{aligned} &\sum_{n_A=0}^N (n_A+1) \cdot n_A \cdot P_{n_A+1} - \sum_{n_A=1}^N n_A (N-n_A+1) \cdot P_{n_A+1} \\ &= \sum_{n_A=1}^N (n_A) \cdot (n_A-1) \cdot P_{n_A} = \sum_{n_A=1}^N (n_A+1) (N-n_A) \cdot P_{n_A} \end{aligned}$$

比期望值的一级微分。 比期望值的一级微分。

$$\Rightarrow \frac{d\langle n_A \rangle}{dt} = -k^+ \langle n_A (n_A+1) \rangle + k^- \langle (N-n_A) (n_A+1) \rangle - k^+ \langle n_A^2 \rangle - k^- \langle (N-n_A) n_A \rangle$$

$$= -k^+ \langle n_A \rangle + k^- \langle N-n_A \rangle$$

你可以将每个分子看作一个粒子，并视 A, B 两种构型间能量差为 ω . 从而 $\frac{E_B}{k_B T} = \exp(-\omega/k_B T) \Rightarrow k^+/k^- = \exp(-\omega/k_B T)$.

此时 $(n_A), (n_A+1)$ 的态熵的“差速” $\frac{k_{A \rightarrow B} \cdot n_A}{k_{B \rightarrow A} \cdot (n_A+1)} = \frac{k^+ n_A}{k^- (N-n_A+1)} \propto \exp(-\omega_{AB}/k_B T)$. $\omega_{AB} = E_{n_A+1} - E_{n_A}$ 是增加一个 A 构型的自由能。

$$E_{n_A} = (N-n_A) \epsilon + k_B T (n_A \ln n_A + (N-n_A) \ln(N-n_A)).$$

$$-E = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \left[n_A \ln n_A + (N-n_A) \ln(N-n_A) \right] = \ln n_A + \ln(N-n_A) = \ln \frac{n_A}{N-n_A}$$

从而容易得出这一结论。

Linear Response Theory.

考虑一个原本处于平衡的体系，现在对其做很弱的 manipulation. 将系统离平衡位置，我们考虑计算可观测量的一个响应。这个操作叫做线性响应理论。

设我们有 r 个可测量，因此我们可以有 r 种与这 r 个可测量相联系的扰动项。我们假设扰动项为: $\epsilon_x(t) = \epsilon_x^{(0)} + \sum_i \lambda_i x_i(t)$. (对 x 的影响是线性的并且与 x 上的测量 x_i 成正比).

我们假设 $\langle x_p \rangle_{\lambda, t} = \sum_i x_{p,i} \cdot p_{i, t}(x)$. 不失一般性地，取 $\langle x_{\omega} \rangle_0 = 0$. 定义 t 时刻的第 k 种 control 对 t 时刻的第 j 个可观测量的影响强度为: $k_{p,j}(t, t')$. 从而:

$$\langle x_p \rangle_{\lambda, t} = \int_{-\infty}^t dt' \sum_i k_{p,i}(t, t') \lambda_i(t') + \text{high-order terms.}$$

这依赖于微扰强度，它有时性反。

• 因果性: 在 $t < t'$ 时 $k(t, t') = 0$. • 平衡不变性: 我们假设 k 为 jump rate 由平衡得出，并不随时间变化。从而 $k_{p,i}(t, t') = k_{p,i}(t'-t)$.

我们以一张同样的图来作估计。 $\lambda(t) = \lambda^{(0)} \otimes (-t) \exp(-\epsilon t)$ ϵ 为 λ 的宽度。 因此 $k_{p,i}$ 可以视为不随时间变化的稳态响应函数。

$$p_{i,0}(t, t) = p_{i,0}(t) = \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (F(t) - E_x^{(0)} + \sum_i \lambda_i^{(0)} x_{i,0}(t)) \right]$$

$$F(\lambda) = 0 - TS \quad \text{manipulation 矩阵设计}$$

$$= \sum_i p_x \cdot \underline{s}_x = T \cdot k_B \sum_i p_x \cdot \ln p_x$$

对于处于任何态的粒子，我们
都假设是自由的，所以这些 \$p_x\$ 可以并排
写在一起，而且它并非随着 \$\lambda\$ 变化 (它是不变的)。

$$= \sum_i p_x \left(\underline{s}_x(0) - \sum_i \lambda_i \cdot x_{i,x} \right)$$

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda_i} = - \sum_i p_x \cdot x_{i,x} = - \langle x_i \rangle$$

由于 \$\lambda_i\$ 都归一化，所以将 \$x_{i,x} = 0\$ 处 Taylor 展开：
 $p_x(0, \lambda_i) \approx p_x^eq(0) \cdot \left(1 + \frac{1}{k_B T} \sum_i \lambda_i(0) \cdot x_{i,x} \right)$

在 \$t=0\$ 时，manipulation 消失，系统处于平衡态。平衡态 \$\rightarrow p_x(0)\$ 不再变化，我们假设其变化。在 \$t=0\$ 时，施加扰动后的状态为 \$p_x^eq(0) \cdot \sum_i x_{i,x} + \lambda_i(0)\$。

所以，用格林函数求变化：
 $p_x(t) = p_x^eq(0) + \frac{1}{k_B T} \sum_i \lambda_i(0) \cdot x_{i,x} \cdot p_x^eq(0)$ 求平均值

$$\langle x_p(t) \rangle_\lambda = \frac{1}{k_B T} \sum_{x,x'} x_{p,x} \cdot G_{xx}(t) \cdot \sum_i \lambda_i(0) \cdot x_{i,x'} \cdot p_x^eq(0)$$

$$= \frac{1}{k_B T} \sum_i \sum_x \sum_{x'} x_{p,x} \cdot x_{i,x'} \cdot G_{xx}(t) \cdot p_x^eq(0) \cdot \lambda_i(0)$$

$$= \frac{1}{k_B T} \sum_i \sum_x \sum_{x'} x_{p,x} \cdot x_{i,x'} \cdot G_{xx}(t)$$

注意到：

$$\langle x_p(t) \cdot x_i(0) \rangle = \sum_{x,x'} x_{p,x} \cdot p(x_i = x | x_i = 0) \cdot x_{i,x'} \cdot p_i(0)$$

$$= \sum_{x,x'} x_{p,x} \cdot G_{xx}(t) \cdot x_{i,x'} \cdot p_i(0)$$

则可得：
 $p_x(t) = p_x^eq(0) + \frac{1}{k_B T} \sum_i \langle x_p(t) \cdot x_i(0) \rangle_0 \cdot \lambda_i(0)$ 这样与响应函数的定义式：

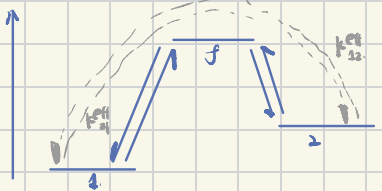
$$\int_{-\infty}^0 dt' \cdot k_{p,i}(t-t') = \frac{1}{k_B T} \langle x_p(t) \cdot x_i(0) \rangle_0 = \frac{1}{k_B T} C_{p,i}(t)$$

\$C_{p,i}(t)\$ 为格林函数。另外一侧：
 $\int_{-\infty}^0 dt' \cdot k_{p,i}(t-t') = \int_{-\infty}^0 dt' \cdot k_{p,i}(t')$

而响应函数有：
 $k_{p,i}(t) = - \frac{\partial H}{\partial t} \cdot \frac{d}{dt} \langle x_p(t) \cdot x_i(0) \rangle_0 = - \frac{\partial H}{\partial t} \cdot \frac{d}{dt} C_{p,i}(t)$ 这样的关系反映初态涨落和终态的关系：将响应函数(格林函数)与外界扰动函数放在一起。

More on Coarse Graining

我们之前已经提到，介观慢变量与将微观快变量粗化得到的。这样的粗化有两种：
 第一种：一个粗化。



$$\frac{d}{dt} P_1 = k_{11} P_1 + k_{21} P_2 - (k_{12} + k_{21}) P_1$$

$$\frac{d}{dt} P_2 = k_{12} P_1 - k_{21} P_2$$

我们通常直接讨论这个系统平衡。

Course Graining procedure 将快变量“聚集”，共同慢变量。
 Decimation procedure 删除被快变量描述的是。

使用 Decimation 的一种技巧：adiabatic elimination。认为快变量与慢变量耦合时间尺度远小于慢变量。
 从而 \$\frac{dP_i}{dt} = 0 \Rightarrow P_i = \frac{k_{21} P_1 + k_{12} P_2}{k_{12} + k_{21}}\$ 这上面 \$P_1, P_2\$，所以把它代入 \$dP/dt\$。
 从而得到这个 \$\begin{cases} \frac{d}{dt} P_1 = k_{12} P_2 - k_{21} P_1 \\ \frac{d}{dt} P_2 = k_{21} P_1 - k_{12} P_2 \end{cases}\$ 形式上 \$\begin{cases} k_{12} = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} \exp(-\frac{k_{21}}{k_{12} + k_{21}}) \\ k_{21} = \frac{k_{21}}{k_{12} + k_{21}} \exp(\frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}}) \end{cases}\$ 这可以看成 Arrhenius Law。

之前说过，若使用最简的线性粗化，令粗化后的粗化函数为 y_a 包含了一维粗化 $z_a = -k_B T \ln \left(\sum_{\alpha} z_{\alpha} \exp(-\frac{z_{\alpha}}{k_B T}) \right) = -k_B T \ln \left(\sum_{\alpha} \exp(-\frac{z_{\alpha}}{k_B T}) \right)$ 。
 所以若要每一维 $z_a = -k_B T \ln(z_a)$ 这个式子成立，那么每一维都要有自由能。
 现在考虑不同粗化尺度上的功。

$$W(\lambda) = \sum_{k=0}^N \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial \mathcal{H}_F}{\partial \lambda}$$

$$W(\lambda) = \sum_{k=0}^{N'} \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial \mathcal{H}_F}{\partial \lambda} = \sum_{k=0}^{N'} \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \frac{d\lambda}{dt} \frac{\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \left(\frac{\partial z_{\alpha}}{\partial \lambda} \right) \exp(-\frac{z_{\alpha}}{k_B T})}{\sum_{\alpha} \exp(-\frac{z_{\alpha}}{k_B T})} = \sum_{k=0}^{N'} \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \frac{d\lambda}{dt} \left(\frac{\partial z_{eq}}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=eq}$$

对称情形，我们有所谓的，假设一个系统面电荷分布 q ，若这个系统面电荷分布（没有粗化），则这些面电荷分布并不均匀（有电荷分布才会有平均电荷分布）。
 但若在 y 的大尺度上均匀分布，这导致粗化后的电荷分布这些粗化带来的电荷分布。还有一种情形：在 y 的大尺度上，电荷分布被电荷分布均匀，而 x 的大尺度上有一电荷分布。
 这是 z_{eq} 的大尺度： $S^{(1)} = \frac{1}{2} k_B \sum_{\alpha} J_{\alpha}^{(1)} \ln \frac{k_B J_{\alpha}^{(1)} P_{\alpha}^{(1)}}{k_B J_{\alpha}^{(1)} P_{\alpha}^{(1)}}$ ， $J_{\alpha}^{(1)} = k_B J_{\alpha}^{(1)} P_{\alpha}^{(1)} - k_B J_{\alpha}^{(1)} P_{\alpha}^{(1)}$ 。
 我们可以用这个有效粗化 $J_{\alpha}^{(1)} = J_{\alpha}^{(1)}$ 和总 jump rate $k_{\alpha} = J_{\alpha}^{(1)} k_{\alpha}$ 则有 $S^{(1)} = \frac{1}{2} k_B \sum_{\alpha} J_{\alpha}^{(1)} \ln \frac{k_B J_{\alpha}^{(1)} P_{\alpha}^{(1)}}{k_B J_{\alpha}^{(1)} P_{\alpha}^{(1)}}$ 。这个粗化尺度上粗化的 $J_{\alpha}^{(1)}$ 大尺度粗化的有效性的。
 若粗化在 y 的大尺度上粗化的有效性的产生是在大尺度粗化的有效性的产生。

Continuous Systems

之前我们研究粗化至粗化粗化的粗化 $\frac{dx}{dt} = \mu_p \left[-\frac{\partial}{\partial x} \cdot \epsilon(x, \lambda) + f(x, \lambda) \right] + \sqrt{2\sigma} \xi(t)$ ， μ_p 称为 $D = k_B T \mu_p$ ， μ_p 称为 $D = k_B T \mu_p$ ， μ_p 称为 $D = k_B T \mu_p$ 。
 若粗化后的粗化 $\lambda = \text{Constant}$ ， $f(x, \lambda) = 0$ ， μ_p 称为 $D = k_B T \mu_p$ ， μ_p 称为 $D = k_B T \mu_p$ 。
 若 $f(x, \lambda)$ 非常小运动的时候， μ_p 称为 $D = k_B T \mu_p$ ， μ_p 称为 $D = k_B T \mu_p$ 。
 对于一个粗化系统，经过时间 t ，它的粗化系统为： $dx = \frac{\partial \epsilon(x, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial \epsilon(x, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} dt$ ， $dx = \frac{\partial \epsilon(x, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} dt + \frac{\partial \epsilon(x, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} dt$ 。
 利用粗化系统方程，可以给出粗化系统 $dq = dx - dx = \left[-\frac{\partial \epsilon(x, \lambda)}{\partial \lambda} + f(x, \lambda) \right] d\lambda = f(x, \lambda) d\lambda$ 。
 若粗化系统的粗化系统，同样粗化系统的粗化系统， $S^{(1)} = -k_B \ln p(x, t)$ ， $S^{(1)} = -k_B \ln p(x, t)$ 。

$$\frac{d}{dt} S^{(1)}(x, t) = -k_B \frac{d}{dt} \ln p(x, t)$$

$$= -k_B \left[\frac{1}{p(x, t)} \frac{\partial}{\partial x} p(x, t) \frac{dx}{dt} + \frac{1}{p(x, t)} \frac{\partial}{\partial t} p(x, t) \right]$$

$$= k_B \left[\frac{J(x, t)}{D p(x, t)} \cdot \frac{dx}{dt} - \frac{f(x, t)}{k_B T} \cdot \frac{dx}{dt} - \frac{1}{p(x, t)} \frac{\partial}{\partial t} p(x, t) \right]$$

$$\text{利用 } \langle dx^2 \rangle = k_B \left\langle \frac{J(x, t)}{D p(x, t)} \cdot dx \right\rangle \quad \text{利用 } \langle dx \rangle = \mu_p \cdot f(x, t) + \sqrt{2\sigma} \xi(t)$$

$$= k_B \left\langle \frac{J(x, t) \mu_p \cdot f(x, t)}{D p(x, t)} dt + \frac{1}{p(x, t)} \frac{\partial}{\partial t} p(x, t) \right\rangle \quad \text{利用 } \langle dx \rangle dt \rightarrow \langle dx \rangle dt + \frac{1}{2} \langle dx^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t)$$

$$= \hbar \left\langle \frac{\psi(x,t) \cdot p^2 \psi(x,t)}{p \psi(x,t)} + \sqrt{\frac{2}{p}} \frac{\psi(x,t)}{p \psi(x,t)} \cdot d\omega + \frac{1}{p(x,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \psi(x,t) dx - \frac{\psi}{p^2} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} dx \right\rangle$$

$$\text{其中 } \left\langle \frac{1}{p(x,t)} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x,t) \right\rangle = \int \frac{1}{p(x,t)} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x,t) dx = \psi(+\infty) - \psi(-\infty) = 0$$

而且后项产生量子力学对称的积分为0, 所以, 我们把它改为了. 第2项有:

$$\langle \hat{S}(x) \rangle = \hbar \left\langle \frac{\psi(x,t) \cdot p \cdot \psi(x,t)}{p \psi(x,t)} - \frac{\psi(x,t)}{p \psi(x,t)} \frac{\partial p(x,t)}{\partial x} \right\rangle = \hbar \left\langle \frac{\psi(x,t)}{p \psi(x,t)} \right\rangle$$

x 和我们常用的坐标的差别. 在机器学习中, 我们一般取 $y = \psi_p = p_p \psi_p - D \cdot \frac{\partial \log \psi}{\partial x}$. 所以 $\langle \hat{S}(x) \rangle = \hbar \left\langle \frac{1}{\psi} \cdot \psi^2(x,t) \cdot p(x,t) \right\rangle$ 注: Schrodinger 方程目标为 $\left\langle \frac{1}{\psi} \cdot \psi^2(x,t) \cdot p(x,t) \right\rangle$