Day 4. Fluctuation Relations

Irreversibility & Entropy Production

非平衡过程会逐渐趋向平衡，这个过程是不可逆的。而熵则是这一不可逆性的度量。考虑一个受 manipulation 和 driving 的，满足 Generalized D.B. 的系统。即：

$$\frac{k_{xx'}}{k_{x'x}} = \exp\left(\frac{q_{xx'}}{k_BT}\right) = \exp\left(\frac{\varepsilon_{x'}(\lambda)-\varepsilon_x(\lambda)+\delta_{xx'}}{k_BT}\right)$$

我们从 t_0 开始用 $\lambda(t)$ 进行控制，使系统从 t_0 时刻的初始态转移到 t_f 时刻的末态。$\lambda(t)$ 被称为 forward protocol。

你可以将以上过程完全反过来 (backward protocol)。我们现在要考虑：在 backward protocol 中，我们能以多大概率复现 forward protocol 的轨迹？

若在 forward 中本来以高概率出现的路径，在 backward 中却以低概率出现，这就说明了系统的不可逆性。

考虑使用 forward protocol「λ」的一条 forward traj. $\vec{x}$。它的概率 $P_{\vec{x}}(\vec{\lambda}) = P_{\vec{x}|x_0}(\vec{\lambda})\cdot P_{x_0}(t_0)$

定义时间反演 $\tilde{t} = t_f-(t-t_0)$。定义反转轨迹 $\tilde{x}(t)=x(\tilde{t})$，控制量 $\tilde{\lambda}(t)=\lambda(\tilde{t})$。从而对于反向轨迹 $\tilde{P}_{\tilde{x}}(\tilde{\lambda}) = P_{\tilde{x}|x_f}(\tilde{\lambda})\cdot P_{x_f}(t_f)$.

! 我们并不需要把系统真的倒过来，然后用 $\tilde{\lambda}(t)$ 去做控制，我们只需直接考虑一条路径正着走和反着走的概率也就足够了。

$$P_{\vec{x}|x_0}(\vec{\lambda}) = \exp\left(-\int_{t_0}^{t_1} k_{x_0}^{out}(t)\,dt\right) k_{x_1x_0}(t_1)\cdot \exp\left(-\int_{t_1}^{t_2} k_{x_1}^{out}(t)\,dt\right) k_{x_2x_1}(t_2)\cdots k_{x_fx_{n-1}}(t_n)\cdot\exp\left(-\int_{t_n}^{t_f} k_{x_f}^{out}(t)\,dt\right)$$

$$P_{\tilde{\vec{x}}|x_0}(\tilde{\vec{\lambda}}) = \exp\left(-\int_{t_n}^{t_f} k_{x_f}^{out}(t)\,dt\right)\cdot k_{x_{n-1}x_f}(t_n)\cdot \exp\left(-\int_{t_{n-1}}^{t_n} k_{x_{n-1}}^{out}(t)\,dt\right) k_{x_{n-2}x_{n-1}}(t_{n-1})\cdots k_{x_0x_1}(t_1)\cdot\exp\left(-\int_{t_0}^{t_1} k_{x_0}^{out}(t)\,dt\right)$$

上下两式里面含有大量的重复项，因此考察它们的比值。

$$\frac{P_{\vec{x}|x_0}(\vec{\lambda})}{P_{\tilde{x}|x_0}(\tilde{\lambda})} = \prod_{i=1}^{n}\frac{k_{x_ix_{i-1}}}{k_{x_{i-1}x_i}} \overset{\text{精细平衡条件}}{=\!=} \exp\left[\frac{1}{k_BT}\sum_{k=1}^{n-1}\left(\varepsilon_{x_{k+1}}-\varepsilon_{x_k}+\delta_{x_kx_{k+1}}\right)\right] = \exp\left(\frac{q(x)}{k_BT}\right)$$

分子 → 从前向后转移的概率速率；分母 → 从后向前转移。

另外一边 $\frac{P_{x_0}(t_0)}{P_{x_f}(t_f)} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{k_B}S^{sys}_{x_0}(t_0)\right)}{\exp\left(-\frac{1}{k_B}S^{sys}_{x_f}(t_f)\right)}$.

从而

$$\frac{P_{\vec{x}}(\lambda)}{\tilde{P}_{\tilde{x}}(\tilde{\lambda})} = \frac{P_{x_0}(t_0)\cdot P_{\vec{x}|x_0}(\lambda)}{P_{x_f}(t_f)\cdot \tilde{P}_{\tilde{x}|x_f}(\tilde{\lambda})} = \exp\left(\frac{S^{sys}_{x_f}(t_f)-S^{sys}_{x_0}(t_0)}{k_B}+\frac{q(x)}{k_BT}\right) = \exp\left(\frac{S_{tot}}{k_B}\right)$$

从而，系统在某条路径上的熵产生与这条路径正逆概率比有关（路径空间概率）。$S^{tot}(\vec{x}) = k_B\ln\left(\frac{P_{\vec{x}}(\vec{\lambda})}{\tilde{P}_{\tilde{x}}(\tilde{\lambda})}\right)$，

特别地，若系统已处于精细平衡态，且没有 manipulation/driving，则有 $P_{\vec{x}} = \tilde{P}_{\tilde{x}}$。此时，也就是说此时是没有熵产生的。

Integral fluctuation Relation

刚才我们将单轨迹上的正/反向概率之比与该路径上的熵产生联系起来。现在我们考虑从初始分布 $p_0(x_0)$ 出发的一系列轨迹。我们定义两个算符用于对定义在轨迹空间上的物理量在轨迹空间的概率测度求平均。$\langle\ \rangle_F = \int D\vec{x}\, P_{\vec{x}}(\vec{\lambda})$. $\langle\ \rangle_B = \int D\tilde{x}\, \tilde{P}_{\tilde{x}}(\tilde{\lambda})$.

计算 $\left\langle \exp\left(-\frac{1}{k_B}S^{tot}(\vec{x})\right)\right\rangle_F = \int D\vec{x}\cdot P_{\vec{x}}(\lambda)\cdot\frac{\tilde{P}_{\tilde{x}}(\tilde{\lambda})}{P_{\vec{x}}(\lambda)} = \int D\vec{x}\cdot \tilde{P}_{\tilde{x}}(\tilde{\lambda})$.

这里考虑一下正向的路径积分和反向路径积分之间的关系，它们的作用都是遍历出所有可行的路径，并且这些路径都是由 $(t_0, t_1, \cdots)$ 这些控制点控制。所以 $\int D\vec{x}$ 和 $\int D\tilde{x}$ 没有任何区别。

从而 $\int D\tilde{x}\, \tilde{P}_{\tilde{x}}(\tilde{\lambda}) = \int D\tilde{x}\, \tilde{P}_{\tilde{x}}(\tilde{\lambda}) = 1$. 利用 Jensen 不等式，立即可以得出 $\langle S^{tot}(\vec{x})\rangle_F \geq 0$. 这就被称为随机热力学第二定律。

Example: Dragged Particle on a Ring

→ 注：这样写的时候，我们已默认 k^+, k^- 符合精细平衡条件。

我们考虑一个粒子在一个环上运动，有一个恒定的 driving 拉着粒子顺时针行进。jump rate 为：$k^+ = k_{x+1,x} = \omega\cdot\exp(\delta/k_BT)$. $k^- = k_{x-1,x} = \omega$. 我们要研究刚才提到的 $\left\langle\exp\left(-\frac{S^{tot}(x)}{k_B}\right)\right\rangle = 1$.

考虑一段时间 $[t_0, t_f]$. 设这段时间内发生了 n^+ 次 CCW jump, n^- 次 CW jump. 由于所有态都等同. 所以正向逆向的跳跃都是以 poisson dist 生成的. let $T = t_f - t_0$.

$$\begin{cases} P_{n^+} = \frac{1}{n^+!}\left[w\cdot \exp\left(\frac{\delta}{k_BT}\right)\cdot T\right]^{n^+} \exp\left(-w\cdot\exp(\delta/k_BT)\cdot T\right) \\ P_{n^-} = \frac{1}{n^-!}\left[wT\right]^{n^-}\exp(-wT). \end{cases}$$

由于定义 $\delta_{x+1,x} = -\delta_{x,x+1}$. 所以顺时针走的时候外部 Agent 做负功. Agent 做的功为 $W=(n^+-n^-)\cdot\delta$. 由于所有态都有相同的能量. 所以外部对系统做的功都转化成热释放出去.

所以系统没有熵变. 总熵变来源于热库. 从而 $S^{tot} = \frac{W}{T} = \frac{\delta}{T}(n^+-n^-)$. 从而直接计算积分涨落定理的期望

$$\left\langle \exp\left(-\frac{S^{tot}}{k_B}\right)\right\rangle = \sum_{n^+,n^-=0}^{\infty} P_{n^+}\cdot P_{n^-}\cdot \exp\left(\frac{1}{k_BT}\cdot -\delta(n^+-n^-)\right)$$
$$= \left(\sum_{n^+=0}^{\infty} P_{n^+}\cdot\exp\left(\frac{1}{k_BT}\cdot -\delta n^+\right)\right)\left(\sum_{n^-=0}^{\infty} P_{n^-}\cdot\exp(+\delta n^-)\right) = 1.$$

→ Linear Response Theory, Revisited.

我们希望探索线性响应论和时间反演之间的关系. 考虑系统处于精细平衡. 以至于任一轨迹在轨迹空间中的概率与其时反轨迹概率相同. 从而对相关函数有:

$$C_{\alpha\beta}(t) = \int Dx\cdot P_x\cdot x_\alpha(x(t))\cdot x_\beta(x(0)) = \int Dx\cdot P_x\cdot x_\alpha(x(0))\, x_\beta(x(-t)) = \int D\tilde{x}\cdot P_{\tilde{x}}\, x_\alpha(\tilde{x}(0))\, x_\beta(\tilde{x}(t)) = \int D\tilde{x}\, P_{\tilde{x}}\, x_\alpha(\tilde{x}(0))\, x_\beta(\tilde{x}(t)) = C_{\beta\alpha}(t).$$

(时间平移不变性). (精细平衡导致的时反不变性). ($D\tilde{x}$ 与 Dx 积分都是对所有轨迹, 其实等价).

所以, 对于有时移不变性的处于精细平衡之系统, 其相关函数对称. i.e. $C_{\alpha\beta}(t) = C_{\beta\alpha}(t)$.

考虑一下, 之前我们所讨论的 manipulation $\left(\lambda(t)=\lambda(0)\cdot\theta(-t)\cdot\exp(\varepsilon t)\right)$ 下. 我们导出了 $\int_{-\infty}^{0} dt'\, k_{\beta\alpha}(t-t') = \frac{1}{k_BT} C_{\beta\alpha}(t)$,

* 我们假定 $\varepsilon\to 0$. 从而系统变化非常慢. 以至于时刻处于精细平衡态

所以 我们就有 $\int_{-\infty}^{t_0} dt'\, k_{\beta\alpha}(t-t') = \int_{-\infty}^{t_0} dt'\, k_{\alpha\beta}(t-t')$. 两侧对 t 取导数. 可以得到 k 的对称性. $k_{\alpha\beta}(t) = k_{\beta\alpha}(t)$.

考虑系统受小的扰动从而 $C_{\alpha\beta}$ 稍微偏离平衡时的值. 此时 $C_{\alpha\beta}$ 的导数. 是 $\dot{C}_{\alpha\beta}(t) = -\sum_\gamma M_{\alpha\gamma}\cdot C_{\gamma\beta}(t)$. 由于以上系统必须有平稳态解, 所以 M 必须是正定阵.

从而相关系数对时间的导数阵. $L_{\alpha\beta} = \sum_\gamma M_{\alpha\gamma} C_{\gamma\beta}(0) = L_{\beta\alpha}$. 它也是对称的. 这个东西被称为 Onsager Reciprocity Relations.

我们定义将第 α 个可观测量 x_α 拉回平衡态的"热力学力" $\gamma_\alpha = \partial S/\partial x_\alpha$. $S(x) = S(x_1, x_2, \dots)$. 假定热力学量被拉回平衡态的速率与 γ 是线性的, 即: $\frac{dx_\alpha}{dt} = k_B \sum_\beta L_{\alpha\beta}\gamma_\beta$.

我们必须说明这里的 $L_{\alpha\beta}$ 与前面 $C_{\alpha\beta}$ 导数中的 $L_{\alpha\beta}$ 是一个东西. 由于系统是近平衡的. 所以我们直接在平衡态上取期望, $\frac{dC_{\alpha\gamma}}{dt}\Big|_{t=0} = \sum_\beta L_{\alpha\beta}\langle x_\gamma \gamma_\beta\rangle^{eq}$.

而 x_γ 的涨落服从 Boltzmann Einstein 关系: $p^{eq}(E,\lambda) = \exp\left(-\frac{E - TS(E,\lambda) - F}{k_BT}\right)$. 所以回代得到:

$$\langle x_\gamma \gamma_\beta\rangle^{eq} = \mathcal{N}\int dx\, x_\gamma\, \frac{\partial S}{\partial x_\beta}\exp\left(\frac{S(x)}{k_B}\right) = \mathcal{N}k_B\int dx\, x_\gamma\,\frac{\partial}{\partial x_\beta}\exp\left(\frac{S(x)}{k_B}\right) = \underbrace{\mathcal{N}k_B\int dx\,\frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(x_\gamma\exp\left(\frac{S(x)}{k_B}\right)\right)}_{\text{概率分布在边界上消失 因此这一项消失}} - \mathcal{N}k_B\int dx\,\exp\left(\frac{S(x)}{k_B}\right)\frac{\partial x_\gamma}{\partial x_\beta}$$

从而 $\langle x_\gamma \gamma_\beta\rangle^{eq} = -k_B\,\delta_{\gamma\beta}$. 回代后可发现可知 两个 C 相同.

虽然在上面, 我们是在假定系统处于精细平衡时推出的. 但我们可以推广到非精细平衡情形下. 在非平衡稳态下. 系统的熵产生为 $\dot{S} = \frac{1}{T}\sum A_\alpha J_\alpha$. 两者为对应的广义力和流. 由于在精细平衡态上有 $A_\alpha=0$, $J_\alpha=0$. 在近平衡态时可以写成 $J_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta}A_\beta$. 这里的 $L_{\alpha\beta}$ 也是对称的.

→ Detailed fluctuation relation

这是我们得到的所谓积分涨落关系 $\langle \exp(-S^{tot}(\vec{x})/k_BT)\rangle = 1$。现在考虑一个更强的版本。要进行如下研究，需要熵产生在时间反演变换 $x\to\tilde{x}$ 下是奇的，$S^{tot}(\tilde{x}) = -S^{tot}(x)$。这种性质称为内卷/对合（Involution）。注意到反向路径的熵产生 $S^{tot}(\tilde{x}) = k_B \ln\left[\dfrac{P_{\tilde{x}}(\tilde{x})}{P_{\tilde{\tilde{x}}}(\tilde{\tilde{x}})}\right]$，且 $\tilde{\tilde{x}} = x$。从而对合性要求 $P_{\tilde{x}}(\lambda) = P_x(\lambda)$。这是很微妙的。$P_x$ 的初始分布为 $p_x(t_0)$，而 $P_{\tilde{x}}$ 的初始分布取的末态分布，从而 $P_{\tilde{x}}$ 的初始分布会为 $P_{\tilde{\tilde{x}}}$ 的末态分布。换言之，对合性需要根据前文的末态分布对得上初始分布才行！在对合性假设下，有：

由于我们的时间没有看了，所以先回顾一下前面发生了什么这一章的主要结论有：被一个主方程控制的系统，若各个跃迁 $k_{xx'}$ 满足精细平衡条件，则可以得到熵产生与正逆路径概率的关系：

$$S^{tot}(\vec{x}) = k_B \ln\left[\frac{P_{\vec{x}}(\vec{x})}{P_{\tilde{x}}(\tilde{x})}\right]$$

现在假定路径是“对合”的，那么对于任意自变量为熵产生的函数，有：

$$\left\langle f(S^{tot}(\vec{x}))\cdot \exp\left(-\frac{1}{k_B}S^{tot}(\vec{x})\right)\right\rangle_F = \int f(S^{tot}(\vec{x}))\exp\left(-\frac{1}{k_B}S^{tot}(\vec{x})\right) P_{\vec{x}}\, D\vec{x} = \int f(S^{tot}(\vec{x}))\, P_{\tilde{x}}\, D\tilde{x} = \langle f(S^{tot}(\tilde{x}))\rangle_B = \langle f(-S^{tot}(\vec{x}))\rangle_B$$

取 $f(S^{tot}(\vec{x})) = \delta(S^{tot}(\vec{x}) - S)$，它会将所有熵产生为 S^{tot} 的路径找出来，从而有：

$$\frac{P(S^{tot}, \vec{x})}{P(-S^{tot}; \tilde{x})} = \exp\left(\frac{1}{k_B}S^{tot}\right)$$

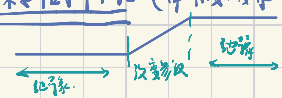
→在 forward protocol 下产生 S^{tot} 的概率
→在 backward ⋯⋯

特别地，可以考虑没有 manipulation 的非平衡稳态（若有 manipulation，则稳态的概念无从谈起），这样的系统，其概率根本不随时间变化，所以天然满足对合性。而且既然没有 mani.，且 p 也不随 t 变，所以对于这样的系统，它正向反向看起来一样，从而 $\dfrac{P(S^{tot})}{P(-S^{tot})} = \exp\left(\dfrac{1}{k_B}S^{tot}\right)$。

所以我们说，涨落关系给出了沿着各个路径上的概率分布的，前面的积分涨落关系是全局的，而精细涨落关系则是给出了 $p(S^{tot})$ 和 $p(-S^{tot})$ 的关系。

→ The Jarzynski and Crooks Relations

这两个关系是前两种精细/积分涨落的特例。它们描述那些初态末态位于平衡态（而不必要求全程都处于平衡态）。换言之，体系可以在 t_0 时处于平衡态，而在 $t_0\sim t_f$ 中被扰动，t_f 又回去，并且 t_f 时的平衡态与 t_0 可以不一致。如果 manipulation 是这样的：



那么显然对合性自然满足，此时有：

$$\begin{cases} p_x(t_0) = \exp\left(\dfrac{1}{k_BT}\left(F(t_0) - \varepsilon_x(t_0)\right)\right) \\ p_x(t_f) = \exp\left(\dfrac{1}{k_BT}\left(F(t_f) - \varepsilon_x(t_f)\right)\right) \end{cases}$$

所以这个系统的熵产生，$\Delta S^{sys} = k_B \ln\left[\dfrac{P_{x_0}(t_0)}{P_{x_f}(t_f)}\right] = \dfrac{1}{T}\left[\varepsilon_{x_f}(t_f) - \varepsilon_{x_0}(t_0) - \Delta F\right]$。$\Delta F = F(t_f) - F(t_0)$。

$\Rightarrow S^{tot} = \dfrac{Q}{T} + \Delta S^{sys} = \dfrac{W - \Delta F}{T} := \dfrac{W^{diss}}{T}$ 这里我们定义了所谓耗散功 $W - \Delta F$，它的意义是“变成热被耗散的功”。由于初态和终态的分布都是稳态分布，所以 ΔF 不依赖于路径。

利用前面的涨落关系，立刻得到：$\left\langle \exp\left(-\dfrac{1}{k_BT}W(\vec{x})\right)\right\rangle_F = \exp\left(-\dfrac{1}{k_BT}\Delta F\right)$。$\dfrac{P(W; \vec{x})}{P(-W; \tilde{x})} = \exp\left(\dfrac{1}{k_BT}(W - \Delta F)\right)$

这里 t_f 处的分布是稳态分布的条件可以被放松。考虑一个 t_0 处于平衡态但 t_f 不处于平衡态的过程，我们选取一个替代过程，它在 $[t_0, t_f]$ 与原过程完全一致，而在 $t > t_f$ 时，manipulation 保持常值 $\lambda(t) = \lambda(t_f)$，driving 消失，$\dot{S}_{x(t)}(t) = 0$，这个替代的过程在 $t_f'' \to t_f$ 终止。从而它已达平衡，对于替代过程，它服从以上的关系，而在延伸的这段时间里，我们并没有对系统做额外的功，从而 W 的分布与原过程一致。→所以以上结论其实仅要求在一段过程上，t_0 处 ΔF 应按成替代过程的“推迟的” ΔF。

利用相似的想法，可以处理反向过程，这个在反向过程结束（初态 t_0）的时候不在平衡态，从而延伸的一段“等待”可以被删除。

Instantoneous Quench

指的是一种特定的manipulation. 在t_q的时候能量会跳变. 从而外界对系统输入的功

$W=\sum_x [\varepsilon_x(t_q)-\varepsilon_x(t_0)]\cdot\exp\left(\frac{1}{k_BT}(F(t_0)-\varepsilon_x(t_0))\right)$. 在这一瞬间 系统并不向外释放热. 在后面自由弛豫的过程中才释放出热. 系统的总熵产生为: $S^{tot}=W-\Delta F$.

所以直接验证前面的涨落关系:

$$\left\langle \exp\left(-\frac{W}{k_BT}\right)\right\rangle_F = \sum_x \exp\left(\frac{1}{k_BT}\left(-(\varepsilon_x(t_f)-\varepsilon_x(t_0))\right)\right)\cdot\exp\left(\frac{1}{k_BT}(F(t_0)-\varepsilon_x(t_0))\right) = \exp\left(F(t_0)/k_BT\right)\sum_x\exp\left(-\frac{1}{k_BT}\varepsilon_x(t_f)\right) = \exp\left(-\Delta F/k_BT\right)$$

从而可证明有正熵产生. $0=\ln\left\langle\exp\left(\frac{-(W-\Delta F)}{k_BT}\right)\right\rangle \geq \frac{-(W-\Delta F)}{k_BT}$

同样也可以给出另一个涨落关系. 不妨设处于这上的路径可以产生W的功: $W=\varepsilon_x(t_f)-\varepsilon_x(t_0)$. 在正向/反向过程里, 每条路径出现的概率只与跳变前一刻系统处于的状态有关. 所以立刻有:

$$\frac{p(W;\vec{x})}{p(-W;\tilde{x})} = \frac{\exp\left(\frac{1}{k_BT}(F(t_0)-\varepsilon_x(t_0))\right)}{(\quad)} = \exp\left(\frac{W-\Delta F}{k_BT}\right)$$

Fluctuation Relations in Practice

下面谈一些实验上的东西. 考虑我们要做一些实验以估计系统在 $[t_0,t_f]$ 之间的自由能变化 $\Delta F=F(\lambda_f)-F(\lambda_0)$. 简单起见, 考虑上面讨论的两端均处于平衡的过程.

利用Jarzynski关系有:

$$\Delta F=-k_BT\ln\left\langle\exp\left(-\frac{W}{k_BT}\right)\right\rangle_F = -k_BT\ln\int dW\, p(W;\vec{x})\exp\left(-\frac{W}{k_BT}\right)$$

注意积分号下面的东西, $p(W;\vec{x})\exp\left(\frac{1}{k_BT}(\Delta F-W)\right)=p(-W;\tilde{x})$ 所以积分的主要贡献来自稀有的反向路径.

将这些路径上外界输入的功记为 $-W^*$. 则它对应的正向 W^* 功的前向路径的概率为 $p(-W^*;\tilde{x})\cdot\exp(-W^{*diss}/k_BT)$. 作为估计 $p(-W^*;\tilde{x})\sim 1$. 从而这条路径的概率大约为:

根据这个估计可以大概得出要设计多少次实验.

Adiabatic & Non-Adiabatic Entropy production. Hatano-Sasa relation.

接着, 我们给出一条轨迹上熵产生的分解. 以 $p^{st}_x(t)$ 代表t时刻的manipulation下的稳态概率. 则我们有:

绝热熵产生: $S^a(\vec{x}) = k_B\sum_{k=1}^n \ln\frac{k_{x_kx_{k-1}}\,p^{st}_{x_{k-1}}(t_k)}{k_{x_{k-1}x_k}\,p^{st}_{x_k}(t_k)}$

非绝热熵产生: $S^{na}(\vec{x}) = k_B\ln\frac{p_{x_0}(t_0)}{p_{x_f}(t_f)} + k_B\sum_{k=1}^n\ln\frac{p^{st}_{x_k}(t_k)}{p^{st}_{x_{k-1}}(t_k)}$

$$\Rightarrow S(\vec{x}) = \underbrace{k_B\ln\frac{p_{x_0}(t_0)}{p_{x_f}(t_f)}}_{\text{系统熵变}} + \underbrace{k_B\sum_{k=1}^n\ln\left(\frac{k_{x_kx_{k-1}}\,\cancel{p^{st}_{x_{k-1}}(t_k)}}{k_{x_{k-1}x_k}\,\cancel{p^{st}_{x_k}(t_k)}}\cdot\frac{\cancel{p^{st}_{x_k}(t_k)}}{\cancel{p^{st}_{x_{k-1}}(t_k)}}\right)}_{\text{q放热/T. 热库熵变}}$$

考虑最特殊的情形: 系统的 $k_{xx'}$ 均为常值, 且一直处于非平衡稳态 p^{st}. 此时 $S^a\neq0$, $S^{na}=0$. 从而 S^a 是系统用以维持自身处于稳态所产生的熵.

相应地若系统一直有时变manipulation但没有driving. 则 $S^a=\Sigma\ln 1=0$. $S^{tot}=S^{na}$.

⚠ p^{st} 是非平衡稳态分布. 而非满足细致平衡. 所以只要 $\sum_{x'}(k_{xx'}p^{st}_{x'}-k_{x'x}p^{st}_x)=0$ 即可. 这时候系统会不断产生熵所以一般来说要不断driving, 对系统做功

我们将 $q^{hk}=T\cdot S^a$ 称为"管家热", 意为系统为了将自身维持在一个非平衡稳态, 消除此态上的熵产生而向外放出的热 (注意在这个分解下, 只有 $k_B\ln\frac{p_{x_0}(t_0)}{p_{x_f}(t_f)}$ 这一项是轨迹真实熵产生, 其余都认为是热).

$q^{ex}=q-q^{hk}$ 则被称为额外热. 平均的非绝热熵产生写为: $S^{na}(t)=\langle S^{na}(t)\rangle=\Delta S^{sys}(t)+\frac{Q^{ex}(t)}{T}$

计算 $Q^{ex}(t)$. 根据一条轨迹上的额外热 $Q^{ex}(\vec{x})=k_BT\sum_{k=1}^n\ln\frac{p^{st}_{x_k}(t_k)}{p^{st}_{x_{k-1}}(t_k)}$ 可以看出每一跳产生的额外热为 $k_BT\ln\frac{p^{st}_x}{p^{st}_{x'}}$ $(x'\to x)$. 所以额外热产率要使用概率流加权计算.

$$\dot{Q}^{ex}(t) = k_BT \sum_{xx'} T_{xx'} \ln \frac{p_x^{st}(t)}{p_{x'}^{st}(t)}$$

$$= k_BT \sum_{xx'} \left(k_{xx'} p_{x'}(t) - k_{x'x} p_x(t) \right) \ln \frac{p_x^{st}(t)}{p_{x'}^{st}(t)}$$ 对应热速率可以得到关于热.

⚠ 4-68 式似有问题.

在特殊情形下,若系统在起始、终结时分别处于 $p_{x_0}^{st}(t_0)$ 和 $p_{x_f}^{st}(t_f)$,则非绝热熵产率写为:

$$s^{na}(\vec{x}) = \underbrace{\ln p_{x_0}^{st}(t_0)} - \ln p_{x_f}^{st}(t_f) + \ln p_{x_1}(t_1) - \underbrace{\ln p_{x_0}(t_1)} + \ln p_{x_2}(t_2) - \ln p_{x_1}(t_2) \cdots\cdots + \ln p_{x_f}(t_n) - \ln p_{x_{n-1}}(t_n)$$

$$= -\left[\left(\ln p_{x_0}^{st}(t_1) - \ln p_{x_0}^{st}(t_0)\right) + \left(\ln p_{x_1}(t_2) - \ln p_{x_1}(t_1)\right) + \cdots \right]$$

$$= \int_{t_0}^{t_f} dt \cdot \frac{d\lambda(t)}{dt} \cdot \left.\frac{\partial S^{st}_{x(t)}(\lambda)}{\partial \lambda}\right|_{\lambda=\lambda(t)} \quad (*)$$

其中 $S^{st}_{x(t)}(\lambda)$ 为与 $x(t)$ 这一态对应的熵,为 $S_x^{st}(t) = -k_B \ln\left[p_x^{st}(t)\right]$.

⚠ 原书中,这一段论证的推导是错的.在说明 s^{na} 可写成 (*) 式时,已使用了初、末均为稳态的条件,不可用 (*) 式说明可以放松此条件.

下面,我们说明 s^a 和 s^{na} 均满足涨落关系.为此,我们定义共轭跳跃率 $k^{+}_{xx'}(t) = k_{x'x}(t) \cdot \frac{p_{x'}^{st}(t)}{p_x^{st}(t)}$ $k^{+}_{xx'}(t)$ 可以作为另一过程的跳跃率,这个过程与原过程共享相同稳态分布,设其稳态分布为 p_x^{st+},从而 $\sum_{x'} k^{+}_{xx'}(t) \cdot p_{x'}(t) = \sum_{x'} k_{x'x}(t) \cdot p_x^{st}(t) = \sum_{x'} k_{xx'} p_{x'}^{st}(t) = \sum_{x'} k^{+}_{x'x}(t) \cdot p_x^{st}(t)$. 定义这些新跳跃率的原因是,可以用原路径和共轭路径的概率测度来给出涨落关系.

不难验证

$$\begin{cases} s^a(x) = k_B \ln \dfrac{P_x(\lambda)}{P_x^{+}(\lambda)} \Rightarrow -s^a(x) = k_B \ln \dfrac{P_x^{+}(\lambda)}{P_x(\lambda)} \quad \exp\left(-\dfrac{s^a(x)}{k_B}\right) = \dfrac{P_x^{+}(\lambda)}{P_x(\lambda)} \\ s^{na}(x) = k_B \ln \dfrac{P_x(\lambda)}{P^{+}_{\tilde{x}}(\tilde{\lambda})} \Rightarrow 同理,从这里可以推出 \left\langle \exp\left(-\dfrac{s^{na}}{k_B}\right)\right\rangle_F = 1 \end{cases}$$

$$\int \exp\left(-\frac{s^a(x)}{k_B}\right) \cdot P_x(\lambda) \cdot Dx = \underbrace{\int P_x^{+}(\lambda) \cdot Dx}_{\text{这也是对所有路径求和}} = 1 \Rightarrow \left\langle \exp\left(-s^a/k_B\right)\right\rangle_F = 1$$

结合之前给出的 $s^{na}(\vec{x})$ 表达式,立刻有:$\left\langle \exp\left[-\frac{1}{k_B}\int_{t_0}^{t_f} dt \cdot \frac{d\lambda(t)}{dt} \cdot \frac{\partial S^{st}_{x(t)}(\lambda)}{\partial \lambda}\right]\right\rangle_F = 1$ 这被称为 Hanato—Sasa 关系.

➔ System with odd-parity variables

在我们之前的讨论中,我们通常假设系统在时间反演变换下不变.然而,许多物理量(速度、动量等),是会在时间反演变换下反向的.我们称这种物理量为在时间反演变换下是偶的/奇的.

比如,精细平衡条件 $k_{xx'} p_{x'}^{st} = k_{x'x} p_x^{st}$ 若 x 为偶的,则反演后没有任何变化,而若 x 为奇的,则反演后 $x \to \tilde{x}$,$x' \to \tilde{x}'$,都要反演.

若满足 $k_{xx'} = k_{\tilde{x}\tilde{x}'}$,则有 $p_{\tilde{x}}^{st} = p_x^{st}$. 有了上面,我们用正向和反向路径概率之比对数表示了路径熵产生.在 x 有奇对称性时,应有 $\tilde{x}(t) = \tilde{x}(t)$. 表示为:

$$k_B \ln \frac{P_{\tilde{x}}(\vec{x})}{P_{\tilde{x}}(\hat{x})} = \Delta S^{sys} + k_B \sum_{j=1}^{n} \ln \frac{k_{x_j x_{j-1}}}{k_{\tilde{x}_{j-1}\tilde{x}_j}} - k_B \sum_{j=1}^{n+1} \int_{t_{j-1}}^{t_j} dt \left(k_{x_{j-1}}^{out} - k_{\tilde{x}_{j-1}}^{out} \right)$$

从而在 $k_{xx'} = k_{\tilde{x}\tilde{x}'}$ 成立时,$\left\langle \exp\left(-\frac{1}{k_B} S^{tot}\right)\right\rangle = 1$ 仍成立.

➔ Trajectory prob. for Langevin Eq.

之前,我们讨论的都是离散路径,其路径空间上概率很简单.但现在考虑被 Langevin 方程驱动的连续状态系统:$\frac{dx}{dt} = \mu_p F(x,t) + \sqrt{2D} \cdot \xi(t)$.