

## → Jump rate, Manipulation and Driven.

所以，我们说能被量子理解的，或同样的一个系统，它有高和低态 (e.g. 参与反应的分子数 / 反应物的不同构象). 且往往一个热力学过程，必须遵守守恒的原理。

若  $P_x(t) = \frac{1}{Z(t)} (\exp P_x(t) - \exp P_{x'}(t))$ . 没有，不然的话它要满足守恒定律，所以当我们写可逆过程时，必须遵守。首先，考虑最简单的例子：不涉及一个热力学过程的守恒定律，且假设时间很短，那么现在就回到前面讲过的转动，角度  $\theta = \exp(\frac{\epsilon_x}{k_B T})$  或者一个平衡分布。我们可以使用精细平衡条件  $\frac{k_{xx}}{k_{x'}} = \exp\left(\frac{\epsilon_x - \epsilon_{x'}}{k_B T}\right)$  这样，不管从任何位置开始演化，都会得到平衡态。一句话，我们会将一个分子对两种状态和一个依赖能级差的项:  $k_{xx} = w_{xx} \cdot \exp(-\frac{\epsilon_x - \epsilon_{x'}}{2k_B T})$ ,  $w_{xx} = w_{xx'} \cdot \exp(-\frac{\epsilon_x - \epsilon_{x'}}{2k_B T})$ .

但研究 STM3，我们肯定需要自己建立更高级别的模型上，从目前的两个观点：

- Manipulation / 摆误:  $\delta_x = \epsilon_x(\lambda) - \epsilon_x(0)$ , e.g. "光镊".

- Driving / 驱动: 和另一个外部 Agent 相互作用，在从  $x \rightarrow x'$  时，Agent 会输出  $\delta_{xx'}$  的热，并且产生立刻放热障壁。

所以在  $x \rightarrow x'$  的时候，热力学吸收的热量  $q_{xx'} = \epsilon_{xx'}(\lambda) - \epsilon_{xx}(0) + \delta_{xx'}$ . 所以我们需要得出新的跳转速率，这里有两种可能的解释。

• 能量差的乘积:

$$\frac{\delta_x}{\delta_{xx'}} = \frac{w_{xx'} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_x - \epsilon_{xx'}}{2k_B T}\right)}{w_{xx} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_{xx'} - \epsilon_{xx}}{2k_B T}\right)}$$

分子的热耗散  
分子的热耗散

指新的热耗散/能量差，可以给出新的速率。

→ Work and Heat.

定义 Stochastic work 为分子做的功。Stochastic heat 是系统向热源放的热。仍记  $\epsilon_x$  为:

$$w(x) = \frac{n}{k_B T} \int_{t=0}^{\infty} \int_{t'=0}^{t} dt \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d\epsilon_x}{dx} + \sum_{x'} \delta_{xx'} q_{xx'}.$$

manipulated work: 热耗散  
driven work: 外界对分子做的功  
driven work: Agent 向环境输出的功  
driven work: 分子对外界的热耗散

$$q_{xx'} = \frac{n}{k_B T} q_{xx'}(t) = \frac{n}{k_B T} (-\delta_{xx'}(t) + \delta_{xx'}(t) + \delta_{xx'}(t)). \Rightarrow w(x) - q(x) = \exp(\epsilon_x) - \exp(\epsilon_{xx'}).$$

→ Mesoscopic and calorimetric heat.

我们已经知道这两个概念，很多时候，模型是由以下途径进行区分的 (即求的). 我们说带箭头的叫热流，但没有箭头的叫工作。而且  $d\epsilon_x/dt$  在整个过程中都是相同的。那么这个参数  $p_{xx'} = \sum_{x''} p_{x''}^0 = \frac{1}{Z(t)} \exp\left(-\frac{\epsilon_x}{k_B T}\right)$ . 但带箭头的能量流动  $\dot{\epsilon}_n = -k_B T \cdot \ln\left(\frac{1}{Z(t)} \exp(-\epsilon_n/k_B T)\right)$ .

这个其实表示  $x$  的自由能而非它的内能。  
\* 但要做这个修正，是因为在下面尺度上引用了 Boltzmann 定理。

有热机功，driven work 又在不能从一个热力学过程到一个热力学，它的意义有问题；但 manipulated work 需要仔细看。

$$w(x) = \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_X}{\partial x}.$$

$$= \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\mathcal{E}_{X,0} \exp(-\frac{\mathcal{E}_X}{k_B T}) (\frac{\partial \mathcal{E}_X}{\partial x})}{\sum_{i=0}^n \mathcal{E}_{X,i} \exp(-\mathcal{E}_X / k_B T)} = \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \left( \frac{\partial \mathcal{E}_X}{\partial x} \right)_{k_B T}$$

$\leftarrow$   $\mathcal{E}_X$  表示系统在  $x$  和  $x'$  时的微扰能量。

- calorimetric heat. 我们刚刚讲了  $\mathcal{E}_X$  具有自由能, 而  $F = U - TS \Rightarrow \Delta U = \Delta F + TS$ . 这时候“热机热一律”在上面或自由能上适用了, 而  $Q = \text{heat}$  是外力对系统做的功。不能用  $Q = \mathcal{E}_X(t_f) - \mathcal{E}_X(t_0)$  的公式。 $w(x) - Q_{ext} = \mathcal{E}_{X,0} + \mathcal{E}_{X,n}(t_f) + \sum_{k=1}^n (\mathcal{E}_{X,k}(t_f) - \mathcal{E}_{X,k}(t_0))$ , 而  $Q_{ext} = Q_{ext}(t_f) - Q_{ext}(t_0)$ . 所以, 我们重新做了运动热力学。我们一开始可以导出的原因是  $\mathcal{E}_X$  其实是这个系统的自由能, 而我们定义的热力学原理又作了  $T \Delta S$  的修正。
- 举一个例子: 在 ATP - ADP 循环中, ATP 的水解为系统提供功。

### → General Reservoirs.

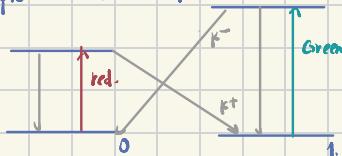
现在我们热力学不仅与环境接触, 还可以接触其他。比如, 不同的区域和不同的平衡态。有  $k_{xx'} = \exp\left(\frac{1}{k_B T} \left( \mathcal{E}_x(x) - \mathcal{E}_x(x') + \delta_{xx'} - \sum_i p_i(x) \cdot \alpha_i(x) \right)\right)$  由于  $\mathcal{E}_x, \delta_{xx'}$  都是常数, 所以实际上  $\mathcal{E}_x(x) - \mathcal{E}_x(x') + \delta_{xx'} \propto n_{xx'}$ 。不仅与两个系统的平衡有关, 可以认为系统和外界的热交换速率加快了。(若所有热力学的参数都相同, 那么参加一些库仑力会加快 jump 的速率, 不会改变它的平衡态)。若有新热源时:  $k_{xx'} = \frac{k_{xx'}}{k_{xx''}}$ 。有很多时候, 这种新的热力学的热源与环境提供的 driving 有关。设环境  $S$  与两个平衡状态的热源  $P_1, P_2$  都位于温度  $T$ , 但化学位各为  $\mu_1, \mu_2$ , 该过程不满足  $x' \rightarrow x$  时, 同时从  $P_1$  向  $P_2$  移动系统的过程变化:  $\Delta S_{xx'}^{\text{tot}} = S_x - S_{x'} - \mu_1 + \mu_2$  也可以认为因为  $\mu_1 > \mu_2$  所以  $S_{xx'} = \alpha \mu = \mu_1 - \mu_2$ , 具体见  $brown$  方面的 ATP 水解。

我们可以把热力学与多热源接触, 从而进入多热力学。

### → Stochastic Entropy.

系统在热力学的不确定性由  $H[Stot] = -\sum_i p_i \ln p_i(x)$ . 热力学以度量非平衡(热力学), 而  $S^{\text{tot}}[H] = k_B H[Stot]$ . 定义:  $\Delta S^{\text{tot}}[H] / \text{stochastic entropy}$ ,  $S^{\text{sys}}[H] = -k_B \ln p_a(x)$ . 从而  $S^{\text{sys}}[H] = \langle S^{\text{sys}}[H] \rangle_t$ . 在不知道进行的整个过程中, 热力学驱动  $\Delta S^{\text{sys}} = S^{\text{sys}}[x_f] - S^{\text{sys}}[x_0]$ .  $S^{\text{tot}}(x) = \Delta S^{\text{sys}} + S^{\text{tot}}(x)$ . 热力学的熵  $S^{\text{tot}}(x) = q(x)/T$ .

### → Example. 请用波尔兹曼打钻到NV色心。用680nm激光 / 514nm激光都可以将钻石冷却到绝对零度。



在  $0$ -set 和  $1$ -set 两点间的驱动是非平衡的。所以, 我们不得不考虑的驱动, 及研究它们之间的转换率 ( $k^+, k^-$ )。

通过对比驱动的对称性, 我们可以表达  $k^+(t) = a_0 [1 + N(t)]$ ,  $N(t) = \beta \cdot \sin\left(\frac{1}{\tau_m} \cdot 2\pi t\right)$ ,  $k^-(t) = b_0$ .

利用平衡平衡有:  $\exp\left(\frac{-\mathcal{E}_0}{k_B T}\right) \cdot k^+ = \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1}{k_B T}\right) \cdot k^-$  从而有能级差  $\exp\left(\frac{\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0}{k_B T}\right) = \frac{k^+}{k^-} \Rightarrow \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0 = k_B T \cdot \ln \frac{k^+}{k^-}$

这个过程生热有外力 drive. 从热力学的看有的放热是完全在有限时间范围内引起, 从而  $q = k_B \cdot \frac{a_0}{b_0} \cdot \ln \frac{k_B \cdot N_{avg}(\Delta t_m)}{k_B \cdot N_{avg}(\Delta t_m) + 1}$

### → Average Entropy Production Rate.

下面计算平均熵产生率, 完成 Jump 的过程。从  $x' \rightarrow x$  热力学的被限制, 热力学不变。 $s_{res} = \frac{q_{xx'}}{T} = k_B \cdot \ln \frac{k_B T}{k_B T}$

由随机熵的意义, 不锈  $\Delta S = k_B \cdot \ln \frac{p'_x}{p_x}$ .

$$\text{总熵变: } S_{\text{tot}} = k_B \ln \frac{\text{Final } P_x}{\text{Initial } P_x}$$

局部Jump部分: 不该不与热力学热 其而  $S_{\text{res}} = 0$ . 在平衡时:  $\frac{dS_{\text{sys}}}{dT} = -k_B, \frac{d\ln P_x}{dT} = -k_B - \frac{1}{P_x} \frac{dP_x}{dT}$   
 对所有局部取值:  $\left( \frac{dS_{\text{sys}}}{dT} \right)_{\text{loc}} = \frac{1}{T} - k_B - P_x - \frac{1}{P_x} \cdot \frac{dP_x}{dT} = 0$ . 从而对于 ipo, 在没有 jump 的时候是成立的  
 对于全局的平均熵产生率主要是把这一时刻所有 jump 的熵产生加起来. 单位时间发生 jump 的次数就是  $J_{xx'}$ .  $\Rightarrow \dot{S}_{\text{tot}} = \frac{1}{2} k_B \sum_{xx'} J_{xx'} \ln \frac{\text{Final } P_{x+1}}{\text{Initial } P_{x+1}}$   
 $J_{xx'}$  是对于统计认识的. 可以看出, 其中一个项为零. 所以系统一直呈平衡. 直到达到平衡的时候.  $\dot{S}_{\text{tot}} = \dot{S}_{\text{res}} + \frac{dS_{\text{sys}}}{dT} = \frac{1}{2} \sum_{xx'} J_{xx'} \left[ D_n \cdot \frac{k_B \ln(2)}{k_B \ln(2)} + \ln \frac{P_{x+1}}{P_{x+1}} \right]$   
 \* 不相同的参数解有细差别, 不同的参数不会太严重. 上面忽略, 因为  $k_B$  与  $P$  的偏差引起的修正项非常小, 略去即可.

### ④ Network Theory of non-eq. steady states.

我们用 Kirchhoff 电流定律来分析这个问题. 在任何结点, 流入的结点数等于流出的结点数:  $\sum_i J_{ix} = 0$ . 也就是说 Kirchhoff's current Law

每一个结点两个结点为节点序列  $\{n_1, \dots, n_k\}$ . 而且三个结点有连接.  $n_i, n_j$  之间有连接. 若  $n_i, n_j$  不属于同一个回路, 则  $J_{ij} = 0$ .

定义 "core network" 为移除了上述边的网络. 去掉核心网的连通性, 两部分的连通性加强. 之后增加回路数. 从而构成一个环的图.

这方面的研究为斯托克斯 (C. S.) 基本定理并延伸至网络的 core net. 可以证明, 任意处在周界的顶上的结点都可以分为处在基本网上函数的结点的组合

下面给出证明: 假设有  $k$  个节点, 且边已确定. 我们要证明基本结点或非周界的组合. 由于该图的连通性或树有从一端出. 在这个基础上, 每加一条边就多一个结点, 所以结点的数目  $N = k - N + 1$ . 首先取  $k$ -dim 的线性空间  $C_{\text{cycle}}$ .  $k$  是边的数目. 我们知道每一个方向的边与一个基或相关. 一个结点  $x_i$  有  $k$  个边. 这样, 每个基本环  $C_n$  都以  $x_i$  为基点且不重复. 和是这个环的结点数上乘以  $C_F = 1$ . 则  $C_F = 1$ . 不过则认为  $C_{k=0}$ . 距可以看作  $C_{k=0}$  对应的线性性质. 这是由前一个图上有一个不包含环中的结点.

从而立刻有  $\dim C_{\text{cycle}} = k - N + 1$ . 我们可以设  $C_{\text{cut}}$  图的一个 cut 为周界的单连通或不连通的两部分. 由于从  $M_{\text{cut}} + M_{\text{cut}}^{\perp}$  来. 我们就有一个  $C_{\text{cut}}$ . 从而  $\dim C_{\text{cut}} = N - 1$ .

$C_{\text{cut}}$  定义为从  $A$  set  $\rightarrow B$  set 的映射. 反之即  $-1$ . 其余同.

对于连通图, 我们有一个 "直积" 的结论:  $C_{\text{cycle}} = C_{\text{cycle}} \otimes C_{\text{cut}}$ . 从而  $\dim C_{\text{cycle}} = N - k + 1, \dim C_{\text{cut}} = N - 1$ .

为什么呢? 因为部分基环  $C_{\text{cycle}}$  中的一个元素和  $C_{\text{cut}}$  中的一个元素是对应的. 说明  $C_{\text{cut}}$  和  $C_{\text{cycle}}$  是向量空间的直积.

那么我们证明了基本环的连通图的一维空间. 那么这与上面类似的操作. 我们可以对一个环上的结点来完成一个环上的元素. 从而对这个环的每条边都有:

$$J_{xx'} = \sum_{i=1}^N S_{xx'}(i) \cdot T_{ii}. \quad \text{同样, 对于周界 } \frac{1}{2} \int \partial P \cdot \text{的线性函数. 例如, 可以定义一个环上的熵生产率. } A_{ii} = k_B T_{ii} \ln \left( \sum_{j=1}^N \frac{S_{jj}(i)}{k_B T_{jj}} \right). \quad x_{ii} = x_i. \quad \text{从而 } \dot{S}_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_i A_{ii} \ln.$$

(具体的微分应用: 热力学第一定律可以被分解到每条边上. 我们有  $S_{xx'} = \sum_{i=1}^N S_{xx'}(i) \cdot T_{ii}$ . 而同时所有的边和.  $\dot{S}_{\text{tot}} = \sum_{\text{all edges}} \sum_{i=1}^N S_{xx'}(i) \cdot T_{ii}$ .

这两个定理很相似, 因为若  $x_{ii}$  也不在环中,  $S_{xx'}(i)$  被置 0. 这就并不影响内环和.

### ⑤ Example: Stochastic chemical Reactions.

在随机化学的环境中. 马氏链过程由向量  $(n_A, n_B, n_C, \dots)$  表示. 简单起见, 我们只考虑基元反应. 不同质子不同的条件. 反应速率与浓度成正比

law of mass action.

一般而言，两种种速率反应。

• One body reaction.  $A \rightarrow \phi$ .  $k_{nA-1} n_A = k_{nA}$ .

• Binary reaction.  $A + B \rightarrow AB$ .  $\frac{k_{nA-1} n_A - 1}{k_{nB-1} n_B - 1} \cdot (n_A n_B n_{nA+nB}) = k_{nAB} n_B$ .

作为例题，我们做一个简单反应。 $A \xrightarrow{k^+} B$ . 主方程:  $\frac{dp(n_A n_B)}{dt} = k^+(n_A) P_{nA} P_{nB} - k^-(n_B) P_{nA} P_{nB} - (k^+ n_A + k^- n_B) \cdot P_{nA} P_{nB}$ .

在计算到平衡而不碰撞的时候，有  $n_A + n_B = N$ . 从而不碰撞可用  $n_A$  表示。 $k_{nA} n_B = k^+ n_A S_{nA-1} + k^- (N - n_A) S_{nB-1}$ . (这里显示的  $N$  是从  $n_{nA-1} / n_A$  而来的).

将这方程两侧同乘  $n_A$ . (注意:  $n_A$  其实是主方程中的一个参数，并非变量，因此它可以直接带入平衡式).

$$\frac{d(n_A \cdot P_{nA})}{dt} = k^+(n_{nA-1} \cdot n_A \cdot P_{nA}) - k^-(n_A \cdot (N - n_A) \cdot P_{nA}) - k^+ n_A^2 \cdot P_{nA} - k^- (N - n_A) n_A \cdot P_{nA}$$

$$\sum_{n_A=0}^{\infty} (n_{nA-1} \cdot n_A \cdot P_{nA}) = \sum_{n_A=1}^{\infty} n_A (n_{nA-1} \cdot P_{nA}) \Rightarrow \frac{d}{dt} (n_A) = -k^+ (n_A (n_{nA-1})) + k^- ((N - n_A) (n_{nA-1})) - k^+ (n_A) - k^- (N - n_A)$$

$$= \sum_{n_A=1}^{\infty} (n_A) (n_{nA-1}) P_{nA} = \sum_{n_A=1}^{\infty} (n_A) (n_{nA-1}) P_{nA} = -k^+ (n_A) + k^- (N - n_A)$$

如果平衡时  $n_A = 0$ , 则  $d(n_A)/dt = 0$ .

从而我们有在化学上得到的  $\frac{d(n_A)}{dt} = -k^+ (n_A) + k^- (n_A)$ .

你可以将这个方程做一个分离，并设  $A, B$  两种构型空间的能量差为  $\Delta E$ .  $\frac{d(n_A)}{dt} = \exp(-\Delta E/kT)$ .  $\Rightarrow k^+ / k^- = \exp(-\Delta E/kT)$ .

此时  $(n_A) / (n_{nA-1})$  的“净速率”  $\frac{k^+ n_A}{k^- n_{nA-1}} = \frac{k^+ n_A}{k^- (N - n_A)} \approx \exp(-\Delta E/kT)$ .  $\Delta \Sigma_M = \Sigma_{nA=1} - \Sigma_{nA=0}$  是增加一个  $A$  构型的自由能差.

$\Sigma_M = (N - n_A) \Sigma + k_B T \ln \left( \frac{n_A}{n_{nA-1}} \right) + (N - n_A) \ln(N - n_A)$ .

$$-\Sigma = \underbrace{\ln \frac{n_A}{n_{nA-1}}}_{n_A \gg 1, \text{ 在 } n_A \ll 1 \text{ 时 Taylor.}} = (1/n_{nA-1}) - \ln(1/n_{nA-1}) = \ln \frac{n_A}{n_{nA-1}}$$

从而容易看出上述结论.

## Linear Response Theory

考虑一个原本处于平衡的系统，现在对其进行微扰 manipulation. 将其拉离平衡的位置。我们将计算平衡位置的扰动率。这个操作叫线性响应理论。

该过程需要一个平衡能量。因此我们可以用  $x$  和  $p_x$  来表示平衡时相空间的梯度场。它们满足哈密顿方程:  $S_x(x) = \Sigma^{(0)} - \frac{1}{2} \langle p_x, p_x \rangle$ . (这里的哈密顿场的并且与  $x$  轴上的位置  $x_{\text{axis}}$  正比).

平衡常数和  $\langle x_p \rangle_{\text{eq}} = \langle x \rangle_{\text{eq}} \langle p_x \rangle_{\text{eq}} = \langle x \rangle_{\text{eq}} \langle p_x \rangle_{\text{eq}} = 0$ . 定义: 某时刻的第  $i$  种 control 对于某刻的第  $j$  个平衡常数的影响强度为:  $k_{p(i,t)}(t_i, t_j)$ . 从 IP:

$$\langle x_p \rangle_{\text{eq},ij} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot k_{p(i,t)}(t_i, t_j) + \text{high-order terms.}$$
 这里要取这个强度积分，它有两个性质:

• 因果性: 在  $t < t_i$  时  $k_{p(i,t)} = 0$ . • 平移不变性: 我们已经将 jump rate 由平移到远出，从而不随时间变化，从而  $k_{p(i,t)} = k_{p(i,t)}$ .

我们现在做一个简单的例子。 $\lambda(t) = \lambda^{(0)} \Theta(-t) \exp(t)$ . 看看它的值



由图知  $\lambda(t) = \lambda^{(0)} \Theta(-t)$ , 从而不随时间变化，从而不随时间变化。

$$p_x^{(0)}(x) = p_x^{(0)}(x) = \exp \left[ -\frac{1}{kT} (F(x) - \Sigma^{(0)} + \sum_a \lambda_a^{(0)} x_a) \right]$$

$$F(\vec{x}) = 0 - Ts \xrightarrow{\text{manipulation}} 0 = Ts$$

$$= -\sum_i P_x \cdot \dot{x}_i - T k_B \sum_i P_x \cdot \dot{f}_{\text{int}}^i \xrightarrow{\text{对于处于平衡的状态，我们}}$$

$$= -\sum_i P_x \left( \dot{x}_i^{(0)} - \frac{1}{k_B T} \lambda_i \cdot x_i \cdot x \right) \xrightarrow{\text{部分宏观性质，所以适量的平衡条件}} \xrightarrow{\text{吸收热量，宏观性质随温度变化（即随时间t）}} - \left( \dots \right)$$

$$\frac{\partial F(\vec{x})}{\partial x_i} = -\sum_i P_x \cdot x_i \cdot x \quad \text{--- } (\vec{x}_0) \quad \text{由于入射辐射，辐射场对 } x_i \text{ 的 } \lambda_{ii} = 0 \text{ 处 Taylor 展开: } P_x^{(0), i} \approx p_{\text{ext}}^{(0)} \cdot \left( 1 + \frac{1}{k_B T} \sum_j \lambda_{ij}^{(0)} \cdot x_{j,0} \right)$$

在  $t > 0$  处, manipulation: 辐射场为边平衡状态 平衡辐射  $= p_{\text{ext}}^{(0)}$  不再变化、辐射行为演化 在辐射上辐射平衡场的辐射力  $P_x^{(t), i}$  与  $x_{j,0} \cdot \lambda_{ij}^{(0)}$ .

所以: 辐射场辐射率演化:  $P_x(t) = P_x^{(0), i} + \frac{1}{k_B T} \sum_j G_{xx}^{(t), j} \cdot \lambda_{ij}^{(0)} \cdot x_{j,0} + P_x^{(0), i}$ . 求均值.

$$\begin{aligned} \langle x_p(t) \rangle_\lambda &= \frac{1}{k_B T} \sum_{\lambda, x} x_p \cdot x \cdot G_{xx}^{(t), \lambda} \sum_{\lambda} \lambda^{(0)} \cdot x_{\lambda,0} \cdot P_{\text{ext}}^{(0), \lambda} \\ &= \frac{1}{k_B T} \sum_{\lambda} \sum_{x_i} x_{p, i} \cdot x_{\lambda,0} \cdot G_{xx}^{(t), \lambda} \cdot P_{\text{ext}}^{(0), \lambda} \cdot \lambda^{(0)} \\ &= \frac{1}{k_B T} \sum_{x_i} x_{p, i} \cdot x_{\lambda,0} \cdot x_i \end{aligned}$$

注意:

$$\begin{aligned} \langle x_p(t), x_{\lambda,0} \rangle &= \sum_{\lambda, x} x_{p, x} \cdot P(x=x|x_{\lambda,0}) \cdot x_{\lambda,0} \cdot P(x_0) \\ &= \sum_{\lambda, x} x_{p, x} \cdot G_{xx}^{(t), \lambda} \cdot x_{\lambda,0} \cdot P(x_0). \end{aligned}$$

(D2)  $P_{\text{ext}}(t) = P_x^{(0), i} + \frac{1}{k_B T} \sum_j \langle x_p(t), x_{\lambda,0} \rangle \cdot \lambda_{ij}^{(0)}$ . 这就是响应函数的定义:

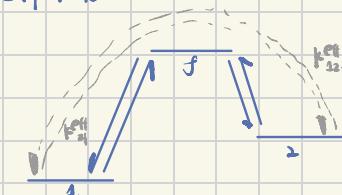
$$\int_{-\infty}^0 dt' \cdot k_{\text{beta}}(t-t') = \frac{1}{k_B T} \langle x_p(t), x_{\lambda,0} \rangle_0 = \frac{1}{k_B T} Q_{\text{beta}}(t). \quad Q_{\text{beta}}(t) \text{ 为辐射响应函数. 另外一例: } \int_{-\infty}^0 dt \cdot k_{\text{beta}}(t-t') = \int_t^{+\infty} dt' \cdot k_{\text{beta}}(t').$$

侧面计算: 有:  $k_{\text{beta}}(t) = -\frac{\partial Q(t)}{\partial t} \cdot \frac{1}{k_B T} \langle x_p(t), x_{\lambda,0} \rangle_0 = -\frac{\partial Q(t)}{\partial t} \cdot \frac{d}{dt} Q_{\text{beta}}(t)$ . 这样的关系被称为“反馈关系”: 将相关函数(源项)与辐射响应函数连在一起.

## More on Coarse Graining.

我们之前已经讲过, 一个次级波动力学是将次级波动力学粗化得到的. 这样的方法有两种

半经验+一个假设:



$$d\vec{P}_f = k_{\beta}^f P_f - k_{\beta}^i P_i.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d\vec{P}_f = k_{\beta}^f P_f + k_{\beta}^i P_i - (k_{\beta}^f + k_{\beta}^i) P_f \\ d\vec{P}_i = k_{\beta}^i P_f - k_{\beta}^i P_i \end{array} \right.$$

我们考虑直接将这个东西干掉.

Coarse Graining procedure: 将次级要“聚类”, 变同慢些.

Decimation Procedure: AMI 除被粗化次级波动力学.

使用 Decimation 的一种方法: adiabatic elimination. 让 f 次级波动力学在辐射时向内侧(平衡).

$$\text{从 } \frac{dP_f}{dt} = \frac{dP_f}{dt} = k_{\beta}^f P_f + k_{\beta}^i P_i / (k_{\beta}^f + k_{\beta}^i), \text{ 这里面 } P_f, P_i, P_{\text{ext}}, \text{ 我们把它写成 } \lambda \cdot P_f / dt, \frac{dP_f}{dt},$$

$$\text{这样就可以写成 } \int \frac{d}{dt} P_f = k_{\beta}^f P_f - k_{\beta}^i P_i. \quad \text{形式上 } \int \frac{d}{dt} P_f = \frac{k_{\beta}^f}{2} \exp \left( \frac{k_{\beta}^f}{k_B T} t - \frac{k_{\beta}^i}{2} \right) \rightarrow \text{这样演化起来.}$$

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} P_f = k_{\beta}^f P_f - k_{\beta}^i P_i \\ k_{\beta}^f = \frac{v}{2} \exp \left( \frac{k_{\beta}^f}{k_B T} t - \frac{k_{\beta}^i}{2} \right) \end{cases} \quad \text{形式上 } \int \frac{d}{dt} P_f = \frac{k_{\beta}^f}{2} \exp \left( \frac{k_{\beta}^f}{k_B T} t - \frac{k_{\beta}^i}{2} \right) \rightarrow \text{形式上 Arrhenius Law.}$$

之前说过，若使用单美的线性化，会把向量线化成矩阵。若要包含  $y$ ,  $y_0$  包含了 - 信息  $\Sigma$ .  $\Sigma_{xx} = -k_B T \ln \left( \frac{p_{xx}}{p_{xx} \exp(-\frac{1}{k_B T} \Sigma_{xx})} \right) = -k_B T \ln \left( \frac{\Sigma_{xx} \exp(-\frac{1}{k_B T} \Sigma_{xx})}{p_{xx}} \right)$ .  
 所以，只要你一直用  $\Sigma_{xx} = -k_B T \ln \left( \frac{p_{xx}}{p_{xx}} \right)$  这个方程套好，那么一切都会自己  
 得到不同粗化尺度上的  $\Sigma$ .

$$W^{(1)} = \sum_{k=0}^n \int_{T_k}^{T_{k+1}} dt \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\partial \Sigma_{xx}}{\partial x}$$

$$W^{(1)} = \sum_{k=0}^n \int_{T_k}^{T_{k+1}} dt \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\partial \Sigma_{xx}}{\partial x} = \sum_{k=0}^n \int_{T_k}^{T_{k+1}} dt \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\Sigma_{xx} \exp\left(\frac{\partial \Sigma_{xx}}{\partial x}\right) \exp\left(-\frac{\Sigma_{xx}}{k_B T}\right)}{p_{xx} \exp\left(-\frac{\Sigma_{xx}}{k_B T}\right)} = \sum_{k=0}^n \int_{T_k}^{T_{k+1}} dt \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\partial \Sigma_{xx}}{\partial x} \times \text{eq.}$$

这叫 跳跃.

这叫 跳跃.

这叫 跳跃.

这叫 跳跃.

对于病理性，我们有简单病，但也有一个从患者里面传播的病，若这些病同时已经治好（没有传播源），则这些是正常的增长率不产生病（有传播源才会产生病率）。

但若  $y$  的尺度上，生长率为平衡的，这会导致粗化的归一化系数  $J_{xx}^{(1)}$  产生病的归一化系数产生。还有一个问题：在  $y$  的尺度上，归一化系数会随时间变化，而从  $x$  的尺度上，归一化系数是不变的。

$$\text{这样改写 } J_{xx}^{(1)} \text{ 的尺度： } S^{(1)} = \frac{1}{2} k_B T \cdot \Sigma_{xx} \cdot J_{xx}^{(1)} \ln \frac{k_B T p_{xx}^{(1)}}{k_B T p_{xx}^{(0)}}. \quad J_{xx}^{(1)} = k_{xx}^{(1)} \cdot p_{xx}^{(1)} - k_{xx}^{(0)} \cdot p_{xx}^{(0)}.$$

我们同时改写一个归一化系数  $J_{xx} = \frac{1}{2} \Sigma_{xx} \cdot J_{xx}^{(1)}$  和总 jump rate.  $k_{yy} = 2p_{yy} k_{xx}^{(1)}$  由于  $S^{(1)} = \frac{1}{2} k_B T \cdot \Sigma_{xx} \cdot \ln \frac{k_B T p_{xx}^{(1)}}{k_B T p_{xx}^{(0)}}$ . (这个改写尺度上都相同)，所以  $y$  下降时病的增加的速率。

零的归一化和  $y$  上升时病的增加产生是相对尺度上解剖学的差异。

## Continuous Systems

保守型

非保守型

当我们都研究极值点时， $\frac{dx}{dt} = p_x \left[ -\frac{\partial}{\partial x} \cdot \Sigma(x, t) + f(x, t) \right] + \text{loop } \delta(x, t) = p_x \delta(x, t) + \text{loop } \delta(x, t)$ . 简单起始令  $D = k_B T / p_x$ .  $p_x$  表示速度 / mobility.

最简单的假设是  $\delta(x, t) = \text{Constant}$ .  $f(x, t) = 0$ . 此时 FP 方程有最简单的形式  $p_{xx}(t) = \exp\left[\frac{1}{k_B T} \left( F(x, t) - \Sigma(x, t) \right)\right]$ . 其中  $F(x, t) = -k_B T \ln \int dx \cdot \exp(-\Sigma(x, t) / k_B T)$  为平均场能。

和  $f(x, t)$  非常相似的假设，FP 方程带有非常低频率，与由  $f$  提供的动力学相同的热平衡。

对于一个粒子系统，经过时间  $dt$ ,  $x$  的能量变化为  $dx = \frac{\partial \Sigma(x, t)}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial F(x, t)}{\partial x} \cdot dt$ . 从  $dt$  变为  $dx$  的转换为  $dt$ :  $dx = \frac{dt}{\frac{\partial \Sigma(x, t)}{\partial x}} \cdot \frac{dx}{dt} + f(x, t) dt$ .

利用运动学第一定律，可以得出不同速率  $dy = dw - dx = \left[ -\frac{\partial \Sigma(x, t)}{\partial x} + f(x, t) \right] dt dx = f(x, t) dt dx$ .

这就是系统的熵生产，同样定义系统的热机械能  $S^{(1)}(x, t) = -k_B \cdot \ln p_{xx}(t)$ . 先看不随时间变。

$$\frac{d}{dt} S^{(1)}(x, t) = -k_B \cdot \frac{d}{dt} \ln p_{xx}(t).$$

$$= -k_B \cdot \left[ \frac{1}{p_{xx}(t)} \frac{\partial}{\partial x} p_{xx}(t) \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{1}{p_{xx}(t)} \cdot \frac{\partial}{\partial t} p_{xx}(t) \right].$$

$$= k_B \left[ \frac{F(x, t)}{D p_{xx}(t)} \circ \frac{dx}{dt} - \frac{f(x, t)}{k_B T} \circ \frac{dx}{dt} - \frac{1}{p_{xx}(t)} \frac{\partial}{\partial t} p_{xx}(t) \right].$$

$$\text{从而 } \langle dS^{(1)} \rangle = k_B \left\langle \frac{F(x, t)}{D p_{xx}(t)} \circ dx \right\rangle \quad \text{since } dx = p_x F(x, t) + T \sigma w dt$$

$$= k_B \left\langle \frac{T \sigma w (p_x F(x, t))}{D p_{xx}(t)} dt + \left[ \frac{1}{p_x} \cdot \frac{F(x, t)}{D p_{xx}(t)} \circ dw \right] \right\rangle. \quad \text{使用 } dx = dt + \frac{1}{p_x} \sigma w dt. \text{ 将积分被分成两部分.}$$

$$\Rightarrow \dot{S}^{(1)} = \frac{dS^{(1)}}{dt} + \dot{S}^{(2)} = k_B \left[ \frac{F(x, t)}{D p_{xx}(t)} \circ \frac{dx}{dt} - \frac{1}{p_{xx}(t)} \frac{\partial p_{xx}(t)}{\partial t} \right]$$

而我们关心平均场解时， $\frac{dx}{dt} \leq \frac{1}{p_{xx}(t)} \frac{\partial p_{xx}(t)}{\partial t} = 0$ .

$$= k_B \left\langle \frac{J(x_0, p_0) F(x_0, t)}{p_0 c(x_0)} + \sqrt{\frac{2}{p_0}} \frac{J(x_0, t)}{p_0 c(x_0)} dx + \frac{1}{p_0 c(x_0)} \cdot \frac{\partial}{\partial x} J(x_0, t) dt - \frac{J}{p_0^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p_0 c(x_0) dt \right\rangle$$

其中  $\left\langle \frac{1}{p_0 c(x_0)} J(x_0, t) \right\rangle = \int \frac{1}{p_0 c(x_0)} J(x_0, t) dx = J(+\infty) - J(-\infty) = 0$

而且前面的项都是对  $p_0$  的积分，所以我们可以忽略它们。最后有：

$$\langle \dot{s}_{tot} \rangle = k_B \left\langle \frac{J(x_0, p_0) F(x_0, t)}{p_0 c(x_0)} - \frac{J(x_0, t)}{p_0 c(x_0)} \frac{\partial p_0 c(x_0)}{\partial x} \right\rangle = k_B \left\langle \frac{T^2 u(x_0, t)}{p_0 k_B T_0} \right\rangle$$

和我们常用的表达式一样。然而要记得，我们写的  $j = J_{\perp} = p_p f_{\perp} - D \cdot \frac{\partial \log p}{\partial x}$ ，从而  $\langle \dot{s}_{tot} \rangle = k_B \left\langle \frac{1}{D} \cdot j^2(x_0, p_0, t) \right\rangle$ 。注：Schrodinger bridge 方法  $\left\langle \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x_0, t) \right\rangle$