

Liouville's Theorem and Jarzynski Equality

平统讨论班

王准

2019 年 4 月 1 日

北京大学

Liouville Theorem

Proof

Poincaré Recurrence Theorem

Jarzynski Equality

Introduction

Jarzynski Equality(JE)

Crooks Fluctuation Theorem(CFT)

The Second Law of
Thermodynamics

Experiment

JE

CFT

Liouville Theorem

Liouville 定理

系统按照满足哈密顿正则方程演化时, 微观态密度分布沿系统轨迹保持为常数, 即,

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (1.1)$$

证明 1

哈密顿量 $H = H(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}) = H(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{x} = (\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \Rightarrow \dot{x}_\alpha = \omega_{\alpha\beta} \frac{\partial H}{\partial x_\beta} \quad (1.2)$$

其中, $i = 1, 2, \dots, n$, $\alpha = 1, 2, \dots, 2n$,

$$[\omega_{\alpha\beta}] = \begin{pmatrix} & I \\ -I & \end{pmatrix} \Rightarrow \omega_{\alpha\beta} = -\omega_{\beta\alpha} \quad (1.3)$$

证明 1

相空间中, 微观态的数量应该保持不变, 可以写出流和密度满足的守恒关系,

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\dot{x}_\alpha \rho(\mathbf{x}, t)) = 0 \quad (1.4)$$

从而,

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(\mathbf{x}(t), t)}{dt} &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{x}_\alpha \frac{\partial \rho}{\partial x_\alpha} \\ &= -\rho \cdot \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \dot{x}_\alpha \\ &= -\rho \cdot \omega_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 H}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

证明 2

从演化的角度考虑, 微观态数目不变可以表述为,

$$\rho(\mathbf{x}_t, t) d\mathbf{x}_t = \rho(\mathbf{x}_0, 0) d\mathbf{x}_0, \quad \mathbf{x}_t = \mathbf{x}(t) \quad (1.6)$$

其中, $d\mathbf{x}_t$ 表示体积元. 我们如果将时间演化视作一种变换,

$$\phi_{s \rightarrow t} : \mathbf{x}_s \mapsto \mathbf{x}_t, \quad \text{i.e. } \mathbf{x}_t = \phi_{s \rightarrow t}(\mathbf{x}_s) \quad (1.7)$$

那体积元之间的关系就应该由 Jacobi 行列式决定,

$$d\mathbf{x}_t = \det\left(\frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{x}_0}\right) d\mathbf{x}_0 = J(t) d\mathbf{x}_0 \quad (1.8)$$

证明 2

求 $J(t)$ 对时间的导数,

$$\begin{aligned}\frac{dJ}{dt} &= \sum_{\alpha} \det \left(\frac{\partial(\dots, \dot{x}_{t,\alpha}, \dots)}{\partial \mathbf{x}_0} \right) \\ &= \sum_{\alpha} \det \left(\frac{\partial(\dots, \dot{x}_{t,\alpha}, \dots)}{\partial \mathbf{x}_t} \right) \cdot J(t) \\ &= \sum_{\alpha} \frac{\partial \dot{x}_{t,\alpha}}{\partial x_{t,\alpha}} \cdot J \\ &= \omega_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 H}{\partial x_{t,\alpha} \partial x_{t,\beta}} \cdot J \\ &= 0 \\ J \equiv 1 \quad &\Rightarrow \quad \rho(\mathbf{x}_t, t) = \rho(\mathbf{x}_0, 0)\end{aligned}\tag{1.9}$$

Jacobi 矩阵

Jacobi 矩阵实际上就是向量函数对于向量自变量的导数,

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}} = \left[\frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right] = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \frac{\partial y_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial y_2}{\partial x_1} & \frac{\partial y_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial y_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_n}{\partial x_1} & \frac{\partial y_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial y_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

求导的链式法则也可以扩展到这个情形,

$$\frac{\partial z}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial z}{\partial \mathbf{y}} \cdot \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}} \quad (1.11)$$

证明 2

证明 2 实际上给了一种新的观点, ϕ 是一个保持体积元大小不变的映射, 那么 ϕ 就应该保持体积不变. 设 m 是相空间的 Lebesgue 测度 (实际上就是体积), 对于可测集 A ,

$$m(A) = \int_A \mathrm{d}\mathbf{x} \quad (1.12)$$

$$m(\phi(A)) = m(A) \quad (1.13)$$

利用这一点, 我们可以将 Poincaré 定理运用到时间演化上.

Poincaré 定理 (数学表述)

对于有限测度空间 (X, Σ, μ) , 若 f 是一个保测度的映射, 那么, $\forall E \in \Sigma$,

$$\mu(\{x \in E : \exists N, \forall n > N, f^n(x) \notin E\}) = 0 \quad (1.14)$$

即, 几乎所有的点都会在有限步回到 E 中.

令 $A_n = \bigcup_{k=n}^{\infty} f^{-k}E$, 表示了 E 中的点在 n 步以前的位置, 显然 $E \subset A_0$, $\mu(A_n) = \mu(A_m)$,

$$\mu(E - A_n) \leq \mu(A_0 - A_n) = \mu(A_0) - \mu(A_n) = 0 \quad (1.15)$$

而 $\mu(E - \bigcap_{n=1}^{\infty} A_n) = \mu(\bigcup_{n=1}^{\infty} (E - A_n)) = 0$, 表示了在所有有限步没有回到 E 中的点.

微正则系综处于一个能壳 $E \sim E + dE$ 上, 取 dn 为法向的线元, 我们有

$$|\nabla E|dn = dE \quad (1.16)$$

而我们知道时间演化是保持体积元的, 即 $dSdn = \frac{dS}{|\nabla E|}dE$ 在时间演化下不变, 那么构造测度 μ ,

$$\mu(A) = \int_A \frac{dS}{|\nabla E|} \quad (1.17)$$

由于能壳总面积有限, 这是一个有限测度, 所以可以应用 Poincaré 定理. 即, 一个集合内的态几乎总会在有限时间的演化后回到初始的集合内.

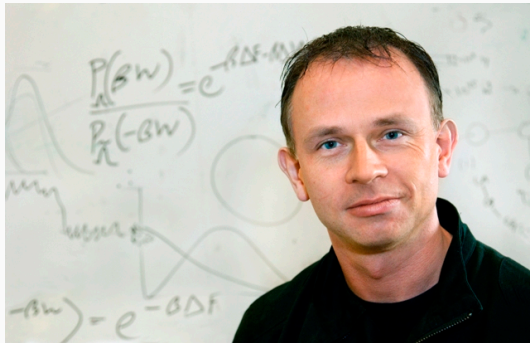
统计物理中一个很重要的假设是各态历经, 它和 Poincaré 定理非常相似.

- 各态历经, 任意一个非零测度的集合 E , 全空间 X 中最终不会到达 E 的点的测度为零.
- Poincaré, 任意一个非零测度的集合 E , 从 E 出发最终不会到达 E 的点的测度为零.

Jarzynski Equality



(a) Christopher Jarzynski



(b) Gavin E. Crooks

当系统与一个温度为 T 的大热库有热接触时, 平衡态系综的微观态分布满足,

$$\rho(\mathbf{x}) = e^{\beta(F-H(\mathbf{x}))}, \quad \int_{\Gamma} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) = 1, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.1)$$

F 为自由能, 由归一化决定,

$$e^{-\beta F} = \int_{\Gamma} d\mathbf{x} e^{-\beta H(\mathbf{x})} \quad (2.2)$$

更加普适的定义是,

$$F = \langle H \rangle - TS, \quad S = - \int_{\Gamma} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x}) \quad (2.3)$$

热力学第二定律

热力学第二定律,

$$\mathrm{d}Q \leq T\mathrm{d}S \quad (2.4)$$

当系统和大热库始终处于热平衡的情况下, 从 $A \rightarrow B$,

$$F_B - F_A = \Delta F \leq W^F \quad (2.5)$$

统计解释,

$$\Delta F \leq \langle W^F \rangle = \int W \rho^F(W) \mathrm{d}W \quad (2.6)$$

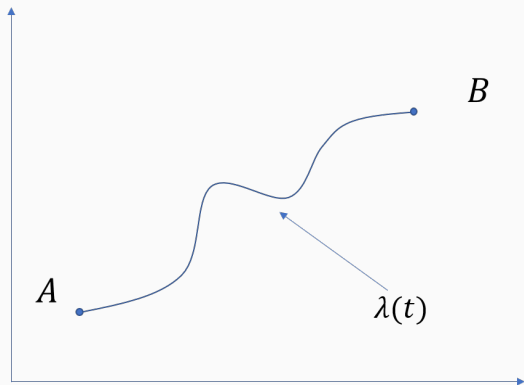


图 1: 哈密顿量参数空间

我们考虑一下逆过程, $B \rightarrow A$,

$$F_A - F_B \leq \langle W^R \rangle = \int W \rho^R(W) dW \quad (2.7)$$

把两个过程放在一起观察,

$$-\langle W^R \rangle \leq \Delta F \leq \langle W^F \rangle \quad (2.8)$$

我们考虑一下逆过程, $B \rightarrow A$,

$$F_A - F_B \leq \langle W^R \rangle = \int W \rho^R(W) dW \quad (2.7)$$

把两个过程放在一起观察,

$$-\langle W^R \rangle \leq \Delta F \leq \langle W^F \rangle \quad (2.8)$$

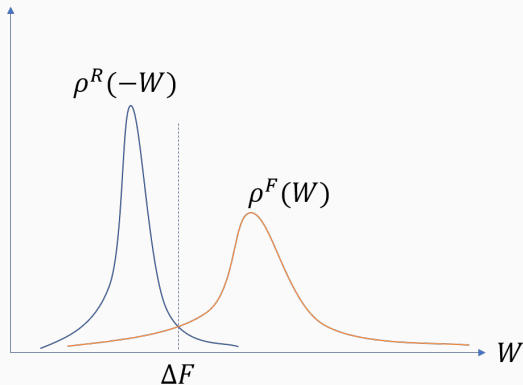


图 2: 概率分布

- Jarzynski Equality(JE):

$$\left\langle e^{-\beta W} \right\rangle = e^{-\beta \Delta F} \quad (2.9)$$

- Crooks Fluctuation Theorem(CFT):

$$\frac{P^F(\omega)}{P^R(-\omega)} = e^{\omega} \quad \Rightarrow \quad \frac{\rho^F(W)}{\rho^R(-W)} = e^{\beta(W-\Delta F)} \quad (2.10)$$

Jarzynski Equality

将一个与温度为 T 的大热库热接触的系统, 改变系统的宏观参数, 从 $A \rightarrow B$, A 和 B 都是平衡态, 对于各种可能的做功, 我们有,

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} \quad (2.11)$$

Jarzynski 在 1997 年的 PRL 中实际上只给出了一种特殊情形下的证明, 我们考虑一个系统, 刚开始时和大热库处于热平衡, 满足正则系综, 然后进行控制参数的改变, 改变过程中和热库之间没有热量交换, 也无需处于平衡态, 结束之后, 保持控制参数不变, 系统和热库接触, 回到温度 T .

哈密顿量 $H = H(\mathbf{x}, \lambda)$, 对于每一个参数 λ , 都可以得到一个自由能 F_λ ,

$$e^{-\beta F_\lambda} = \int d\mathbf{x} e^{-\beta H(\mathbf{x}, \lambda)} \quad (2.12)$$

系统哈密顿量变化,

$$dH = dQ + dW \quad \Leftrightarrow \quad dH(\mathbf{x}(t), \lambda(t)) = d\mathbf{x} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} + d\lambda \frac{\partial H}{\partial \lambda} \quad (2.13)$$

可以知道做功 W ,

$$W = \int_0^{t_s} dt \dot{\lambda} \frac{\partial H}{\partial \lambda} = H(\mathbf{x}(t_s), B) - H(\mathbf{x}(0), A) \quad (2.14)$$

W 与路径无关, $W = W((x_0))$,

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\mathbf{x}(0) \frac{e^{-\beta H(\mathbf{x}(0), A)}}{Z_A} \cdot e^{H(\mathbf{x}(t_s), B) - H(\mathbf{x}(0), A)} = \int d\mathbf{x}(0) \frac{e^{-\beta H(\mathbf{x}(t_s), B)}}{Z_A} \quad (2.15)$$

根据 Liouville 定理,

$$\begin{aligned}\langle e^{-\beta W} \rangle &= \int d\mathbf{x}(t_s) \cdot \left| \frac{\partial \mathbf{x}(t_s)}{\partial \mathbf{x}(0)} \right|^{-1} \cdot \frac{e^{-\beta H(\mathbf{x}(t_s), B)}}{Z_A} = \frac{Z_B}{Z_A} \\ \Rightarrow \quad \langle e^{-\beta W} \rangle &= e^{-\beta \Delta F}\end{aligned}\tag{2.16}$$

之前从哈密顿正则方程出发的演化方式, 相当于基于微正则系综. 这种方式的计算显然是有局限性的. 在之前的情形中, 若要考虑热量交换, 就必须考虑相互作用,

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = H(\mathbf{x}) + H'(\mathbf{x}') + h_{int}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \quad (2.17)$$

事情变得非常复杂, 我们需要寻找新的角度来考察系统的演化.

接下来的讨论中, 我们都假设哈密顿量应该是时间反演对称的 (比如没有磁场).

Markov Chain

有一列随机变量 $\{X_0, X_1, X_2, \dots\}$, 若满足下式, 则称之为 Markov 链

$$\Pr(X_{n+1} = a_{n+1} | X_n = a_n, X_{n-1} = a_{n-1}, \dots) = \Pr(X_{n+1} = a_{n+1} | X_n = a_n) \quad (2.18)$$

对于离散变量空间和离散时间的情形, 我们只需要知道每一步的转移矩阵 M_n , 就知道系统的演化,

$$M_{n,ij} = \Pr(X_{n+1} = x_j | X_n = x_i), \quad \sum_j M_{n,ij} = 1 \quad (2.19)$$

若 X_n 的概率分布是 $\pi^{(n)} = [\pi_1^{(n)}, \pi_2^{(n)}, \dots]$, 那么,

$$\pi^{(n+1)} = \pi^{(n)} M_n = \pi^{(0)} M_0 \cdots M_{n-1} M_n \quad (2.20)$$

对于连续变量和连续时间的情形,

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \int p(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') \rho(\mathbf{x}', t') d\mathbf{x}', \quad \int p(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') d\mathbf{x} = 1 \quad (2.21)$$

如果一个演化方式和初始时间无关, 只和时间差有关, 我们称这样的 Markov 链是时齐的 (time homogeneous).

$$p(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') = p(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}, \Delta t) \quad (2.22)$$

Markov Chain and Detailed Balance

如果有一个分布在演化下保持不变, 这就是平衡态, 他应该满足,

$$\rho(\mathbf{x}) = \int p(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}, t) \rho(\mathbf{x}') d\mathbf{x}', \quad \forall t > 0 \quad (2.23)$$

显然平衡态对于转移概率 $p(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}, t)$ 的约束在数学上并不那么强, 我们基于物理的考虑给他赋予一些新的性质.

Detailed Balance \rightarrow Microscopically reversible

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) p(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}', t) &= \rho(\mathbf{x}') p(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}, t) \\ \Rightarrow \rho(\hat{\mathbf{x}}) p(\hat{\mathbf{x}} \rightarrow \hat{\mathbf{x}}', t) &= \rho(\mathbf{x}') p(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}, t) \text{ and } \rho(\mathbf{x}) = \rho(\hat{\mathbf{x}}) \end{aligned} \quad (2.24)$$

$\hat{\mathbf{x}}$ 表示时间反演, i.e. $q \rightarrow q, p \rightarrow -p$.

微观可逆性是平衡态的充分条件,

$$\int d\mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}') p(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{x}' \rho(\hat{\mathbf{x}}) p(\hat{\mathbf{x}} \rightarrow \hat{\mathbf{x}}', t) = \rho(\mathbf{x}) \quad (2.25)$$

对于不同的情况,

	微正则	正则	特殊 (p, T 确定)
$\frac{p(\hat{\mathbf{x}} \rightarrow \hat{\mathbf{x}}', t)}{p(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}, t)}$	1	$e^{-\beta(H(\mathbf{x}') - H(\mathbf{x}))}$	$e^{-\beta(\Delta H + p\Delta V)}$

最后介绍一个求概率密度的公式, 现在有一个变量 x 的概率分布为 $f(x)$, 对于一个新的变量 $\omega = \omega(x)$, 它满足概率分布 $\rho(\omega)$,

$$\rho(\omega) = \int \delta(\omega(x) - \omega) f(x) dx \quad (2.26)$$

Crooks Fluctuation Theorem

$$\frac{P^F(\omega)}{P^R(-\omega)} = e^{\omega} \quad (2.27)$$

系统和温度为 T 的大热库接触, ω 是一个确定参数变化过程 $\lambda(t)(t \in [0, \tau])$ 中整个体系的熵产生, P^F, P^R 是正过程和逆过程的熵产生分布函数.

接下来都取, $k_B = 1$

对于相空间中某一条路径 $x(t)$, 我们考虑沿这条路径的概率,

$$F : x(0) \xrightarrow{\lambda(t_1)} x(t_1) \xrightarrow{\lambda(t_2)} x(t_2) \cdots \xrightarrow{\lambda(\tau)} x(\tau)$$

$$R : \hat{x}(0) \xleftarrow{\lambda(t_1)} \hat{x}(t_1) \xleftarrow{\lambda(t_2)} \hat{x}(t_2) \cdots \xleftarrow{\lambda(\tau)} \hat{x}(\tau)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^F[x(t)]\mathcal{D}[x(t)] &\approx \rho_0^F(\mathbf{x}_0)\mathrm{d}\mathbf{x}_0 p_1(\mathbf{x}_0 \rightarrow \mathbf{x}_1, t_1)\mathrm{d}\mathbf{x}_1 \cdots p_n(\mathbf{x}_{n-1} \rightarrow \mathbf{x}_\tau, \tau - t_{n-1})\mathrm{d}\mathbf{x}_\tau \\ \mathcal{P}^R[\hat{x}(\tau - t)]\mathcal{D}[x(t)] &\approx \mathrm{d}\mathbf{x}_0 p_1(\hat{\mathbf{x}}_0 \leftarrow \hat{\mathbf{x}}_1, t_1)\mathrm{d}\mathbf{x}_1 \cdots p_n(\hat{\mathbf{x}}_{n-1} \leftarrow \hat{\mathbf{x}}_\tau, \tau - t_{n-1})\mathrm{d}\mathbf{x}_\tau \rho_\tau^R(\hat{\mathbf{x}}_\tau) \end{aligned} \quad (2.28)$$

p_i 表示在 $\lambda(t_i)$ 的条件下进行演化. 利用之前的对于细致平衡的讨论,

$$\frac{p(\hat{\mathbf{x}} \rightarrow \hat{\mathbf{x}}', t)}{p(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}, t)} = e^{-\beta(H(\mathbf{x}') - H(\hat{\mathbf{x}}))}$$

可以得到微观可逆性条件,

$$\begin{aligned}\frac{\mathcal{P}^F[\mathbf{x}(t)]}{\mathcal{P}^R[\hat{\mathbf{x}}(\tau - t)]} &= \frac{\rho_0^F(\mathbf{x}_0)}{\rho_\tau^R(\hat{\mathbf{x}}_\tau)} \exp\left(-\beta \sum_i [H(\mathbf{x}_i, \lambda_i) - H(\mathbf{x}_{i-1}, \lambda_i)]\right) \\ &= \frac{\rho_0^F(\mathbf{x}_0)}{\rho_\tau^R(\hat{\mathbf{x}}_\tau)} \exp\left(-\beta \int dt \dot{\mathbf{x}} \frac{\partial H(\mathbf{x}, \lambda)}{\partial \mathbf{x}}\right) \\ &= \frac{\rho_0^F(\mathbf{x}_0)}{\rho_\tau^R(\hat{\mathbf{x}}_\tau)} \exp(-\beta Q)\end{aligned}\tag{2.29}$$

我们认为 $S = \sum_{\mathbf{x}} -\rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x})$, 正向熵产生 ω^F ,

$$\omega^F = \ln \rho_0^F(\mathbf{x}(0)) - \ln \rho_\tau^F(\mathbf{x}(\tau)) - \beta Q \quad (2.30)$$

从而,

$$e^{\omega^F} = \frac{\rho_\tau^R(\hat{\mathbf{x}}(\tau))}{\rho_\tau^F(\mathbf{x}(\tau))} \cdot \frac{\mathcal{P}^F[\mathbf{x}(t)]}{\mathcal{P}^R[\hat{\mathbf{x}}(\tau - t)]} = \frac{\mathcal{P}^F[\mathbf{x}(t)]}{\mathcal{P}^R[\hat{\mathbf{x}}(\tau - t)]} \quad (2.31)$$

最后一个等号我们假设有一个时间反演对称性,

$$\rho^F(\mathbf{x}) = \rho^R(\hat{\mathbf{x}}) \quad (2.32)$$

也可以得到 $\omega^R = -\omega^F$

至此, 我们可以求出 $P^F(\omega)$,

$$\begin{aligned} P^F(\omega) &= \int \delta(\omega - \omega^F) \mathcal{P}^F[\mathbf{x}(t)] \mathcal{D}[\mathbf{x}(t)] \\ &= e^{\omega} \int \delta(\omega + \omega^R) \mathcal{P}^R[\hat{\mathbf{x}}(\tau - t)] \mathcal{D}[\mathbf{x}(t)] \\ &= e^{\omega} P^R(-\omega) \end{aligned} \tag{2.33}$$

对于初末态是正则系综平衡态的情形,

$$\rho_0^F(\mathbf{x}) = e^{\beta(F_A - H(\mathbf{x}, A))}, \quad \rho_\tau^F(\mathbf{x}) = e^{\beta(F_B - H(\mathbf{x}, B))} \quad (2.34)$$

从而, 熵产生为,

$$\begin{aligned} \omega^F &= \ln \rho_0^F(\mathbf{x}(0)) - \ln \rho_\tau^F(\mathbf{x}(\tau)) - \beta Q \\ &= \beta(H(\mathbf{x}(0), B) - H(\mathbf{x}(\tau), A) - Q) - \beta(F_B - F_A) \\ &= \beta(W - \Delta F) \end{aligned} \quad (2.35)$$

因此可以知道,

$$\frac{P^F(\omega)}{P^R(-\omega)} = e^\omega \quad \Rightarrow \quad \frac{\rho^F(W)}{\rho^R(-W)} = e^{\beta(W - \Delta F)} \quad (2.36)$$

$$\left\langle e^{\beta(-W+\Delta F)} \right\rangle_F = \int dW \rho^F(W) e^{\beta(-W+\Delta F)} = \int dW \rho^R(-W) = 1 \quad (2.37)$$

$$\left\langle e^{\beta(-W+\Delta F)} \right\rangle_F = \int dW \rho^F(W) e^{\beta(-W+\Delta F)} = \int dW \rho^R(-W) = 1 \quad (2.37)$$



热力学第二定理统计解释,

$$\langle e^{-\omega} \rangle = \int d\omega P^F(\omega) e^{-\omega} = \int d\omega P^R(-\omega) = 1 \quad (2.38)$$

利用 Jensen 不等式,

$$1 = \langle e^{-\omega} \rangle \geq e^{-\langle \omega \rangle} \Rightarrow \langle \omega \rangle \geq 0 \quad (2.39)$$

Experiment

我们需要验证 JE, 利用数学上的相关公式,

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \langle e^{-\beta W} \rangle = -\frac{1}{\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \kappa_n \approx \langle W \rangle - \frac{1}{2} \beta \sigma^2 \quad (3.1)$$

我们发现, 当 $\sigma\beta$ 较大时, ΔF 会很大程度上取决于 W 取偏离 $\langle W \rangle$ 较大的值, 从式子上看, 令 $U = e^{-\beta W}$,

$$\rho_U(U) = \rho_W(W(U)) \left| \frac{dW}{dU} \right| = \rho_W\left(-\frac{1}{\beta} \ln U\right) \frac{1}{\beta U} \quad (3.2)$$

图 3: 概率分布的偏离

我们必须选择一个介观的体系, 使得 $\sigma\beta$ 不至于太大, 导致实验上误差太大.

我们必须选择一个介观的体系, 使得 $\sigma\beta$ 不至于太大, 导致实验上误差太大.

展开 & 折叠 RNA!

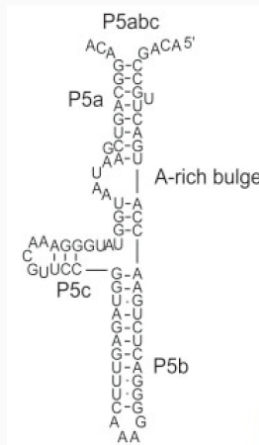


图 4: RNA

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle e^{-\beta W} \rangle_N \quad (3.3)$$

三种对自由能的估计,

$$\text{Average work: } W_A = \langle W \rangle_N$$

$$\text{Fluctuation-dissipation estimate: } W_{FD} = \langle W \rangle_N - \frac{1}{2} \beta \sigma^2 \quad (3.4)$$

$$\text{Jarzynski equality: } W_{JE} = \langle e^{-\beta W} \rangle_N$$

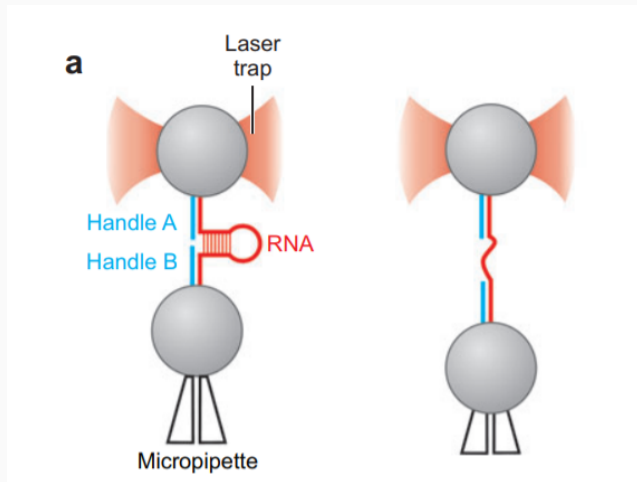


图 5: 实验设计

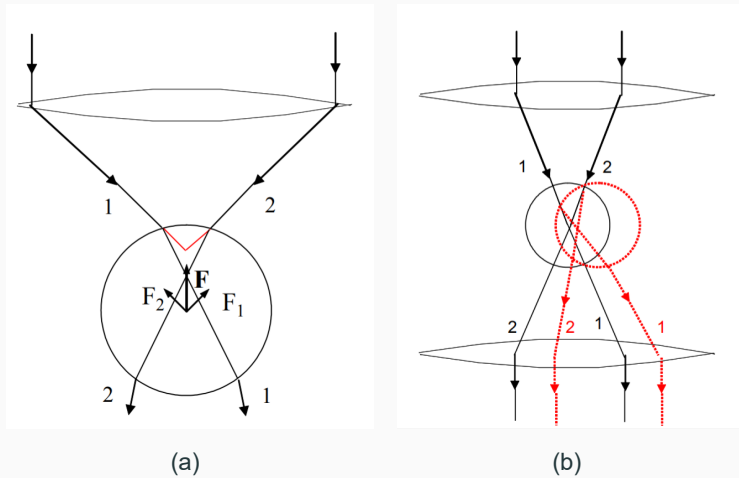


图 6: 光镊

实验结果

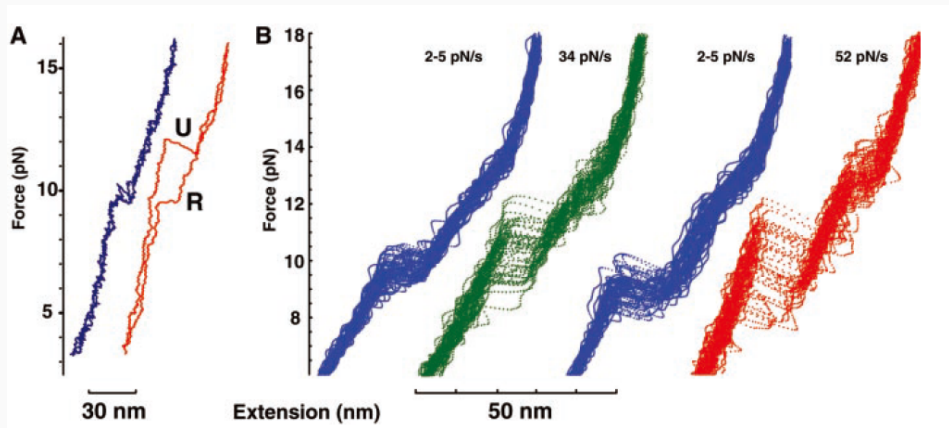


图 7: F-z 曲线

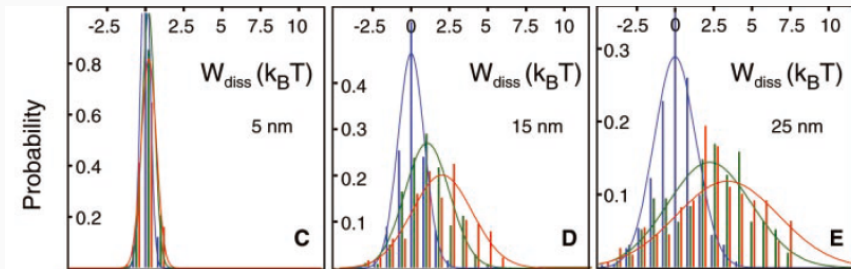


图 8: $W_{\text{diss}} = W - \Delta F$ 分布

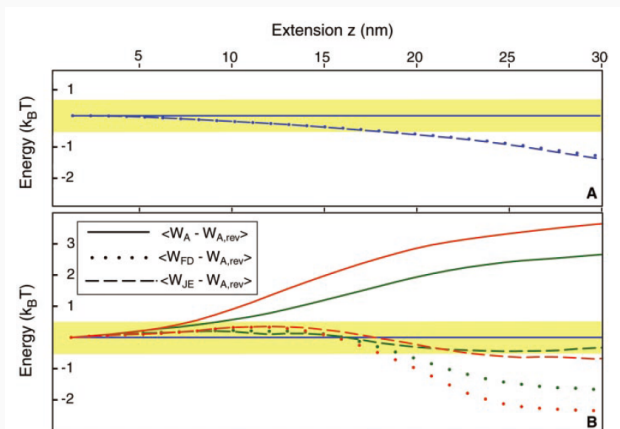
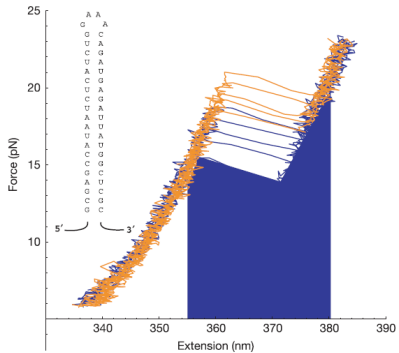
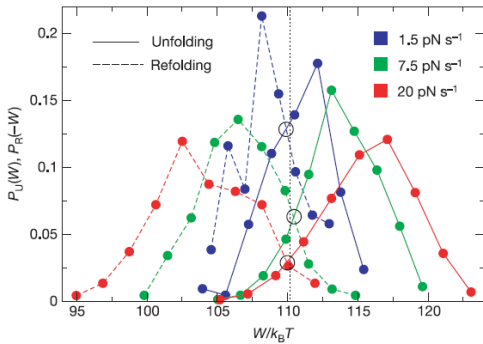


图 9: 三种估计的对比

CFT 的实验验证

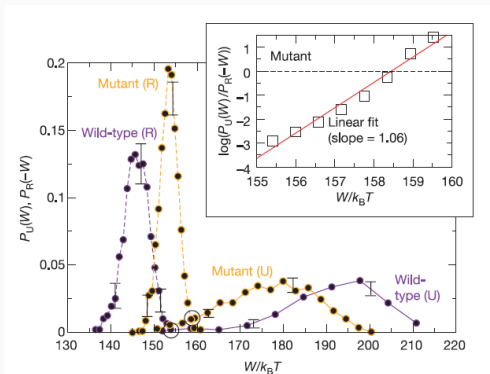


(a)

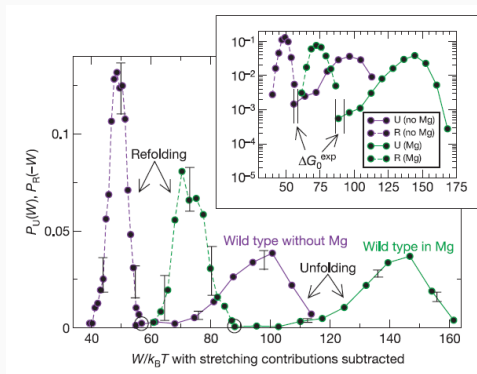


(b)

CFT 的实验验证



(c) 非 Gauss 分布



(d) 与 BAR 方法 (数值模拟) 对比

References

- [1] D. Collin et al. “Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies”. In: ***Nature*** 437.7056 (2005), pp. 231–234. ISSN: 1476-4687. DOI: [10.1038/nature04061](https://doi.org/10.1038/nature04061). URL: <https://doi.org/10.1038/nature04061>.
- [2] Gavin E. Crooks. “Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences”. In: ***Phys. Rev. E*** 60 (3 1999-09), pp. 2721–2726. DOI: [10.1103/PhysRevE.60.2721](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.60.2721). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.60.2721>.

- [3] Gavin Earl Crooks. “Excursions in statistical dynamics”. PhD thesis. Citeseer, 1999.
- [4] C. Jarzynski. “Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences”. In: ***Phys. Rev. Lett.*** 78 (14 1997-04), pp. 2690–2693. DOI: [10.1103/PhysRevLett.78.2690](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2690). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.2690>.

- [5] Jan Liphardt et al. “Equilibrium Information from Nonequilibrium Measurements in an Experimental Test of Jarzynski’s Equality”. In: **Science** 296.5574 (2002), pp. 1832–1835. ISSN: 0036-8075. DOI: [10.1126/science.1071152](https://doi.org/10.1126/science.1071152). eprint: <http://science.sciencemag.org/content/296/5574/1832.full.pdf>. URL: <http://science.sciencemag.org/content/296/5574/1832>.
- [6] Colin J Thompson. **Mathematical statistical mechanics**. Princeton University Press, 2015, pp. 16–20, 211–213.
- [7] Mark C Williams. “Optical tweezers: measuring piconewton forces”. In: **Biophysics Textbook Online: <http://www.biophysics.org/btol>** (2002).