Liouville’s Theorem and Jarzynski Equality

平统讨论班

王准

2019 年 4 月 3 日

北京大学

Overview

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，

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{1.1}$$

证明 1

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

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

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

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

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,

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

从而,

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

证明 2

从演化的角度考虑, 微观态数目不变可以表述为,

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

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

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

那体积元之间的关系就应该由 Jacobi 行列式决定,

$$\mathrm{d}\boldsymbol{x}_t = \det\left(\frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 = J(t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 \tag{1.8}$$

证明 2

求 $J(t)$ 对时间的导数,

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

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，

$$\frac{\partial \boldsymbol{y}}{\partial \boldsymbol{x}} = [\frac{\partial y_i}{\partial x_j}] = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \frac{\partial y_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial y_2}{\partial x_1} & \frac{\partial y_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial y_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial y_n}{\partial x_1} & \frac{\partial y_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial y_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \tag{1.10}$$

求导的链式法则也可以扩展到这个情形，

$$\frac{\partial \boldsymbol{z}}{\partial \boldsymbol{x}} = \frac{\partial \boldsymbol{z}}{\partial \boldsymbol{y}} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{y}}{\partial \boldsymbol{x}} \tag{1.11}$$

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,

$$m(A) = \int_A \mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{1.12}$$

$$m(\phi(A)) = m(A) \tag{1.13}$$

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, $\forall E \in \Sigma$,

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

即, 几乎所有的点都会在有限步回到 E 中.

证明思路

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 $E \subset A_0,\ \mu(A_n) = \mu(A_m)$,

$$\mu(E - A_n) \leqslant \mu(A_0 - A_n) = \mu(A_0) - \mu(A_n) = 0 \tag{1.15}$$

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

微正则系综中构造有限测度

微正则系综处于一个能壳 $E \sim E + \mathrm{d}E$ 上, 取 $\mathrm{d}n$ 为法向的线元, 我们有

$$|\nabla E|\mathrm{d}n = \mathrm{d}E \tag{1.16}$$

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

$$\mu(A) = \int_A \frac{\mathrm{d}S}{|\nabla E|} \tag{1.17}$$

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.

Poincaré 定理和各态历经

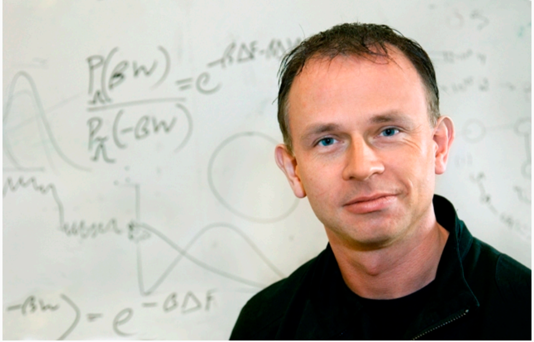
统计物理中一个很重要的假设是各态历经, 它和 Poincaré 定理非常相似.

- 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

Jarzynski & Crooks

(a) Christopher Jarzynski



(b) Gavin E. Crooks

正则系综与自由能

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，

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

F 为自由能，由归一化决定，

$$\mathrm{e}^{-\beta F} = \int_\Gamma \mathrm{d}\boldsymbol{x}\ \mathrm{e}^{-\beta H(\boldsymbol{x})} \tag{2.2}$$

更加普适的定义是，

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

热力学第二定律,

$$đQ \leqslant T\mathrm{d}S \tag{2.4}$$

当系统和大热库始终处于热平衡的情况下, 从 $A \to B$,

$$F_B - F_A = \Delta F \leqslant W^F \tag{2.5}$$

统计解释,

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

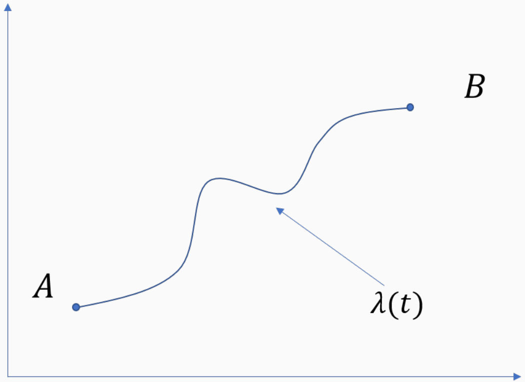


图 1: 哈密顿量参数空间

热力学第二定理

我们考虑一下逆过程, $B \to A$,

$$F_A - F_B \leqslant \langle W^R \rangle = \int W\rho^R(W)\mathrm{d}W \quad (2.7)$$

把两个过程放在一起观察,

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

热力学第二定理

我们考虑一下逆过程, $B \to A$,

$$F_A - F_B \leqslant \langle W^R \rangle = \int W\rho^R(W)\mathrm{d}W \quad (2.7)$$

把两个过程放在一起观察,

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

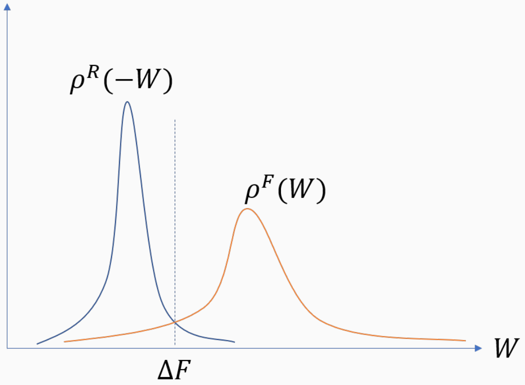


图 2: 概率分布

主要结论

- Jarzynski Equality(JE):

$$\text{EQM} \xrightarrow{\text{NE}} \text{EQM}$$
$$\left\langle e^{-\beta W} \right\rangle = e^{-\beta \Delta F} \tag{2.9}$$

- Crooks Fluctuation Theorrem(CFT):

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

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 $A \to B$, A 和 B 都是平衡态, 对于各种可能的做功, 我们有,

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \mathrm{e}^{-\beta \Delta F} \tag{2.11}$$

证明

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.

证明

系统哈密顿量变化,

$$
\mathrm{d}H = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W \quad \Leftrightarrow \quad \mathrm{d}H(\boldsymbol{x}(t), \lambda(t)) = \mathrm{d}\boldsymbol{x}\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{x}} + \mathrm{d}\lambda\frac{\partial H}{\partial \lambda} \tag{2.12}
$$

可以知道做功 W,

$$
W = \int_0^{t_s} \mathrm{d}t\, \dot{\lambda}\frac{\partial H}{\partial \lambda} = H(\boldsymbol{x}(t_s), B) - H(\boldsymbol{x}(0), A) \tag{2.13}
$$

W 与路径无关, $W = W(\boldsymbol{x}(0))$,

$$
\left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}(0)\, \frac{\mathrm{e}^{-\beta H(\boldsymbol{x}(0),A)}}{Z_A} \cdot \mathrm{e}^{-\beta(H(\boldsymbol{x}(t_s),B) - H(\boldsymbol{x}(0),A))} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}(0)\, \frac{\mathrm{e}^{-\beta H(\boldsymbol{x}(t_s),B)}}{Z_A} \tag{2.14}
$$

证明

根据 Liouville 定理,

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}(t_s) \cdot \left| \frac{\partial \boldsymbol{x}(t_s)}{\partial \boldsymbol{x}(0)} \right|^{-1} \cdot \frac{\mathrm{e}^{-\beta H(\boldsymbol{x}(t_s),B)}}{Z_A} = \frac{Z_B}{Z_A}$$

$$\Rightarrow \quad \left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \mathrm{e}^{-\beta \Delta F} \tag{2.15}$$

系统演化

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,

$$G(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}') = H(\boldsymbol{x}) + H'(\boldsymbol{x}') + h_{int}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}') \tag{2.16}$$

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

$$\Pr(X_{n+1} = a_{n+1} | X_n = a_n, X_{n-1} = a_{n-1}, \dots) = \Pr(X_{n+1} = a_{n+1} | X_n = a_n) \quad (2.17)$$

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,

$$M_{n,ij} = \Pr\left(X_{n+1} = x_j | X_n = x_i\right), \ \sum_j M_{n,ij} = 1 \quad (2.18)$$

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

$$\boldsymbol{\pi}^{(n+1)} = \boldsymbol{\pi}^{(n)} M_n = \boldsymbol{\pi}^{(0)} M_0 \cdots M_{n-1} M_n \quad (2.19)$$

对于连续变量和连续时间的情形,

$$\rho(\boldsymbol{x}, t) = \int \rho(\boldsymbol{x}', t')p(\boldsymbol{x}', t'; \boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \quad \int p(\boldsymbol{x}', t'; \boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 1 \tag{2.20}$$

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).

$$p(\boldsymbol{x}', t'; \boldsymbol{x}, t) = p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, \Delta t) \tag{2.21}$$

" 矩阵" 形式,

$$\rho(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\Big|_{\text{From } \boldsymbol{x}'} = \rho(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \cdot p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, \Delta t)\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{2.22}$$

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,

$$\rho(\boldsymbol{x}) = \int p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, t)\rho(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \quad \forall t > 0 \tag{2.23}$$

显然平衡态对于转移概率 $p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, t)$ 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 $\to$ Microscopically reversible

$$\begin{aligned} &\rho(\boldsymbol{x})p(\boldsymbol{x} \to \boldsymbol{x}', t) = \rho(\boldsymbol{x}')p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, t) \\ \Rightarrow\ &\rho(\hat{\boldsymbol{x}})p(\hat{\boldsymbol{x}} \to \hat{\boldsymbol{x}}', t) = \rho(\boldsymbol{x}')p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, t) \text{ and } \rho(\boldsymbol{x}) = \rho(\hat{\boldsymbol{x}}) \end{aligned} \tag{2.24}$$

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

Markov Chain and Detailed Balance

微观可逆性是平衡态的充分条件，

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}' \rho(\boldsymbol{x}') p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, t) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}' \rho(\hat{\boldsymbol{x}}) p(\hat{\boldsymbol{x}} \to \hat{\boldsymbol{x}}', t) = \rho(\boldsymbol{x}) \tag{2.25}$$

对于不同的情况，

	微正则	正则	特殊 (p,T 确定)
$\dfrac{p(\hat{\boldsymbol{x}} \to \hat{\boldsymbol{x}}', t)}{p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, t)}$	1	$\mathrm{e}^{-\beta(H(\boldsymbol{x}')-H(\boldsymbol{x}))}$	$\mathrm{e}^{-\beta(\Delta H+p\Delta V)}$

概率密度

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 $\rho(\omega)$,

$$\rho(\omega) = \int \delta(\omega(x) - \omega) f(x) \mathrm{d}x \tag{2.26}$$

验证,

$$\begin{aligned}
\langle A(\omega) \rangle_\omega &= \int A(\omega)\rho(\omega)\mathrm{d}\omega \\
&= \int A(\omega)\delta(\omega(x) - \omega) f(x) \mathrm{d}\omega \mathrm{d}x \\
&= \int A(\omega(x)) f(x) \mathrm{d}x \\
&= \langle A(\omega(x)) \rangle_x
\end{aligned}$$

Crooks Fluctuation Theorem

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

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, $k_B = 1$

证明

对于相空间中某一条路径 $\boldsymbol{x}(t)$, 我们考虑沿这条路径的概率,

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

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

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

p_i 表示在 $\lambda(t_i)$ 的条件下进行演化. 利用之前的对于固定参数时微观可逆性的讨论,

$$\frac{p(\hat{\boldsymbol{x}} \to \hat{\boldsymbol{x}}', t)}{p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, t)} = \mathrm{e}^{-\beta(H(\boldsymbol{x}') - H(\hat{\boldsymbol{x}}))}$$

证明

可以得到在这个情形下的微观可逆性条件,

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

证明

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

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

从而,

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

最后一个等号我们假设有一个时间反演对称性,

$$\rho^F(\boldsymbol{x})=\rho^R(\hat{\boldsymbol{x}}) \tag{2.32}$$

也可以得到 $\omega^R=-\omega^F$

证明

至此, 我们可以求出 $P^F(\omega)$,

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

Assumptions

我们回顾一下使用了哪些假设和重要的条件,

- 微观可逆性, 包括某种程度的时间反演对称性
- $\lambda(t)$ 是一个确定的函数, 控制参数的演化是确定的
- 对于功和热量的界定

CFT→JE

对于初末态是正则系综平衡态的情形，

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

从而，熵产生为，

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

因此可以知道，

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

CFT→JE

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

CFT→JE

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

热力学第二定律

热力学第二定理统计解释,

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

利用 Jensen 不等式,

$$1 = \langle e^{-\omega} \rangle \geqslant e^{-\langle \omega \rangle} \quad \Rightarrow \quad \langle \omega \rangle \geqslant 0 \tag{2.39}$$

Experiment

我们需要验证 JE, 利用数学上的相关公式,

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

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 $U=\mathrm{e}^{-\beta W}$,

$$\rho_U(U)=\rho_W(W(U))\left|\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}U}\right|=\rho_W(-\frac{1}{\beta}\ln U)\frac{1}{\beta U} \tag{3.2}$$

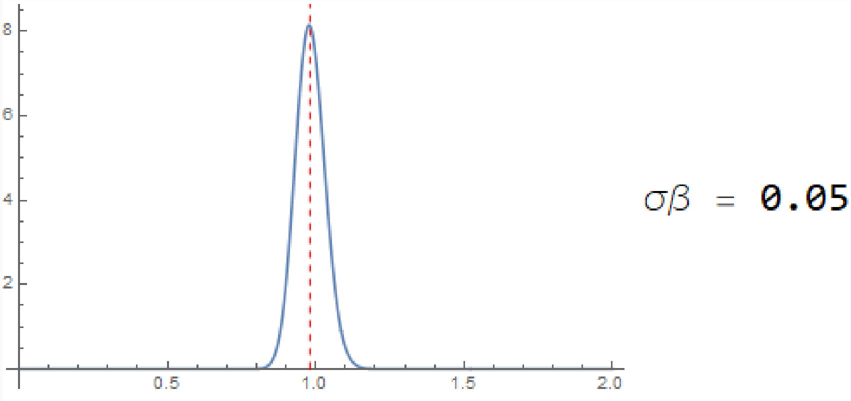


图 3: 概率分布的偏离

体系选择

我们必须要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.

体系选择

我们必须要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!

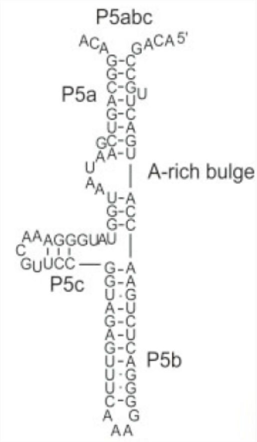


图 4: RNA

实验对系综的逼近

$$\left\langle e^{-\beta W} \right\rangle = \lim_{N\to\infty} \left\langle e^{-\beta W} \right\rangle_N \tag{3.3}$$

三种对自由能的估计，

$$\begin{aligned} \text{Average work: } & W_A = \langle W \rangle_N \\ \text{Fluctuation-dissipation estimate: } & W_{FD} = \langle W \rangle_N - \frac{1}{2}\beta\sigma^2 \\ \text{Jarzynski equality: } & W_{JE} = \left\langle e^{-\beta W} \right\rangle_N \end{aligned} \tag{3.4}$$

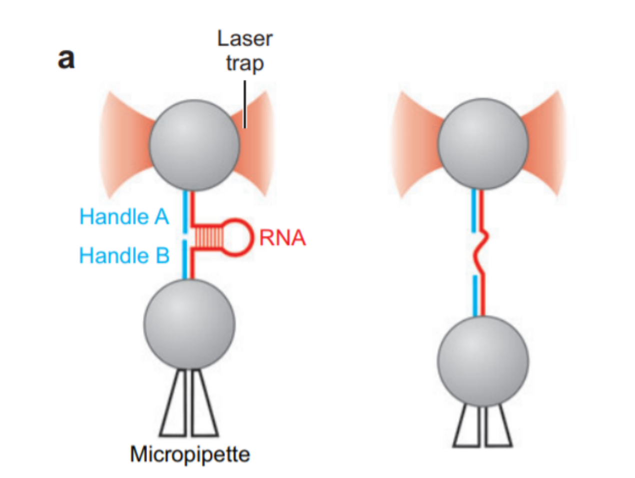
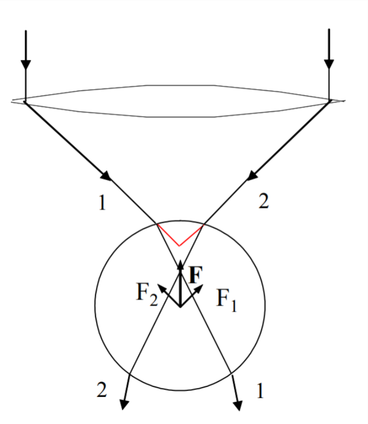
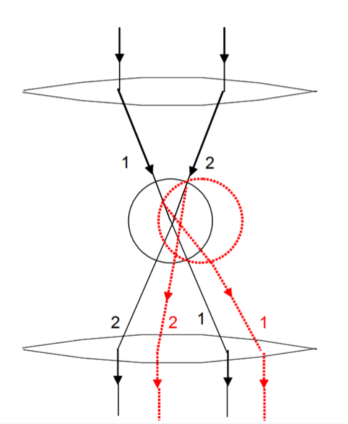


图 5: 实验设计

光镊



(a)



(b)

图 6: 光镊

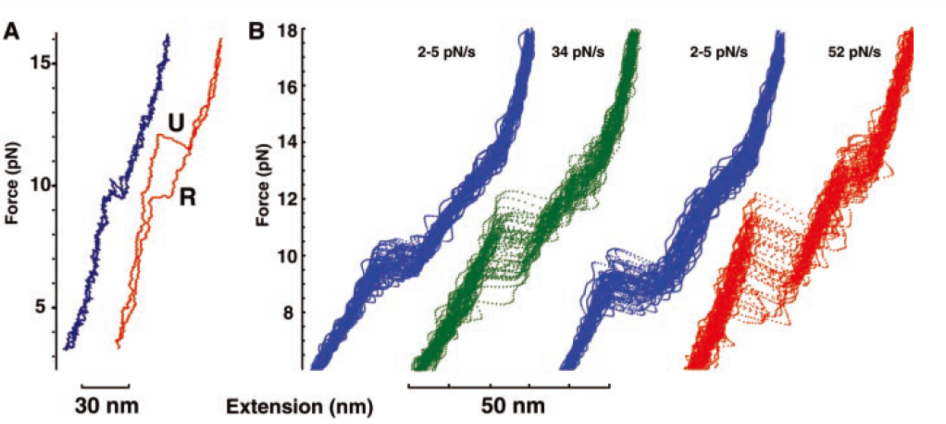

A
B
Force (pN)
15
10
5
U
R
30 nm
18
16
14
12
10
8
2-5 pN/s
34 pN/s
2-5 pN/s
52 pN/s
Extension (nm)
50 nm

图 7: F-z 曲线

实验结果

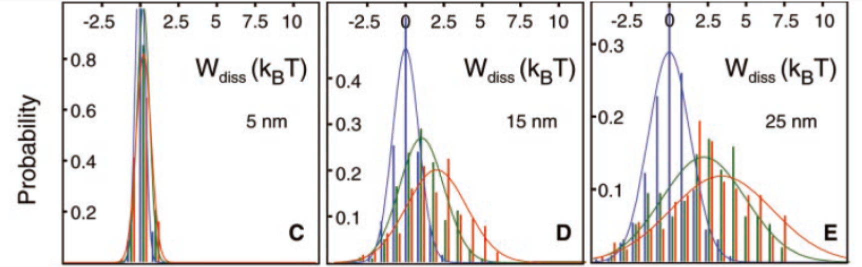


图 8: $W_{\text{diss}} = W - \Delta F$ 分布

实验结果

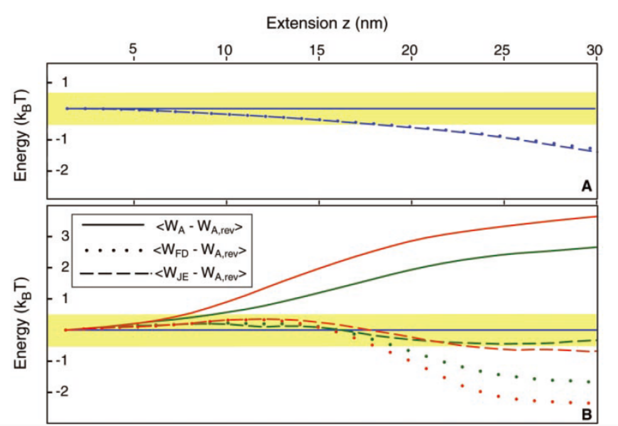
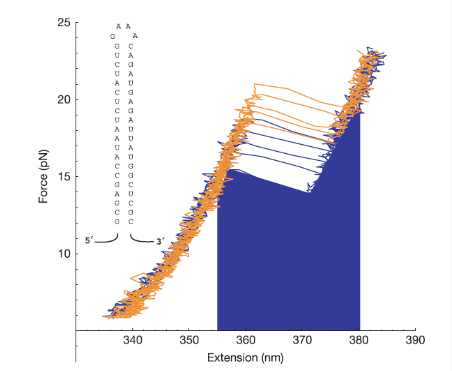


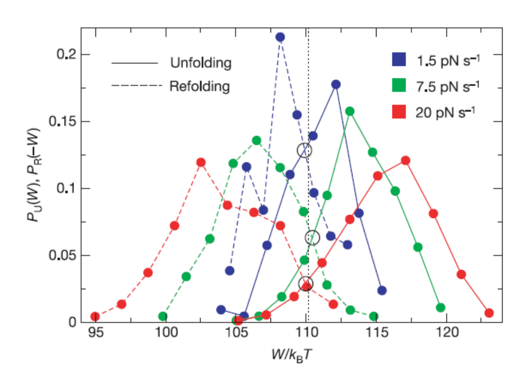
图 9: 三种估计的对比

CFT 的实验验证



Force (pN)
Extension (nm)
5′
3′

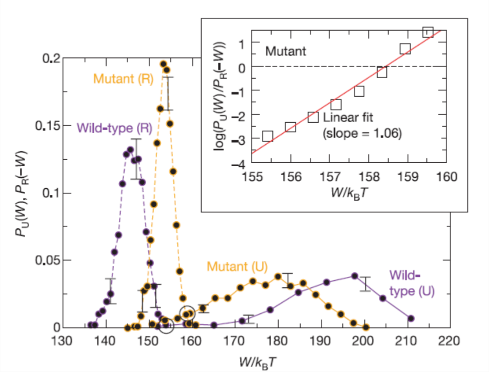
(a)



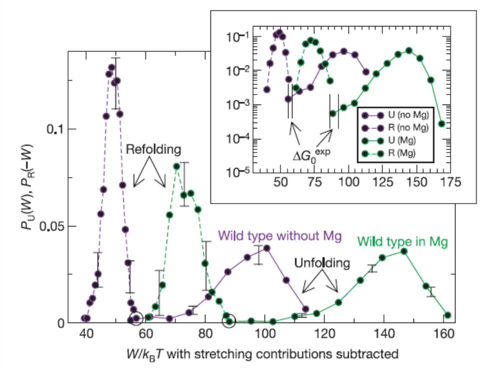
Unfolding
Refolding
1.5 pN s⁻¹
7.5 pN s⁻¹
20 pN s⁻¹
$P_U(W), P_R(-W)$
W/k_BT

(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. 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. 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. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.2690.

References iii

[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. 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).