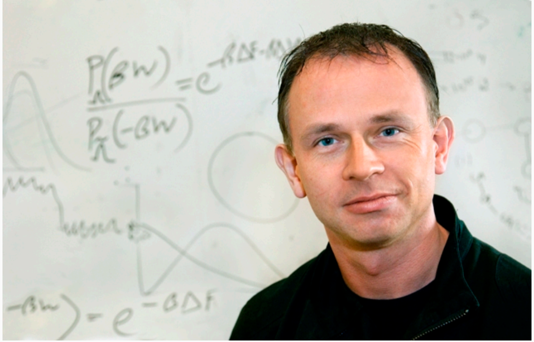
Jarzynski Equality

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，

$$\rho(\boldsymbol{x}) = \mathrm{e}^{\beta(F-H(\boldsymbol{x}))}, \quad \int_\Gamma \mathrm{d}\boldsymbol{x}\ \rho(\boldsymbol{x}) = 1, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \tag{1.1}$$

F 为自由能，由归一化决定，

$$\mathrm{e}^{-\beta F} = \int_\Gamma \mathrm{d}\boldsymbol{x}\ \mathrm{e}^{-\beta H(\boldsymbol{x})} \tag{1.2}$$

更加普适的定义是，

$$F = \langle H \rangle - TS, \quad S = -\int_\Gamma \mathrm{d}\boldsymbol{x}\ \rho(\boldsymbol{x}) \ln \rho(\boldsymbol{x}) \tag{1.3}$$

热力学第二定律

热力学第二定律,

$$\text{đ}Q \leqslant T\mathrm{d}S \tag{1.4}$$

当系统和大热库始终处于热平衡的情况下, 从 $A \to B$,

$$F_B - F_A = \Delta F \leqslant W^F \tag{1.5}$$

统计解释,

$$\Delta F \leqslant \langle W^F \rangle = \int W \rho^F(W) \mathrm{d}W \tag{1.6}$$

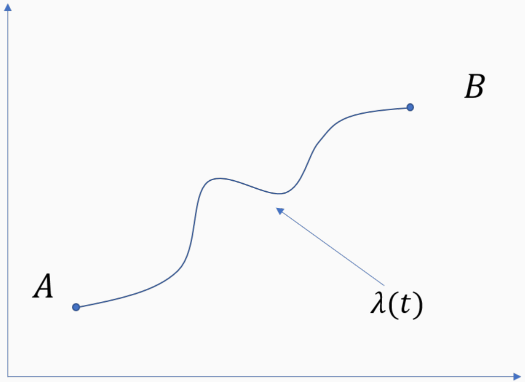


图 1: 哈密顿量参数空间

热力学第二定理

我们考虑一下逆过程, $B \to A$,

$$F_A - F_B \leqslant \langle W^R \rangle = \int W\rho^R(W)\mathrm{d}W \quad (1.7)$$

把两个过程放在一起观察,

$$-\langle W^R \rangle \leqslant \Delta F \leqslant \langle W^F \rangle \qquad (1.8)$$

我们考虑一下逆过程, $B \to A$,

$$F_A - F_B \leqslant \langle W^R \rangle = \int W\rho^R(W)\mathrm{d}W \quad (1.7)$$

把两个过程放在一起观察,

$$-\langle W^R \rangle \leqslant \Delta F \leqslant \langle W^F \rangle \quad (1.8)$$

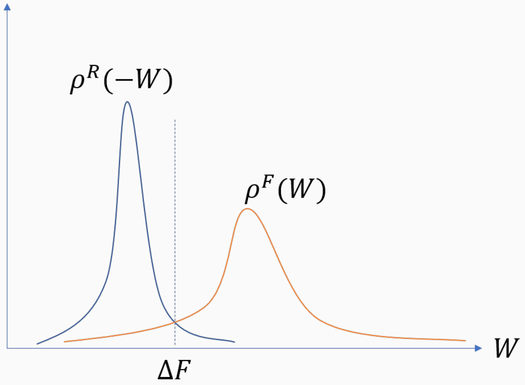


图 2: 概率分布

主要结论

- Jarzynski Equality(JE):

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \mathrm{e}^{-\beta \Delta F} \tag{1.9}$$

- Crooks Fluctuation Theorrem(CFT):

$$\frac{P^F(\omega)}{P^R(-\omega)} = \mathrm{e}^{\omega} \quad \Rightarrow \quad \frac{\rho^F(W)}{\rho^R(-W)} = \mathrm{e}^{\beta(W-\Delta F)} \tag{1.10}$$

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,

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \mathrm{e}^{-\beta \Delta F} \tag{1.11}$$

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

$$\mathrm{e}^{-\beta F_\lambda} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\ \mathrm{e}^{-\beta H(\boldsymbol{x},\lambda)} \tag{1.12}$$

证明

系统哈密顿量变化,

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W \quad \Leftrightarrow \quad \mathrm{d}H(\boldsymbol{x}(t), \lambda(t)) = \mathrm{d}\boldsymbol{x}\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{x}} + \mathrm{d}\lambda\frac{\partial H}{\partial \lambda} \tag{1.13}$$

可以知道做功 W,

$$W = \int_0^{t_s} \mathrm{d}t\, \dot{\lambda}\frac{\partial H}{\partial \lambda} = H(\boldsymbol{x}(t_s), B) - H(\boldsymbol{x}(0), A) \tag{1.14}$$

W 与路径无关, $W = W((x_0))$,

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}(0)\, \frac{\mathrm{e}^{-\beta H(\boldsymbol{x}(0),A)}}{Z_A} \cdot \mathrm{e}^{H(\boldsymbol{x}(t_s),B)-H(\boldsymbol{x}(0),A)} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}(0)\, \frac{\mathrm{e}^{-\beta H(\boldsymbol{x}_(t_s),B)}}{Z_A} \tag{1.15}$$

证明

根据 Liouville 定理,

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

$$\Rightarrow \quad \left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \mathrm{e}^{-\beta \Delta F} \tag{1.16}$$

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,

$$G(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}') = H(\boldsymbol{x}) + H'(\boldsymbol{x}') + h_{int}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}') \tag{1.17}$$

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.

Markov Chain and Detailed Balance

Markov Chain

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

$$\Pr(X_{n+1} = a_{n+1} | X_n = a_n, X_{n-1} = a_{n-1}, \ldots) = \Pr(X_{n+1} = a_{n+1} | X_n = a_n) \quad (1.18)$$

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,

$$M_{n,ij} = \Pr\big(X_{n+1} = x_i | X_n = x_j\big), \ \sum_i M_{n,ij} = 1 \quad (1.19)$$

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

$$\boldsymbol{\pi}^{(n+1)} = M_n \boldsymbol{\pi}^{(n)} = M_n M_{n-1} \cdots M_0 \boldsymbol{\pi}^{(0)} \quad (1.20)$$

对于连续变量和连续时间的情形,

$$\rho(\boldsymbol{x}, t) = \int p(\boldsymbol{x}, t; \boldsymbol{x}', t')\rho(\boldsymbol{x}', t')\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \tag{1.21}$$

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).

$$p(\boldsymbol{x}, t; \boldsymbol{x}', t') = p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, \Delta t) \tag{1.22}$$

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,

$$\rho(\boldsymbol{x}) = \int p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, t)\rho(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \quad \forall t > 0 \tag{1.23}$$

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

$$\rho(\hat{\boldsymbol{x}})p(\hat{\boldsymbol{x}} \to \hat{\boldsymbol{x}}', t) = \rho(\boldsymbol{x}')p(\boldsymbol{x}' \to \boldsymbol{x}, t) \tag{1.24}$$

$\hat{\boldsymbol{x}}$ 表示时间反演, i.e. $q \to q, p \to -p$.(这也被称为微观可逆性)

Markov Chain and Detailed Balance

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	$\mathrm{e}^{-\beta(H(\boldsymbol{x}')-H(\hat{\boldsymbol{x}}))}$	$\mathrm{e}^{-\beta(\Delta H+p\Delta V)}$

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 $\rho(\omega)$,

$$\rho(\omega) = \int \delta(\omega(x) - \omega)f(x)\mathrm{d}x \tag{1.25}$$

Crooks Fluctuation Theorem

$$\frac{P^F(\omega)}{P^R(-\omega)} = \mathrm{e}^{\omega} \tag{1.26}$$

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.

$k_B = 1$

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,

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

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

$$\begin{aligned}\mathcal{P}^F[\boldsymbol{x}(t)]\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_\tau &\approx \rho_0^F(\boldsymbol{x}_0)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 p_1(\boldsymbol{x}_0\to\boldsymbol{x}_1,t_1)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots p_n(\boldsymbol{x}_{n-1}\to\boldsymbol{x}_\tau,\tau-t_{n-1})\mathrm{d}\boldsymbol{x}_\tau \\ \mathcal{P}^R[\hat{\boldsymbol{x}}(\tau-t)]\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_\tau &\approx \mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 p_1(\hat{\boldsymbol{x}}_0\leftarrow\hat{\boldsymbol{x}}_1,t_1)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots p_n(\hat{\boldsymbol{x}}_{n-1}\leftarrow\hat{\boldsymbol{x}}_\tau,\tau-t_{n-1})\mathrm{d}\boldsymbol{x}_\tau\rho_\tau^R(\hat{\boldsymbol{x}}_\tau)\end{aligned} \tag{1.27}$$

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,

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

证明

可以得到微观可逆性条件,

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathcal{P}^F[\boldsymbol{x}(t)]}{\mathcal{P}^R[\hat{\boldsymbol{x}}(\tau-t)]} &= \frac{\rho_0^F(\boldsymbol{x}_0)}{\rho_\tau^R(\hat{\boldsymbol{x}}_\tau)} \exp\left(-\beta\sum_i [H(\boldsymbol{x}_i,\lambda_i) - H(\boldsymbol{x}_{i-1},\lambda_i)]\right) \\
&= \frac{\rho_0^F(\boldsymbol{x}_0)}{\rho_\tau^R(\hat{\boldsymbol{x}}_\tau)} \exp\left(-\beta\int \mathrm{d}t\, \dot{\boldsymbol{x}} \frac{\partial H(\boldsymbol{x},\lambda)}{\partial \boldsymbol{x}}\right) \\
&= \frac{\rho_0^F(\boldsymbol{x}_0)}{\rho_\tau^R(\hat{\boldsymbol{x}}_\tau)} \exp(-\beta Q)
\end{aligned}
\tag{1.28}
$$

证明

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

$$\omega^F = \ln \rho_0^F(\boldsymbol{x}(0)) - \ln \rho_\tau^F(\boldsymbol{x}(\tau)) - \beta Q \tag{1.29}$$

从而,

$$\mathrm{e}^{\omega^F} = \frac{\rho_\tau^R(\hat{\boldsymbol{x}}(\tau))}{\rho_\tau^F(\boldsymbol{x}(\tau))} \cdot \frac{\mathcal{P}^F[\boldsymbol{x}(t)]}{\mathcal{P}^R[\hat{\boldsymbol{x}}(\tau - t)]} = \frac{\mathcal{P}^F[\boldsymbol{x}(t)]}{\mathcal{P}^R[\hat{\boldsymbol{x}}(\tau - t)]} \tag{1.30}$$

最后一个等号我们假设有一个时间反演对称性,

$$\rho^F(\boldsymbol{x}) = \rho^R(\hat{\boldsymbol{x}}) \tag{1.31}$$

也可以得到 $\omega^R = -\omega^F$

证明

至此, 我们可以求出 $P^F(\omega)$,

$$\begin{aligned} P^F(\omega) &= \int \delta(\omega - \omega^F)\mathcal{P}^F[\boldsymbol{x}(t)]\mathcal{D}[\boldsymbol{x}(t)] \\ &= \mathrm{e}^{\omega} \int \delta(\omega + \omega^R)\mathcal{P}^R[\hat{\boldsymbol{x}}(\tau - t)]\mathcal{D}[\boldsymbol{x}(t)] \\ &= \mathrm{e}^{\omega} P^R(-\omega) \end{aligned} \tag{1.32}$$

CFT→JE

对于初末态是正则系综平衡态的情形,

$$\rho_0^F(\boldsymbol{x}) = \mathrm{e}^{\beta(F_A - H(\boldsymbol{x},A))}, \quad \rho_\tau^F(\boldsymbol{x}) = \mathrm{e}^{\beta(F_B - H(\boldsymbol{x},B))} \tag{1.33}$$

从而, 熵产生为,

$$\begin{aligned} \omega^F &= \ln \rho_0^F(\boldsymbol{x}(0)) - \ln \rho_\tau^F(\boldsymbol{x}(\tau)) - \beta Q \\ &= \beta(H(\boldsymbol{x}(0), B) - H(\boldsymbol{x}(\tau), A) - Q) - \beta(F_B - F_A) \\ &= \beta(W - \Delta F) \end{aligned} \tag{1.34}$$

因此可以知道,

$$\frac{P^F(\omega)}{P^R(-\omega)} = \mathrm{e}^{\omega} \quad \Rightarrow \quad \frac{\rho^F(W)}{\rho^R(-W)} = \mathrm{e}^{\beta(W - \Delta F)} \tag{1.35}$$

CFT→JE

$$\left\langle \mathrm{e}^{\beta(-W+\Delta F)} \right\rangle_F = \int \mathrm{d}W \rho^F(W) \mathrm{e}^{\beta(-W+\Delta F)} = \int \mathrm{d}W \rho^R(-W) = 1 \tag{1.36}$$

CFT→JE

$$\left\langle e^{\beta(-W+\Delta F)} \right\rangle_F = \int dW \rho^F(W) e^{\beta(-W+\Delta F)} = \int dW \rho^R(-W) = 1 \tag{1.36}$$

热力学第二定理统计解释,

$$\langle \mathrm{e}^{-\omega} \rangle = \int \mathrm{d}\omega P^F(\omega)\mathrm{e}^{-\omega} = \int \mathrm{d}\omega P^R(-\omega) = 1 \tag{1.37}$$

利用 Jensen 不等式,

$$1 = \langle \mathrm{e}^{-\omega} \rangle \geqslant \mathrm{e}^{-\langle \omega \rangle} \quad \Rightarrow \quad \langle \omega \rangle \geqslant 0 \tag{1.38}$$

Experiment