基于 Caldeira-Leggett 哈密顿量推导剪切流下的广义朗之万方程及其涨落耗散定理

Sara Pelargonio[1], * 和 Alessio Zaccone[1], †

[1] *Department of Physics "A. Pontremoli", University of Milan, via Celoria 16, 20133 Milan, Italy*（日期：2023年2月9日）

我们从第一性原理出发，推导剪切流下的朗之万方程及其相应的涨落耗散定理。简单流体中的剪切流已通过数值模拟得到广泛研究。大多数研究都假定朗之万方程为马尔可夫形式，并包含一个简单的斯托克斯型剪切阻力项 、。然而，这种选择从未得到第一性原理的论证。我们从一个粒子-热浴系统出发，该系统由经典 Caldeira-Leggett 哈密顿量描述，并按照 Hoover 的 DOLLS 方法加入一个与应变率张量成正比的项，据此推导剪切系统的广义朗之万方程。随后，我们解析地计算了不同区间内的噪声时间相关函数。根据剪切率的强度，我们可以区分近平衡态和远离平衡态。根据本文给出的结果，文献中假定的标准、简洁的剪切流下马尔可夫朗之万方程形式，仅在剪切率远低于热浴有效振动温度的极弱剪切极限下才成立。即使剪切率仅略高于这一水平，（广义）朗之万方程也会表现出强烈的非马尔可夫性，并可推导出非平凡的涨落耗散定理。

arXiv:2302.03982v1 [cond-mat.soft] 8 Feb 2023

I. 引言

布朗运动理论是非平衡统计力学的一个里程碑，因为它为非平衡系统的动力学提供了简单而有效的近似。布朗粒子与溶剂分子组成的热浴相互作用，并受到外力场作用，其运动可用朗之万方程 [1, 2]或 Smoluchowski（Fokker-Planck）方程 [3, 4]描述。在朗之万方法中，粒子与溶剂（隐含）分子的相互作用同时产生摩擦和随机性：粒子速度的快速变化因黏度而耗散。朗之万方程是扩散方程和涨落耗散定理的基础。事实上，由于噪声和摩擦在物理上源于与热浴分子的相互作用，因此存在一种数学关系，将噪声涨落与摩擦联系起来。传统上，这种关系遵循第二涨落耗散定理（FDT），给出了噪声涨落幅度与摩擦核 [5, 6]之间的比例关系

$$\langle F(t)F(s)\rangle \propto k_B T K(t-s). \tag{1}$$

通常，在处理朗之万方程时，会对噪声的平均值以及摩擦核的表达式作出一些假设。在大多数应用中，假设噪声函数为"白噪声"，也就是说，其均值为零，且时间关联函数与狄拉克 δ 函数成正比。具有白噪声和恒定摩擦系数的朗之万方程用于描述马尔可夫过程。

在溶剂未受任何外部驱动力扰动的情况下，粒子的布朗运动已得到广泛研究 [6, 7]。然而，许多研究将其应用扩展到了非平衡和受驱动溶剂 [8, 9]，例如流体流动。在各种流体流动中，剪切流是最常见的例子之一，在航空航天工程 [10, 11], 、大气物理学 [12, 13], 、胶体系统 [3, 14, 15] 或等离子体物理学 [16, 17]等领域都有理论和实际应用。此外，研究软物质系统时，确定流动条件下胶体分散体的微观结构 [4, 18–21] ，以及理解和描述溶质在通道流中的扩散 [22]，也十分重要。

朗之万形式体系广泛用于数值模拟，以研究非平衡玻璃态材料的物理性质 [23–25]。通常，在进行模拟时，会假设一个剪切朗之万方程 [26–28], ，既包括其原始的欠阻尼形式[29]

$$m\dot{\mathbf{v}} = -\zeta\mathbf{p} + \mathbf{F}(t) - V'[\mathbf{r}] + \dot{\gamma}\zeta y\hat{\mathbf{x}} \tag{2}$$

并在过阻尼极限下 [24, 30]

$$\zeta\big(\mathbf{v}(t) - \dot{\gamma}y\hat{\mathbf{x}}\big) = -V'[\mathbf{r}] + \mathbf{F}(t) \tag{3}$$

其中，$\mathbf{r}$ 是粒子的位置，ζ 是摩擦系数，y 是粒子沿 y 轴的位置分量，而 $\dot{\gamma}$ 是应变率或剪切率。

然而，尽管剪切朗之万方程得到了广泛应用，但据我们所知，迄今尚未给出其第一性原理数学推导，包括剪切率依赖的摩擦核的具体形式。在以往的尝试中，我们应提及文献 [29], 中的重要工作，其中朗之万方程

*电子邮箱：sara.pelargonio@studenti.unimi.it
†电子邮箱：alessio.zaccone@unimi.it

剪切流是利用Mori-Zwanzig投影算符方法从第一性原理推导出来的。然而，该工作并未得到摩擦记忆核的明确形式。若不了解记忆核，就不可能研究噪声的随机性质，也无法推导出有意义的涨落耗散关系。

剪切流系统一直被用作驱动系统的实例，以研究非平衡条件下涨落耗散关系的有效性 [23, 31, 32]。研究发现，第一涨落耗散定理（涨落耗散定理）与平衡态情形不同 [32–35] ；但另一方面，根据一些近期研究[36, 37], ，即使远离平衡，第二涨落耗散定理也应当成立。因此，即使在远离平衡等更一般的情形下，第二涨落耗散定理也能用于研究系统的某些性质。

一些研究 [38, 39]证明，在驱动环境的情况下，需要扩展第二涨落耗散定理。因此，从第一性原理推导剪切流作用下系统的第二涨落耗散定理具有重要意义。事实上，众所周知，马尔可夫性往往只是对真实非马尔可夫行为的一种近似；外力场是否会影响剪切系统的随机性，以及最终会如何影响，目前仍不清楚。因此，有必要为剪切流系统推导一个扩展的涨落耗散定理，而不对随机噪声的性质作任何先验假设。

因此，我们从第一性原理出发，严格推导了剪切流条件下的朗之万方程及其相关的第二涨落耗散定理。我们遵循 Zwanzig 最初提出的粒子-浴哈密顿方法 [6] ，以推导描述简单布朗运动的朗之万方程。该方法已用于其他外部时变驱动系统 [2] ，但从未应用于受外部剪切力作用的流体；这类流体是整类非平衡耗散系统的典型代表。

II. 理论

A. DOLLS张量方法

从历史上看，最早用于黏性流计算的方法是 Hoover 的 DOLLS张量方法 [40]。该方法基于这样一种思想：任何机械流都可以通过指定应变率张量$\mathbf{u}$在空间和时间上的依赖关系来描述；该张量刻画了任意内坐标$\mathbf{q}$随时间变化的速率，其关系为

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{q} \cdot \nabla \mathbf{u}. \tag{4}$$

如果标准守恒原理成立，那么相应的动量变化为：

$$\dot{\mathbf{p}} = -\nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{p} \tag{5}$$

一个微观哈密顿量包含由势能和动能项引起的坐标和动量的通常变化，以及由 DOLLS张量 $\mathbf{qp} : \nabla \mathbf{u}$ 所描述的外加宏观机械形变引起的变化，其形式为：

$$\mathcal{H} = \Phi(\mathbf{q}) + K(\mathbf{p}) + \mathbf{qp} : \nabla \mathbf{u}. \tag{6}$$

相应的运动方程可以通过数值积分求解，并用于对流体流动系统进行数值模拟 [41]。

后来，人们在 [42–44]提出了一种称为 SLLOD 的替代计算方法。该方法基于不同的微观运动方程，但仍描述相同的宏观流动，并且符合热力学原理。然而，与 DOLLS 张量方程不同，SLLOD 运动方程无法由任何哈密顿量推导得出。SLLOD 运动方程如下：

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{q}} &= \frac{\mathbf{p}}{m} + \mathbf{q} \cdot \nabla \mathbf{u} \\ \dot{\mathbf{p}} &= \mathbf{F} - \mathbf{p} \cdot \nabla \mathbf{u}. \end{aligned} \tag{7}$$

已有研究证明 [42] ，这些方程产生的耗散与 DOLLS 方程相同。许多研究 [43, 45–48] 比较了 DOLLS 和 SLLOD 算法得到的结果，并指出在某些情况下，两者可能得出不同结果，例如剪切作用下粒子旋转的方向，或预测的法向应力值略有不同。尽管通常更倾向于采用 SLLOD 方法，DOLLS 张量哈密顿量仍被广泛用作描述微观流动的唯一哈密顿量，因此本文采用的模型将以它为出发点。

B. 模型

我们考虑一种均匀平面库埃特流，参见图1，其由应变率张量描述

$$\nabla \mathbf{u} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial x} \\ \frac{\partial u_x}{\partial y} & \frac{\partial u_y}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 \end{pmatrix} \tag{8}$$

其中 $\dot{\gamma}$ 是剪切速率，为简便起见，假设其为常数。应变率张量决定的速度变化为

$$\mathbf{v} = \nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{x} = \dot{\gamma} y \hat{\mathbf{x}}. \tag{9}$$

我们研究 Zwanzig 已提出的标记粒子与谐振子热浴之间的经典 Caldeira-Leggett 耦合 [49]，并添加一个新项，用以描述决定流体流动的微观形变。如上所述，

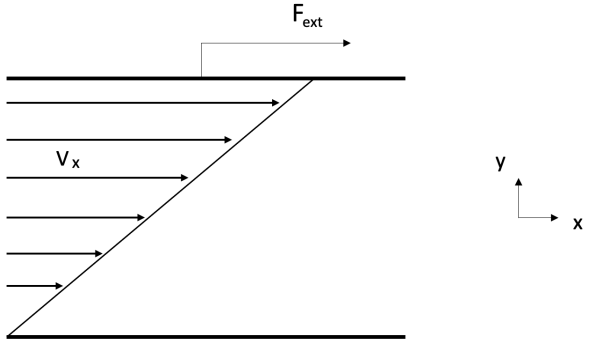

图1：推导中使用的平面库埃特简单剪切流示意图。

该项可取为与应变率张量和 DOLLS张量成正比。因此，我们将所关注系统（即胶体粒子）及其环境（即热浴的自由度）的哈密顿量取为

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_P &= \frac{P^2}{2M} + V(\mathbf{Q}) + \mathbf{Q}\mathbf{P} : \nabla\mathbf{u} \\ \mathcal{H}_B &= \sum_i \Big[\frac{p_i^2}{2} + \frac{1}{2}\omega_i^2\Big(\mathbf{q}_i - \frac{c_i}{\omega_i^2}\mathbf{Q}\Big)^2 + \mathbf{q}_i\mathbf{p}_i : \nabla\mathbf{u}\Big]\end{aligned} \tag{10}$$

其中，**(P**,**Q)** 为标记粒子的坐标，而 **(p**$_i$,**q**$_i$**)** 为热浴的自由度。它们被建模为谐振子，振荡频率为 ω_i ，并与标记粒子发生双线性相互作用。假设标记粒子对其环境的扰动较弱，因此耦合较小。耦合强度由常数c_i决定，该常数称为标记粒子与第 i 个热浴振子之间的耦合强度。采用 DOLLS 应变率张量方程（8）后，哈密顿量变为

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_P &= \frac{P^2}{2M} + V(\mathbf{Q}) + \dot{\gamma}Q_yP_x\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{y}} \\ \mathcal{H}_B &= \sum_i \Big[\frac{p_i^2}{2} + \frac{1}{2}\omega_i^2\Big(\mathbf{q}_i - \frac{c_i}{\omega_i^2}\mathbf{Q}\Big)^2 + \dot{\gamma}q_{iy}p_{ix}\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{y}}\Big].\end{aligned} \tag{11}$$

除 $\dot{\gamma}$ 中的新项外（这些项源于 DOLLS 模型对施加于系统的应变率的描述），上述哈密顿量与文献 [2, 6, 49–52] 中广泛使用的标准（经典）Caldeira-Leggett 哈密顿量一致。

定义中括号内的第二项显然破坏了平移不变性。应当指出，经过适当重整化的势$\tilde{V}$**(Q)** $\equiv V$**(Q)** $-\frac{1}{2}\sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i^2}Q^2$提供了一个“反项”，使哈密顿量具有平移不变性，正如多位作者 [49–51, 53]所强调的那样。由于在我们的研究中，势 V**(Q)**未作具体说明，因此我们可以隐含地假设，式（11）中的 V**(Q)**包含这样的反项，从而使哈密顿量具有平移不变性。

此外，我们假设外部形变场同时作用于标记粒子和热浴中的粒子，下一节中给出的所有结果均基于这一假设推导而来。这并非唯一可能的情况，因为可以设想，标记粒子也会由于与热浴自由度的相互作用而发生流动，而只有后者受到形变作用。我们将在后文证明，这一假设会导致形式略有不同的剪切朗之万方程。

C. 推导

式（11）中的哈密顿量导出如下运动方程组

$$\begin{aligned}\dot{Q}_x &= \frac{P_x}{M} + \dot{\gamma}Q_y(t) \\ \dot{Q}_y &= \frac{P_y}{M} \\ \dot{P}_x &= -V'[\mathbf{Q}]_x + \sum_i c_i\Big(q_{ix} - \frac{c_iQ_x}{\omega_i^2}\Big) \\ \dot{P}_y &= -V'[\mathbf{Q}]_y - \dot{\gamma}P_y(t) + \sum_i c_i\Big(q_{iy} - \frac{c_iQ_y}{\omega_i^2}\Big) \\ \dot{q}_{ix} &= p_{ix} + \dot{\gamma}q_{iy} \\ \dot{q}_{iy} &= p_{iy} \\ \dot{p}_{ix} &= -\omega^2 q_{ix} + c_iQ_x \\ \dot{p}_{iy} &= -\omega^2 q_{iy} - \dot{\gamma}p_{ix} + c_iQ_y.\end{aligned} \tag{12}$$

我们首先考虑热浴坐标的常微分方程组。分别考察向量的各个分量即可对其求解。用矩阵形式表示为

$$\dot{\mathbf{y}} = \mathbf{A}\mathbf{y} + \mathbf{C} \tag{13}$$

其中

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ p_x \\ p_y \end{pmatrix} \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -\omega^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\omega^2 & -\dot{\gamma} & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ Q_x \\ Q_y \end{pmatrix} \tag{14}$$

并通过对**A**进行对角化，将变量变换到**A**的特征向量基上，利用杜阿梅尔公式求解解耦后的系统，然后执行逆变量变换来求解。由此得到

$$
\begin{aligned}
q_{ix}(t) = &\frac{c_i}{4\omega_i}\int_0^t dt' Q_y(t')\Big(e^{-\lambda_2(t-t')} + e^{\lambda_2(t-t')}\Big) + \frac{c_i}{4\omega_i}\frac{\sqrt{\dot\gamma-\omega_i}}{\sqrt{\omega_i}}\int_0^t dt' Q_x(t')\Big(e^{-\lambda_2(t-t')} - e^{\lambda_2(t-t')}\Big)\\
&- \frac{c_i}{4\omega_i}\int_0^t dt' Q_y(t')\Big(e^{\lambda_4(t-t')} + e^{-\lambda_4(t-t')}\Big) - \frac{c_i}{4\omega_i}\frac{\sqrt{\dot\gamma+\omega_i}}{\sqrt{-\omega_i}}\int_0^t dt' Q_x(t')\Big(e^{-\lambda_4(t-t')} - e^{\lambda_4(t-t')}\Big)\\
&+ \frac{\sqrt{\dot\gamma-\omega_i}}{4\omega_i^2\sqrt{\omega_i}}p_{ix}(0)\Big(e^{-\lambda_2 t} - e^{\lambda_2 t}\Big) + \frac{p_{iy}(0)}{4\omega_i}\Big(e^{-\lambda_2 t} + e^{\lambda_2 t}\Big) - \frac{\omega_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}{4\omega_i^2}p_{ix}(0)e^{\lambda_4 t}\\
&- \frac{p_{iy}(0)}{4\omega_i}\Big(e^{-\lambda_4 t} + e^{\lambda_4 t}\Big) - \frac{\dot\gamma+\omega_i}{4\omega_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}p_{ix}(0)e^{-\lambda_4 t} + \frac{\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}{4\omega_i}q_{iy}(0)\Big(e^{\lambda_2 t} - e^{-\lambda_2 t}\Big)\\
&+ \frac{\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}{4\omega_i}q_{iy}(0)\Big(e^{-\lambda_4 t} - e^{\lambda_4 t}\Big) + \frac{q_{ix}(0)}{4}\Big(e^{-\lambda_4 t} + e^{\lambda_4 t}\Big) + \frac{q_{ix}(0)}{4}\Big(e^{-\lambda_2 t} + e^{\lambda_2 t}\Big)
\end{aligned}
\tag{15}
$$

and

$$
\begin{aligned}
q_{iy}(t) = &\frac{c_i}{4\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}\int_0^t dt' Q_y(t')\Big(e^{\lambda_2(t-t')} - e^{-\lambda_2(t-t')}\Big) - \frac{c_i}{4\omega_i}\int_0^t dt' Q_x(t')\Big(e^{\lambda_2(t-t')} + e^{-\lambda_2(t-t')}\Big)\\
&+ \frac{c_i}{4\sqrt{-\omega(\dot\gamma+\omega_i)}}\int_0^t dt' Q_y(t')\Big(e^{\lambda_4(t-t')} - e^{-\lambda_4(t-t')}\Big) + \frac{c_i}{4\omega_i}\int_0^t dt' Q_x(t')\Big(e^{\lambda_4(t-t')} + e^{-\lambda_4(t-t')}\Big)\\
&+ \frac{p_{ix}(0)}{4\omega_i}\Big(e^{\lambda_2 t} + e^{-\lambda_2 t}\Big) - \frac{p_{ix}(0)}{4\omega_i}\Big(e^{\lambda_4 t} + e^{-\lambda_4 t}\Big) + \frac{p_{iy}(0)}{4\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}\Big(e^{\lambda_2 t} - e^{-\lambda_2 t}\Big)\\
&+ \frac{p_{iy}(0)}{4\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}\Big(e^{\lambda_4 t} - e^{-\lambda_4 t}\Big) + \frac{\omega_i}{4\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}q_{ix}(0)\Big(e^{\lambda_2 t} - e^{-\lambda_2 t}\Big)\\
&- \frac{\omega_i}{4\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}q_{ix}(0)\Big(e^{\lambda_4 t} - e^{-\lambda_4 t}\Big) + \frac{q_{iy}(0)}{4}\Big(e^{\lambda_2 t} + e^{-\lambda_2 t}\Big) + \frac{q_{iy}(0)}{4}\Big(e^{\lambda_4 t} + e^{-\lambda_4 t}\Big)
\end{aligned}
\tag{16}
$$

其中

$$
\begin{aligned}
\lambda_2 &= \sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}\\
\lambda_4 &= \sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}
\end{aligned}
\tag{17}
$$

是**A**的特征值，以及 $\lambda_1 = -\lambda_2$ 和 $\lambda_3 = -\lambda_4$。

对积分进行分部积分，并将这些解代入式（12）中关于 $P_x(t)$ 和 $P_y(t)$ 的方程后，我们得到以下含剪切流的广义朗之万方程（GLE）：

$$
\dot{\mathbf{P}} = -V'[\mathbf{Q}] - \dot\gamma P_x(t) + \mathbf{F}(t) - \int_0^t dt' \mathbf{K}_{tot}(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')
\tag{18}
$$

显式依赖于**Q**或其某个笛卡尔分量的项不得出现在运动方程中，因为它们依赖于粒子的位置，因此对于具有平移不变性的系统必须为零，正如 Andersen [54] 以及 Ray 和 Rahman [55]已经指出的那样。

此外，记忆核是以下四个表达式之和：$\mathbf{K}_{tot} = \mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 + \mathbf{K}_3 + \mathbf{K}_4$ 其表达式为

$$
\begin{aligned}
\mathbf{K}_1 &= \begin{pmatrix} 0 & -\sum_i \frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}\Big(e^{\lambda_2(t-t')}-e^{-\lambda_2(t-t')}\Big) \\ \sum_i \frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}\Big(e^{\lambda_2(t-t')}-e^{-\lambda_2(t-t')}\Big) & 0 \end{pmatrix} \\
\mathbf{K}_2 &= \begin{pmatrix} \sum_i \frac{c_i^2}{4\omega_i^2}\Big(e^{\lambda_2(t-t')}+e^{-\lambda_2(t-t')}\Big) & 0 \\ 0 & -\sum_i \frac{c_i^2}{4\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}\Big(e^{\lambda_2(t-t')}+e^{-\lambda_2(t-t')}\Big) \end{pmatrix} \\
\mathbf{K}_3 &= \begin{pmatrix} 0 & \sum_i \frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}\Big(e^{\lambda_4(t-t')}+e^{-\lambda_4(t-t')}\Big) \\ -\sum_i \frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}\Big(e^{\lambda_4(t-t')}-e^{-\lambda_4(t-t')}\Big) & 0 \end{pmatrix} \\
\mathbf{K}_4 &= \begin{pmatrix} \sum_i \frac{c_i^2}{4\omega_i^2}\Big(e^{\lambda_4(t-t')}+e^{-\lambda_4(t-t')}\Big) & 0 \\ 0 & \sum_i \frac{c_i^2}{4\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}\Big(e^{\lambda_4(t-t')}+e^{-\lambda_4(t-t')}\Big) \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{19}
$$

噪声函数为 with

$$
\mathbf{F}(t) = \begin{pmatrix} F_x(t) \\ F_y(t) \end{pmatrix} \tag{20}
$$

$$
\begin{aligned}
F_x(t) = \sum_i \Bigg\{ & \frac{c_i\sqrt{\dot\gamma-\omega_i}}{4\omega_i\sqrt{\omega_i}}p_{ix}(0)\Big(e^{-\lambda_2 t}-e^{\lambda_2 t}\Big) + \Big[-\frac{c_i^2}{\omega_i^2}Q_x(0)+\frac{c_i}{4}q_{ix}(0)+\frac{c_i}{4\omega_i}p_y(0)\Big]\Big(e^{\lambda_2 t}+e^{-\lambda_2 t}\Big) \\
& + \Big[-\frac{c_i^2}{4\omega_i^2}Q_x(0)+\frac{c_i}{4}q_{ix}(0)-\frac{c_i}{4\omega_i}p_{iy}(0)\Big]\Big(e^{\lambda_4 t}+e^{-\lambda_4 t}\Big) - \frac{c_i}{4\omega_i^2}\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}p_{ix}(0)e^{\lambda_4 t} \\
& + \left[\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}Q_y(0) - \frac{c_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}{4\omega_i}q_{iy}(0)\right]\Big(e^{\lambda_2 t}-e^{-\lambda_2 t}\Big) \\
& + \left[-\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}Q_y(0) + \frac{c_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}{\omega_i}q_{iy}(0)\right]\Big(e^{\lambda_4 t}-e^{-\lambda_4 t}\Big) \\
& - c_i\frac{\dot\gamma+\omega_i}{4\omega_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}p_{ix}(0)e^{-\lambda_4 t}\Bigg\}
\end{aligned}
\tag{21}
$$

$$
\begin{aligned}
F_y(t) = \sum_i \Bigg\{ & \left(-\frac{c_i^2 Q_y(0)}{4\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}+\frac{c_i}{4}q_{iy}(0)-\frac{c_i}{4\omega_i}p_{ix}\right)\Big(e^{\lambda_2 t'}+e^{-\lambda_2 t'}\Big) \\
& + \left(\frac{c_i^2 Q_x(0)}{4\omega_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}} - \frac{c_i\omega_i}{\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}q_{ix}(0) + \frac{c_i p_{iy}(0)}{4\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}\right)\Big(e^{\lambda_4 t'}-e^{-\lambda_4 t'}\Big) \\
& + \left(-\frac{c_i^2 Q_x(0)}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}} + \frac{c_i\omega_i}{\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}q_{ix}(0) + \frac{c_i p_{iy}(0)}{4\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}\right)\Big(e^{\lambda_2 t'}-e^{-\lambda_2 t'}\Big) \\
& + \left(-\frac{c_i^2 Q_y(0)}{4\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}+\frac{c_i}{4}q_{iy}(0)+\frac{c_i}{4\omega_i}p_{ix}\right)\Big(e^{\lambda_4 t'}+e^{-\lambda_4 t'}\Big)\Bigg\}
\end{aligned}
\tag{22}
$$

然后我们计算噪声 时间关联函数，假设热浴的初始条件取自

来自玻尔兹曼分布 [6]

$$\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{q}(0)d\mathbf{p}(0)\mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')e^{-\mathcal{H}_B/k_BT}. \tag{23}$$

根据外部剪切变形开始作用于系统的时间不同，会出现两种不同的物理情形。我们可以考虑这样一个系统：它在 $t = 0$ 处于力学平衡态，外部剪切扰动从 $t > 0$开始作用；也可以考虑这样一个系统：它在 $t = 0$时已经受到剪切，且不处于平衡态。也就是说，通过令玻尔兹曼权重 $\mathcal{H}_B$ 为下式，我们可以计算两种不同的时间关联函数，从而得到两种不同的涨落耗散关系：

$$\mathcal{H}_B = \sum_i \Big[\frac{p_i^2}{2} + \frac{1}{2}\omega_i^2\Big(\mathbf{q}_i - \frac{c_i}{\omega_i^2}\mathbf{Q}\Big)^2\Big] \tag{24}$$

or

$$\mathcal{H}_B = \sum_i \Big[\frac{p_i^2}{2} + \frac{1}{2}\omega_i^2\Big(\mathbf{q}_i - \frac{c_i}{\omega_i^2}\mathbf{Q}\Big)^2 + \dot{\gamma}q_{iy}p_{ix}\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{y}}\Big], \tag{25}$$

分别为。

我们计算了上述两种情形下噪声的时间关联函数。由于每个分量对应的噪声函数都有两种不同的表达式，因此分别对 $q_x(0)$ $p_x(0)$和 $q_y(0)$ $p_y(0)$进行积分。对于平衡态初始条件，玻尔兹曼权重不会混合$\mathbf{q}(0)$和$\mathbf{p}(0)$的 x 与 y 分量，因为不存在将它们耦合起来的剪切项，所以可以将它们视为独立随机变量。也就是说，给定两个各自只依赖一个分量的函数$f(q_x(0)\ p_x(0))$ $g(q_y(0)\ p_y(0))$，它们乘积的平均值等于各自平均值的乘积：

$$\begin{aligned}\langle f(q_x(0),p_x(0))g(q_y(0),p_y(0))\rangle \\ = \langle f(q_x(0),p_x(0))\rangle\langle g(q_y(0),p_y(0))\rangle.\end{aligned} \tag{26}$$

因此，每个如下形式的积分

$$\begin{aligned}\int f(q_x(0),p_x(0))g(q_y(0),p_y(0))e^{-\mathcal{H}_B/k_BT} \\ \times dq_x(0)dp_x(0)dq_y(0)dp_y(0)\end{aligned} \tag{27}$$

可表示为对各个笛卡尔分量分别积分后所得结果的乘积：

$$\begin{aligned}\int\Big(f(q_x(0),p_x(0))g(q_y(0),p_y(0))\Big)e^{-\mathcal{H}_B/k_BT}dq_x(0) \\ \times dp_x(0)dq_y(0)dp_y(0) \\ = \int f(q_x(0),p_x(0))e^{-\mathcal{H}_B/k_BT}dq_x(0)dp_x(0) \\ \int g(q_y(0),p_y(0))e^{-\mathcal{H}_B/k_BT}dq_y(0)dp_y(0).\end{aligned} \tag{28}$$

对于非平衡初始条件，热浴振子的位置和动量是相关的随机变量，因为剪切项将$p_x(0)$与 $q_y(0)$耦合起来，因此此时我们得到如下形式的积分：

$$\begin{aligned}\langle f(q_x(0),p_x(0))g(q_y(0),p_y(0))\rangle = \\ \int f(q_x(0),p_x(0))g(q_y(0),p_y(0))e^{-\mathcal{H}_B/k_BT} \\ \times dq_x(0)dp_x(0)dq_y(0)dp_y(0).\end{aligned} \tag{29}$$

III. 结果

我们首先求解热浴的运动方程。它们构成一个耦合常微分方程系统。要对其求解，必须先将系统对角化。

查看式（17）中的特征值可知，其中一个始终为虚数，而另一个则可能为实数或虚数，具体取决于剪切速率相对于谐振子频率的大小。如果剪切速率低于振子的频率，系统的解将是三角函数的线性组合，也就是说，热浴的自由度将以经剪切速率修正后的振荡频率振荡。然而，如果剪切速率高于振子的频率，剪切将影响整体行为。

因此，我们通过区分两种不同的情况或极限来呈现所得结果： $\dot{\gamma} < \omega_i \quad \forall i$和 $\dot{\gamma} > \omega_i \quad \forall i$。由于在自然单位制下振动频率等于振动温度，因此也可以将剪切速率的大小与热浴分子的平均振动温度联系起来。

这样，我们就可以通过绘制图 2 所示的定性相图，将所得结果可视化。我们首先以图示方式呈现结果，随后在下一节中详细解释。

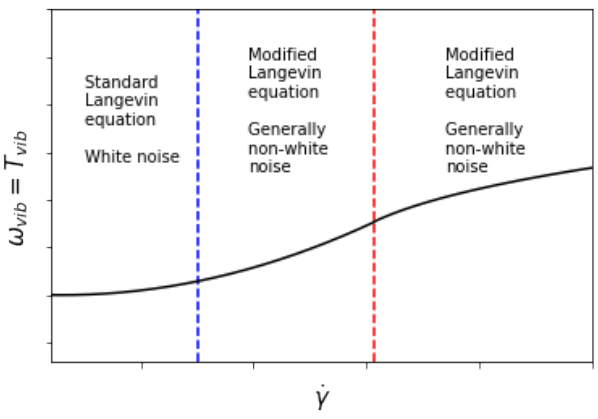

图 2：剪切朗之万方程不同形式所得结果的定性相图。实线示意了热浴的振动温度（频率）随外加剪切速率变化的关系，涵盖文中讨论的三个不同区间：左侧为 $\dot{\gamma} \ll \omega_i$，中间为 $\dot{\gamma} < \omega_i$，右侧为 $\dot{\gamma} > \omega_i$。

A. 含剪切的广义朗之万方程

1. Close to equilibrium: $\dot{\gamma} \ll \omega_i$ and $\dot{\gamma} < \omega_i$

如果 $\gamma \ll \omega_i$ 所有类似 $\dot{\gamma} + \omega_i$ 或 $\dot{\gamma} - \omega_i$ 的项都可以近似为 $\simeq \omega_i$。在这种情况下，朗之万方程可简化为

$$\dot{\mathbf{P}} = -V'[\mathbf{Q}] + \mathbf{F}(t) - \int_0^t K(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' - \dot{\gamma}P_x\hat{\mathbf{y}} \tag{30}$$

其中

$$K(t-t') \equiv \nu(t-t') = \sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i^2}\cos(\omega_i(t-t')). \tag{31}$$

该方程与文献中广泛使用的方程（2）非常相似 [6]。特别是，记忆核与 Zwanzig 为无剪切的广义朗之万方程推导出的记忆核完全相同 [6]。

不过，仍有一些显著差异，将在后续章节中分析。作为合理性检查，需要注意的是，若将 $\dot{\gamma}$ 设为零，就会得到无外部阻力作用时溶剂中布朗粒子的方程。具体而言，记忆函数 $\nu(t-t')$ 完全相同，因为所有对 $\dot{\gamma}$ 的依赖都编码在阻力项 $\dot{\gamma}P_x\hat{\mathbf{y}}$ 中。然而，阻力项有所不同，因为摩擦并未作为一个因子出现。此外，该阻力沿 $\hat{\mathbf{y}}$ 轴方向，而非沿 $\hat{\mathbf{x}}$ 轴方向。

如果剪切速率小于热浴频率但又不可完全忽略，我们预期流体粒子会以经剪切速率修正后的频率，围绕其平衡位置振荡。由于我们处于剪切速率较小的极限，可以围绕 $\dot{\gamma} = 0$ 进行泰勒展开。若只保留一阶项，朗之万方程可写为

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{P}} = &-V'[\mathbf{Q}] - \int_0^t \nu(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' \\ &- \dot{\gamma}\int_0^t \mathbf{K}_1(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' - \dot{\gamma}\int_0^t \mathbf{K}_2(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' \\ &+ \mathbf{F}(t) - \dot{\gamma}P_x(t)\hat{\mathbf{y}} + o(\dot{\gamma})\end{aligned} \tag{32}$$

其中 $\mathbf{K}_1(t-t')$ 和 $\mathbf{K}_2(t-t')$ 是摩擦矩阵，其形式如下

$$\mathbf{K}_1(t-t') = \begin{pmatrix} 0 & \sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i^2}\cos\left[\omega_i(t-t')\right](t-t') \\ -\sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i^2}\cos\left[\omega_i(t-t')\right](t-t') & 0 \end{pmatrix} \tag{33}$$

$$\mathbf{K}_2(t-t') = \begin{pmatrix} 0 & -\sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i^3}\sin\left[\omega_i(t-t')\right] \\ \sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i^3}\sin\left[\omega_i(t-t')\right] & 0 \end{pmatrix} \tag{34}$$

而 $\nu(t-t')$ 是上述引入的无剪切情况下的记忆函数。

在一阶近似下，剪切速率不会影响振荡频率，但会引入一些额外的摩擦

这些项通常是非马尔可夫的，因为它们无法轻易化简为与狄拉克 δ 函数成正比的形式。

如果还保留二阶项，广义朗之万方程将变为

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{P}} = -V'[\mathbf{Q}] - \int_0^t K(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' - \dot{\gamma}\int_0^t \mathbf{K}_1(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' - \dot{\gamma}\int_0^t \mathbf{K}_2(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' \\ - \dot{\gamma}^2\int_0^t \mathbf{K}_3(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' + \mathbf{F}(t) - \dot{\gamma}P_x(t)\hat{\mathbf{y}} + o(\dot{\gamma}^2)\end{aligned} \tag{35}$$

其中，摩擦矩阵为:

$$\mathbf{K}_1(t-t') = \begin{pmatrix} 0 & \sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i^2}\cos\left[\left(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\right)(t-t')\right](t-t') \\ -\sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i^2}\cos\left[\left(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\right)(t-t')\right](t-t') & 0 \end{pmatrix} \tag{36}$$

$$\mathbf{K}_2(t-t') = \begin{pmatrix} 0 & -\sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i^3}\sin\left[\left(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\right)(t-t')\right] \\ \sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i^3}\sin\left[\left(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\right)(t-t')\right] & 0 \end{pmatrix} \tag{37}$$

$$\mathbf{K}_3(t-t') = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i^4}\cos\left[\left(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\right)(t-t')\right] + \frac{c_i^2}{2\omega_i^3}(t-t')\sin\left[\left(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\right)(t-t')\right] \end{pmatrix} \tag{38}$$

and

$$K(t-t') = \sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i^2}\cos\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\Big)(t-t')\Big)\cos\Big(\frac{\dot{\gamma}}{2}(t-t')\Big) + o(\dot{\gamma}^2). \tag{39}$$

通过考察摩擦矩阵和记忆函数，我们可以看出，剪切速率会在热浴的振荡频率中引入二阶修正。此外，记忆函数式（39）与一阶情形下的式（31）在振荡频率以及新的表达式上均有所不同，因为在这种情况下，表达式中包含一个与 $\dot{\gamma}$ 有关的函数的乘积。由于

$$\cos\Big(\frac{\dot{\gamma}}{2}(t-t')\Big) \simeq 1 - \frac{1}{2}\Big(\frac{\dot{\gamma}}{2}(t-t')\Big)^2 + o(\dot{\gamma}^2) \tag{40}$$

记忆函数 $K(t-t')$ 也可以改写为

$$K(t-t') = \sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i^2}\left[\Big(1 - \frac{\dot{\gamma}^2}{8}\Big)(t-t')^2\cos\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\Big)(t-t')\Big)\right]. \tag{41}$$

如果将所有与 $\dot{\gamma}$ 的幂次成正比的项归并到同一个摩擦矩阵中，方程 (35) 也可以写成附录 A 所示的更紧凑形式。然而，前一种表达方式能更清楚地阐释相应的涨落耗散定理，正如我们将在第 III.B 节中看到的那样，因为将记忆函数显式写出，有助于我们对涨落耗散定理作出更具物理意义的解释。

与前一种情况一样，令 $\dot{\gamma} = 0$ 后，即可恢复无剪切时布朗粒子的朗之万方程，因为所有与 $\dot{\gamma}$ 成正比的附加项都消失了，并且热浴的振荡频率恒等于 ω_i。

2. *Far from equilibrium:* $\dot{\gamma} \gg \omega_i \quad \forall i$

我们通过考察同一远离平衡的系统，得到了广义朗之万方程（GLE）。也就是说，我们假设外部剪切扰动高于热扰动。如果取 $\dot{\gamma} \gg \omega_i \quad \forall i = 1, ..., N$ 那么 $\dot{\gamma} \pm \omega_i \simeq \dot{\gamma}$，公式（18）变为

$$\dot{\mathbf{P}} = -V'[\mathbf{Q}] - \int_0^t \overline{\mathbf{K}}_1(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' - \int_0^t \overline{\mathbf{K}}_2(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' - \dot{\gamma}P_x(t)\hat{\mathbf{y}} \tag{42}$$

$$\overline{\mathbf{K}_1}(t-t') = \begin{pmatrix} 0 & \sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}}\left[\sin(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t')) - \sinh(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t'))\right] \\ \sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}}\left[-\sin(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t')) + \sinh(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t'))\right] & 0 \end{pmatrix} \tag{43}$$

$$\overline{\mathbf{K}_2}(t-t') = \begin{pmatrix} \sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i^2}\left[-\cosh(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t')) + \cos(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t'))\right] & 0 \\ 0 & \sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i\dot{\gamma}}\left[-\cosh(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t')) + \cos(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t'))\right] \end{pmatrix}. \tag{44}$$

与前一种情况一样，我们得到一个具有不同记忆函数的广义朗之万方程（GLE）。在这种情况下，记忆函数反映了外部驱动力的影响：一方面存在指数增长（由于双曲余弦），并且另一方面，系统会以修正后的频率围绕平衡位置振荡。与之前一样，可以将所有摩擦矩阵合并，从而写出朗之万方程：

$$\dot{\mathbf{P}} = -V'[\mathbf{Q}] - \int_0^t \overline{\mathbf{K}}(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' - \dot{\gamma}P_x(t)\hat{\mathbf{y}} \tag{45}$$

其中

$$\overline{\mathbf{K}}_1(t-t') = \begin{pmatrix} \sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i^2}\left[\cosh(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t')) + \cos(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t'))\right] & \sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}}\left[\sin(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t')) - \sinh(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t'))\right] \\ \sum_i \frac{c_i^2}{2\omega_i\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}}\left[-\sin(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t')) + \sinh(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t'))\right] & \sum_i \frac{c_i^2}{2\dot{\gamma}\omega_i}\left[\cosh(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t')) + \cos(\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}(t-t'))\right] \end{pmatrix}. \tag{46}$$

在这种情况下，我们同样可以看到，外部剪切力会影响每个描述层次上的动力学，因为新的振荡频率取决于 $\dot{\gamma}$，具体为 $\sqrt{\dot{\gamma}}$。

B. 涨落耗散定理

从噪声的表达式（式（21）和式（22））出发，我们针对平衡态和非平衡热浴初始条件分别计算涨落耗散定理。在此过程中，我们分析了不同情况。我们仍然区分高剪切率和低剪切率，同时也区分平衡态和非平衡初始条件。也就是说，对于低剪切率情况，我们分别针对一个在 $t = 0$ 时已受到扰动的系统，以及一个在 $t = 0$ 时处于平衡态且未受扰动的系统，计算涨落耗散定理。随后，我们对高剪切率下的行为作出一些物理考量，并在长时间极限下得到一个解析结果。

1. *Equilibrium initial conditions*

如果假设系统在 $t = 0$时处于平衡态，且外部阻力从 $t > 0$时开始作用，那么在计算 $\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\rangle$ 时，玻尔兹曼权重由无剪切条件下热浴的哈密顿量（式（24））给出。若只保留一阶项，我们得到

$$\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\rangle = k_B T\nu(t-t') + o(\dot{\gamma}) \tag{47}$$

其中，记忆函数 $\nu(t-t')$ 由公式（31）给出。这正是针对静止系统中的布朗粒子（即不存在外部剪切时）所推导出的相同涨落耗散关系，例如见 [6]。这也可作为合理性检查，令人放心。因此，之前对该表达式所作的所有考察仍然有效。如果同时考虑二阶项，那么涨落耗散定理（完整细节请参见附录 B.1）变为

$$\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\rangle = k_B T\nu(t-t') + \dot{\gamma}^2 k_B T \mathbf{H}(t,t',\omega_i) + \dot{\gamma}^2 k_B T\nu(t-t')\hat{\mathbf{y}} + o(\dot{\gamma}^2) \quad (48)$$

其中

$$\mathbf{H}(t,t',\omega_i) = \sum_i \frac{c_i^2}{8\omega_i^3}\Big[\sin(\omega_i(t+t'))(t-t') - \sin(\omega_i(t-t'))(t+t')\Big]. \quad (49)$$

这个表达式 Eq.(48) 由一项与记忆函数 $\nu(t-t')$ Eq.(39) 成正比的项，以及两个二阶修正项组成。一项与函数$\mathbf{H}(t,t',\omega_i)$ 成正比，该函数同时依赖于 $t-t'$ 和 $t+t'$，也就是说，它不仅依赖于时间差，还依赖于系统的整个时间演化。另一项与 $\dot{\gamma}^2$ 和摩擦函数 $\nu(t-t')$ 成正比，因此代表剪切流体 [56] 中常见的标准能量耗散。

因此，在 $\dot{\gamma}$ 的线性阶范围内，这一结果与数值模拟 [27] 中通常采用的假设一致。然而，在 $\dot{\gamma}$ 的二阶时，这一结论不再成立。关于 $\dot{\gamma}$ 的二次耗散项符合系统的物理图像，因为其中有一项表示横向能量耗散；正如库埃特流中所预期的，不同流体层沿着 x 轴平行运动，速度方向沿该轴，因此能量耗散发生在 y 轴方向。

2. Nonequilibrium initial conditions

我们现在假设系统在$t=0$时已经受到扰动。随后，热浴的初始条件按照玻尔兹曼分布，其权重由式 (11) 给出。在一阶近似下，我们得到

$$\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\rangle = k_B T\nu(t-t') + \dot{\gamma}\tilde{\mathbf{G}}(t,t',\omega_i) + o(\dot{\gamma}) \quad (50)$$

其中

$$\tilde{\mathbf{G}}(t,t',\omega_i) = \begin{pmatrix} G_x(t,t',\omega_i) \\ G_y(t,t',\omega_i) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_i \left[\frac{c_i^2}{2\omega_i^2}\sin(\omega_i(t+t'))(t+t') + \frac{c_i^2}{2\omega_i^2}(t-t')\cos(\omega_i(t-t'))\right] \\ \sum_i \left[\frac{c_i^2}{2\omega_i^3}\cos(\omega_i(t+t')) + \frac{c_i^2}{2\omega_i^3}\cos(\omega_i(t-t'))\right] \end{pmatrix} \quad (51)$$

与式 (47) 的主要区别在于，此处已经存在关于 $\dot{\gamma}$ 的一阶修正。尽管这些修正破坏了宇称对称性，但值得注意的是，初始态中的宇称对称性本来就已被破坏，正如哈密顿量式 (11) 所示。与式 (47) 一样，附加项中有一项与函数 $\mathbf{G}(t,\ t',\ \omega_i)$ 成正比，该函数取决于系统的整个时间演化。如果还保留关于 $\dot{\gamma}$的二阶项，涨落耗散定理可写为（完整细节参见附录 B.2）

$$\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\rangle = k_B T\nu(t-t') + \dot{\gamma}\tilde{\mathbf{G}}(t,t',\omega_i) + \dot{\gamma}^2 k_B T\tilde{\mathbf{H}}(t,t',\omega_i) + \dot{\gamma}^2 k_B T\nu(t-t')\hat{\mathbf{y}} + o(\dot{\gamma}^2) \quad (52)$$

其中

$$\tilde{\mathbf{H}}(t,t',\omega_i) = \begin{pmatrix} \tilde{H}_x(t,t',\omega_i) \\ \tilde{H}_y(t,t',\omega_i) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_i \left[\frac{c_i^2}{8\omega_i^4}\cos\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i^2}\Big)(t-t')\Big)\cos\Big(\frac{\dot{\gamma}}{2}(t+t')\Big) + \cos\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i^2}\Big)(t+t')\Big)\cos\Big(\frac{\dot{\gamma}}{2}(t-t')\Big)\right] \\ \sum_i \frac{3c_i^2}{2\omega_i^4}\cos((\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i})(t+t'))\cos(\frac{\dot{\gamma}}{2}(t+t')) \end{pmatrix} \quad (53)$$

˜和之前一样，函数 $\mathbf{H}(t,\ t',\ \omega_i)$ 也取决于系统的时间演化。值得注意的是，这里同样有一项表示黏性流体能量耗散 [56]。

C. 远离平衡（$\dot{\gamma} \gg \omega_i$）与湍流

我们还计算了强外部剪切扰动情况下的涨落耗散定理。在这种情况下，振荡频率被替换为

$\sqrt{\dot{\gamma}\omega_i}$。我们重点考察了相应的长时间极限。最终表达式很长，其中包含双曲函数与三角函数乘积的线性组合。因此，无法通过解析方法确定 $t \to \infty$ 极限是否收敛。对于较高的剪切率，流动预计会变成湍流，因此此处使用的模型预计会失效。因此，有必要确定层流向湍流转变的时机，并将其与剪切速率的大小联系起来。可以通过将雷诺数表示为剪切速率的函数来做到这一点。事实上，众所周知，只要雷诺数低于某个阈值，流动就是层流；该阈值取决于设备的特性，而雷诺数超过阈值时，流动就会变成湍流。雷诺数定义为惯性力与黏性力之比

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu} \tag{54}$$

其中， ρ 是流体的密度， μ是流体的运动黏度， d 是所考虑流体截面的直径， u 是流速。由于例如对于库埃特流，流速是已知的，并且与剪切速率成正比，因此雷诺数也可写为

$$Re(\dot{\gamma}) = \frac{\rho \dot{\gamma} y d}{\mu}. \tag{55}$$

由于当 $Re < 2300$时会出现层流，因此该阈值给出了上述模型适用的剪切速率强度上限。它还取决于所应用模型的具体流体，因为正如式（55）中所示，某些参数在很大程度上取决于流体的物理化学特性。

IV. 讨论

A. 含剪切的广义朗之万方程

我们首先处理的任务，是从第一性原理推导出一个包含剪切流的广义朗之万方程（GLE）。我们得到的方程通常不同于文献中所采用的方程。然而，我们注意到，在剪切率极低的极限下，它的形式与后者非常相似，只是阻力项有所不同。这是因为阻力项沿着 $\hat{\mathbf{y}}$ 轴方向，而没有乘以摩擦系数。摩擦系数隐含在 $P_x(t)$ 的解析表达式中，因为可以通过积分得到记忆函数的同一组方程来求得它。相反，阻力项沿着 $\hat{\mathbf{y}}$ 而不是沿着 $\hat{\mathbf{x}}$ 的事实，是 DOLLS 动力学的一个特征。通过旋转参考系，可以得到文献中使用的同一个方程，但这会影响其他结果的物理图像，例如横向能量耗散。

我们以 $\dot{\gamma} = 0$ 为中心，对 $\dot{\gamma}$进行了级数形式的微扰展开，因为这种处理将外部剪切力视为微扰，并揭示了其影响。这表明，新增的记忆函数作为对已知方程的微扰修正出现，因为它们与 $\dot{\gamma}$的幂次成正比。在广义朗之万方程（GLE）式（35）中，还存在一项（未显示），由于它与标记粒子的位置 $\mathbf{Q}(t)$ 成正比，因此显然会破坏平移不变性。它作为二阶修正项出现，因此在一阶近似下可以忽略。

值得注意的是，若将 $\dot{\gamma}$ 设为零，就会得到无外部扰动时布朗粒子的同一朗之万方程 [6]。我们还研究了当外部剪切力相较于热浴的热扰动较强时，广义朗之万方程如何变化。我们得到的方程与小剪切情况下的方程 Eq.(35) 形式相同，但摩擦矩阵不同。事实上，正如我们所假设的 $\dot{\gamma} > \omega_i \; \forall i$，其中一个特征值为实数，因此记忆函数并非全都是三角函数，还包括双曲函数，用以描述由较强外部驱动力所决定的系统指数增长。我们可以得出结论：我们推导出了一个既可用于近平衡态、也可用于远离平衡的广义朗之万方程；而在系统非常接近平衡态这一特殊情况下，它与文献中使用的已知剪切朗之万方程相似。下一小节将说明如何更严格地推导后者。

Relation to the Langevin equation with shear used in numerical simulation studies

前文指出，上述结果基于这样一个系统：胶体粒子和热浴的自由度都受到外力场的作用。这导出了一个通常不同于文献中所见的广义朗之万方程。因此，有必要探究在采用不同假设时能否得到相同的方程。若假设外力场仅作用于热浴的自由度，而不直接作用于标记粒子，则会得到不同的运动方程，因为标记粒子的哈密顿量中不会有额外的 DOLLS 项。在这种情况下，标记粒子的动力学就是 Caldeira-Leggett 情形：

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{Q}} &= \frac{\mathbf{P}}{M} \\ \dot{\mathbf{P}} &= -V'[\mathbf{Q}] + \sum_i c_i \Big(\mathbf{q}_i - \frac{c_i \mathbf{Q}}{\omega_i^2} \Big). \end{aligned} \tag{56}$$

按照与前面相同的方法，将热浴的解（式（15）和式（16））代入这些运动方程，可得到另一种剪切朗之万方程

。在这种情况下，略显不物理的阻力项 $\dot{\gamma}P_x\hat{\mathbf{y}}$ 确实不再存在，这一点显而易见，因为标记粒子不会受到外加场的直接扰动。

此外，之前的朗之万方程是通过对式（15）和式（16）中出现的所有积分项分部积分得到的。然而，若仅对式（15）中热浴的 x 分量的 Q_x 积分进行分部积分，而式（16）中 y 分量的所有积分项仍像之前一样进行分部积分，则可得到以下剪切朗之万方程：

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{P}} =& -V'[\mathbf{Q}] + \mathbf{F}(t) - \int_0^t \nu(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' \\ &+ \dot{\gamma}\int_0^t \eta(t-t')Q_y(t')dt'\hat{\mathbf{x}} \\ &+ \dot{\gamma}\int_0^t \mu(t-t')\dot{Q}_x(t')dt'\hat{\mathbf{y}}\end{aligned} \tag{57}$$

其中，$\eta(t-t')$ 和 $\mu(t-t')$ 是新的记忆函数：

$$\eta(t-t') = \sum_i \left[\frac{c_i^2}{\omega_i}(t-t')\sin(\omega_i(t-t'))\right] \tag{58}$$

$$\begin{aligned}\mu(t-t') = \sum_i \Bigg[&\frac{c_i^2}{2\omega_i^2}(t-t')\cos(\omega_i(t-t')) \\ &- \frac{c_i^2}{4\omega_i^3}\sin(\omega_i(t-t'))\Bigg].\end{aligned} \tag{59}$$

该方程具有正确的阻力项，它与标记粒子位置的 y 分量成正比，方向沿纵向 x 轴，但仍包含一个额外项（式（60）右端的最后一项），而式（2）中没有这一项。不过，在取高频极限时，该项会变得可以忽略，因为式（59）中的各项与振荡频率 ω_i 的负高阶（>1）幂成正比。因此，在此极限下，我们得到：

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{P}} =& -V'[\mathbf{Q}] + \mathbf{F}(t) - \int_0^t \nu(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t')dt' \\ &+ \dot{\gamma}\left[\int_0^t dt'\eta(t-t')Q_y(t')dt'\right]\hat{\mathbf{x}}.\end{aligned} \tag{60}$$

因此，在上述假设下，该方程恢复了文献中常见的朗之万方程形式。主要区别在于，此处表现出强烈的非马尔可夫行为，因为阻力项（与 $\dot{\gamma}$ 成正比）无法轻易化简为与狄拉克 δ 函数成正比的形式。换言之，我们得到了一个含剪切流的广义朗之万方程，它是文献中所用方程 [24] 的非马尔可夫对应形式。

该朗之万方程的噪声函数与前一个朗之万方程（式（32））中的略有不同，但这不会影响涨落耗散定理。事实上，这些差异与标记粒子的初始位置成正比；如前所述，由于不失一般性，可以假设标记粒子初始位于参考系原点，因此省略了对其初始位置的依赖。基于此，涨落耗散定理写作

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\rangle =& k_BT\nu(t-t') + \dot{\gamma}^2k_BT\mathbf{H}(t,t',\omega_i) \\ &+ \dot{\gamma}^2k_BT\nu(t-t')\hat{\mathbf{y}} + o(\dot{\gamma}^2)\end{aligned} \tag{61}$$

在平衡初始条件下，以及

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\rangle =& k_BT\nu(t-t') + \dot{\gamma}\tilde{\mathbf{G}}(t,t',\omega_i) \\ &+ \dot{\gamma}^2k_BT\tilde{\mathbf{H}}(t,t',\omega_i) + \dot{\gamma}^2k_BT\nu(t-t')\hat{\mathbf{y}} + o(\dot{\gamma}^2)\end{aligned} \tag{62}$$

在非平衡初始条件下（更多细节见式（48）和式（52））。

上述过程中存在一定的任意性，因为在动力学中被消去的项是以临时方式选定的。这一特定选择意味着忽略微观自由度沿 y 轴方向的动力学（但不忽略沿 x 轴方向的动力学）。鉴于外部剪切力沿 x 轴方向作用，这种选择或许可以从系统的物理性质出发得到初步解释。因此，该轴代表了追踪动力学的“特殊”方向，不能与其他自由度一同消去。

B. 涨落耗散定理

根据显式的噪声表达式，我们计算了相应的涨落耗散定理（FDT）。首先遇到的问题是如何选择初始分布。事实上，根据玻尔兹曼权重的形式不同，所描述的物理情形也不同；鉴于此类任意性，我们决定分析两种不同的典型情形。

需要指出的是，根据初始分布的选择不同，会得到不同的结果；对于非平衡系统而言，这是意料之中的。在接下来的讨论中，我们将假设结果与标记粒子的初始条件无关。事实上，不失一般性，可以假设在 $t=0$ 时，标记粒子位于坐标系的原点。

首先，我们分析了“启动”剪切的情形，也就是说，假设外部驱动力在 $t=0$ 不作用，而只在 $t>0$ 作用。对于带剪切的广义朗之万方程，在这些假设下，我们得到了一个涨落耗散定理；当剪切速率较低时，它可以恢复无剪切的经典涨落耗散定理。与我们对广义朗之万方程所做的一样，以 $\dot{\gamma}=0$ 为中心进行微扰展开，并假设剪切率略高，

我们得到了一个不同的涨落耗散定理，其中包含两个额外项。由于二者都与 $\dot{\gamma}^2$ 成正比，因此都是二阶修正。第一项包含一个函数$\mathbf{H}(t,t',\omega_i)$，它取决于系统的整个时间演化；第二个修正项也与一个记忆函数成正比，表示黏性流体中的常规能量耗散 [56]。此外，该记忆函数不同于零剪切情形下 [6] 中出现的记忆函数。正如式（48）所示，这一结果违反了常规涨落耗散定理（不同方法已在文献 [23, 35, 57–59] 中展示过这一点）。因此，人们可能会质疑它是否仍可称为涨落耗散关系；不过，由于其中有一项与流体中的能量耗散相符，因此可以认为式（48）仍将噪声涨落与能量耗散联系起来。此外，若将 $\dot{\gamma}$ 设为零，就能正确恢复常规的零剪切涨落耗散定理。假设系统在 $t=0$ 时尚未受到扰动，则会得到另一个不同的涨落耗散定理。由式（52）可见，其中已经存在关于 $\dot{\gamma}$ 的一阶修正，因此会破坏宇称和时间反演对称性（这种破坏在初始非平衡态中已经出现）。另一个一阶修正与一个矢量函数成正比，该函数取决于系统的整个时间演化。另一方面，二阶修正与式（48）中的修正类似，区别仅在于$\mathbf{H}$ 的表达式不同。因此，若假设系统处于非平衡条件下，相应的涨落耗散关系在关于 $\dot{\gamma}$ 的一阶就已违反通常的涨落耗散定理（不同方法可参见文献 [23, 35, 57–59]）。

C. 马尔可夫性

在文献中，通常假设带剪切的朗之万动力学是一个马尔可夫过程。如果$\dot{\gamma} \ll \omega_i$，可以忽略涨落耗散定理表达式（式（48））中的二阶修正，因此可恢复布朗粒子的普通涨落耗散定理 [6] 。然而，即使在极限 $\dot{\gamma} < \omega_i$下，涨落耗散定理也包含一些修正项，这些修正项与依赖于系统整个时间演化的函数成正比。这表明，一般而言，该过程并非马尔可夫过程，因为根据定义，在马尔可夫过程中，固定时刻 t 的动力学仅由系统在此前某一时刻的动力学决定，而非由其整个时间演化决定。若将泰勒展开截断至一阶，就能恢复 Zwanzig 推导中相同的涨落耗散定理[6]。因此，取连续极限

$$\sum_i \to \int d\omega g(\omega). \tag{63}$$

with

$$g(\omega) \simeq \omega^2 \tag{64}$$

对于玻色粒子，我们得到

$$\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\rangle \simeq k_B T \delta(t-t') \tag{65}$$

因此该过程是马尔可夫过程。如果还保留 $\dot{\gamma}$ 中的二阶项，由于函数 $\mathbf{H}(t,t',\omega_i)$，该过程便不再是马尔可夫过程。由于 $\mathbf{H}(t,t',\omega_i)$ 与 $\frac{1}{\omega^3}$成正比，积分

$$\int_0^\infty d\omega g(\omega)\mathbf{H}(t,t',\omega) \tag{66}$$

在接近 $\omega = 0$ 时发散，除非频率分布（即态密度） $g(\omega)$ 对 ω具有不同的依赖关系。

选择非平衡初始条件时，该过程在 $\dot{\gamma}$ 的一阶项中就已经表现出强烈的非马尔可夫性。与前一种情况一样，取连续极限时，积分在 $\omega = 0$处发散，因此态密度 $g(\omega)$ 对ω 的依赖关系应为非二次形式，以避免发散。值得强调的是，假设标记粒子与热浴自由度之间的耦合不随频率变化。也可以要求耦合是 ω的适当函数，从而避免这些积分发散。

在外部剪切力较大的情况下，过程通常预期为非马尔可夫过程。正如前文所述，涨落耗散定理（FDT）包含双曲函数与三角函数乘积的线性组合，无法化简为狄拉克 δ 函数。因此，除了剪切速率几乎为零且初始条件处于平衡态这一非常特殊的极限情况外，我们预计无法为剪切流中的朗之万方程恢复马尔可夫型涨落耗散定理。

V. 结论

在本研究中，我们首次从第一性原理出发，解析推导出了含剪切流的朗之万方程及其对应的涨落耗散定理。我们采用粒子—热浴哈密顿量方法，基于Caldeira-Leggett模型，并加入一个描述外部施加机械形变的项。描述流体流动的唯一微观哈密顿量是Hoover的DOLLS张量哈密顿量，因此我们选用了它。为简化问题，同时又不失一般性，我们考察了最简单的剪切流示例，即平面库埃特流。我们得出的结论是，总体而言，所提出的模型能够复现文献中含剪切的朗之万模型最重要的特征，但也存在一些重要差异。特别是，只有当剪切率远低于热浴的热频率时，才能恢复马尔可夫极限。我们

还证明，明确初始态是否处于热力学平衡态十分重要，因为这会导致不同形式的涨落耗散关系。展望未来，值得通过数值模拟检验我们在本文中推导出的含剪切流的广义非马尔可夫朗之万方程及其不同极限。此外，这一简单模型还可作为起点，用于建立非平衡剪切系统中有效振动温度的新理论。

未来的研究中，可以尝试采用 Mori-Zwanzig投影算符方法，进行与 [29] 中类似的推导，以推导广义朗之万方程（GLE），但关键是还要推导记忆核。例如，可以利用记忆核重构技术领域近期取得的重大进展，研究非平衡态系统 [37, 60]。

VI. 附录

A. 式 (35) 的紧凑形式

我们展示了如何将广义朗之万方程（GLE）式（35）写成紧凑形式。将所有摩擦函数和记忆函数合并后，可得

$$\dot{\mathbf{P}} = -V'[\mathbf{Q}] - \int_0^t \mathbf{K}(t-t')\dot{\mathbf{Q}}(t') + \mathbf{F}(t) - \dot{\gamma}P_x(t)\hat{\mathbf{y}} + o(\dot{\gamma}^2) \quad (67)$$

以及 2×2 摩擦矩阵

$$\mathbf{K}(t-t') = \begin{pmatrix} \sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i^2}\Big[\cos\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\Big)(t-t')\Big)\cdot \cos\Big(\frac{\dot{\gamma}}{2}(t-t')\Big)\Big] & \sum_i\Big[\frac{c_i^2}{2\omega_i^2}(t-t')\cos\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}}{8\omega_i}\Big)(t-t')\Big) - \frac{c_i^2}{2\omega_i^3}\sin\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\Big)(t-t')\Big)\Big] \\ \sum_i\Big[-\frac{c_i^2}{2\omega_i^2}\cos\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}}{8\omega_i}\Big)(t-t')\Big)(t-t') + \frac{c_i^2}{2\omega_i^3}\sin\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\Big)(t-t')\Big)\Big] & \sum_i\Big[\frac{c_i^2}{\omega_i^2}\cos\Big(\Big(\omega_i + \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\Big)(t-t')\Big)\cos\Big(\frac{\dot{\gamma}}{2}(t-t')\Big) + \frac{c_i^2}{\omega_i^4}\cos\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\Big)(t-t')\Big) + \frac{c_i^2}{2\omega_i^3}(t-t')\sin\Big(\Big(\omega_i - \frac{\dot{\gamma}^2}{8\omega_i}\Big)(t-t')\Big)\Big] \end{pmatrix}. \quad (68)$$

B. 涨落耗散定理

本节将详细推导涨落耗散定理（FDT）。

主要思路是分别计算 $\langle F_x(t)F_x(t')\rangle$ 和 $\langle F_y(t)F_y(t')\rangle$，因为它们的表达式不同，然后将各分量汇总成一个矢量表达式。

1. *Equilibrium initial conditions*

如果我们采用平衡初始条件，那么 $\langle F_x(t)F_x(t')\rangle$ 和 $\langle F_y(t)F_y(t')\rangle$ 中的某些项的玻尔兹曼系综平均值为零：它们是 $e^{-\mathcal{H}_B/k_BT}$ 给出的高斯分布的均值。该高斯分布以 $\mathbf{p}_i$ 和 $\Big(\mathbf{q}_i - $ 为中心 $c_i\frac{\mathbf{Q}}{\omega_i^2}\Big)$ therefore:

$$\langle p_x(0)\rangle = \langle p_y(0)\rangle = 0$$
$$\Big\langle\Big(\frac{c_i}{4}q_x(0) - \frac{c_i^2}{4\omega_i^2}Q_x(0)\Big)\Big\rangle = \Big\langle\Big(\frac{c_i}{4}q_y(0) - \frac{c_i^2}{4\omega_i^2}Q_y(0)\Big)\Big\rangle = 0$$

只有其他项之间的乘积会对时间相关函数作出贡献，从而得到

$$\Big\langle\Big(\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot{\gamma}-\omega_i)}}Q_y(0) - \frac{c_i\sqrt{\omega_i(\dot{\gamma}-\omega_i)}}{4\omega_i}q_y(0)\Big)^2\Big\rangle = \frac{c_i^2(k_BT\omega_i^2(\dot{\gamma}-\omega_i)^2 - c_i^2Q_y(0)^2(\dot{\gamma}-2\omega_i)^2)}{16\omega_i^5(\dot{\gamma}-\omega_i)} \quad (69)$$

$$\left\langle \left(-\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}Q_y(0) \;+\; \frac{c_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}{4\omega_i}q_y(0)\right)^2\right\rangle \;=\; -\frac{c_i^2(k_BT\omega_i^2(\dot\gamma+\omega_i)^2+c_i^2Q_y^2(0)(\dot\gamma+2\omega_i)^2)}{16\omega_i^5(\dot\gamma+\omega_i)} \tag{70}$$

$$\left\langle \left(\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}Q_y(0) - \frac{c_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}{4\omega_i}q_y(0)\right)\left(-\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}Q_y(0) + \frac{c_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}{4\omega_i}q_y(0)\right)\right\rangle = - \frac{c_i^2(k_BT\omega_i^2(\dot\gamma^2-\omega_i^2)+c_i^2Q_y^2(0)(\dot\gamma^2-4\omega_i^2)}{16\omega_i^5\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}} \tag{71}$$

$$\begin{aligned}
&\left\langle \left[-\frac{c_i^2}{\omega_i^2}Q_x(0)+\frac{c_i}{4}q_x(0)+\frac{c_i}{4\omega_i}p_y(0)\right]^2\right\rangle = \frac{c_i^2}{8\omega_i^2}k_BT\\
&\left\langle \left[-\frac{c_i^2}{\omega_i^2}Q_x(0)+\frac{c_i}{4}q_x(0)-\frac{c_i}{4\omega_i}p_y(0)\right]^2\right\rangle = \frac{c_i^2}{8\omega_i^2}k_BT\\
&\langle p_x^2\rangle = \langle p_y^2\rangle = k_BT.
\end{aligned} \tag{72}$$

在 $\langle F_x(t)F_x(t')\rangle$ 中，并得到

$$\left\langle \left(\frac{-c_i^2Q_y(0)}{4\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)} \;+\; \frac{c_i}{4}q_y(0) \;-\; \frac{c_i}{4\omega_i}p_x\right)^2\right\rangle \;=\; \frac{-c_i^2(4c_i^2Q_y(0)^2+k_BT\omega_i^2)}{16\omega_i^4} \;+\; \dot\gamma\frac{c_i^2k_BT}{16\omega_i^3} \tag{73}$$

$$\left\langle \left(\frac{c_i^2Q_y(0)}{4\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)} \;+\; \frac{c_i}{4}q_y(0) \;+\; \frac{c_i}{4\omega_i}p_x\right)^2\right\rangle \;=\; \frac{-c_i^2(4c_i^2Q_y(0)^2+k_BT\omega_i^2)}{16\omega_i^4} \;-\; \dot\gamma\frac{c_i^2k_BT}{16\omega_i^3} \tag{74}$$

$$\left\langle \left(\frac{c_i^2Q_y(0)}{4\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}+\frac{c_i}{4}q_y(0)+\frac{c_i}{4\omega_i}p_x\right)\left(\frac{-c_i^2Q_y(0)}{4\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}+\frac{c_i}{4}q_y(0)-\frac{c_i}{4\omega_i}p_x\right)\right\rangle = \frac{c_i^2(4c_i^2Q_y(0)^2+k_BT\omega_i^2)}{16\omega_i^4} \tag{75}$$

在 $\langle F_y(t)F_y(t')\rangle$ 中。如果进行泰勒展开，并且所有与标记粒子的初始位置成正比的项都被忽略，因为在不失一般性的情况下，可以假设标记粒子在 $t=0$ 处位于原点，那么需要计算的表达式为：

$$
\begin{aligned}
\langle F_x(t)F_x(t')\rangle = \sum_i \Bigg\{ & \Big[-\frac{c_i^2}{16\omega_i^2}k_BT + \dot\gamma\frac{c_i^2}{16\omega_i^3}k_BT\Big]\Big(e^{\lambda_2 t}-e^{-\lambda_2 t}\Big)\Big(e^{\lambda_2 t'}-e^{-\lambda_2 t'}\Big) \\
& \Big[\frac{c_i^2}{16\omega_i^2}k_BT + \dot\gamma\frac{c_i^2}{16\omega_i^3}k_BT\Big]\Big(e^{\lambda_4 t}-e^{-\lambda_4 t'}\Big)\Big(e^{\lambda_4 t'}-e^{-\lambda_4 t'}\Big) + \frac{c_i^2}{16\omega_i^2}k_BT\Big(e^{\lambda_2 t}-e^{-\lambda_2 t}\Big)(e^{\lambda_4 t'}-e^{-\lambda_4 t'}\Big) \\
& + \frac{c_i^2}{16\omega_i^4}k_BT\Big(e^{\lambda_4 t}-e^{-\lambda_4 t}\Big)\Big(e^{\lambda_2 t}-e^{-\lambda_2 t}\Big) + \frac{c_i^2}{8\omega_i^2}k_BT\Big(e^{\lambda_4 t}+e^{-\lambda_4 t}\Big)\Big(e^{\lambda_4 t'}+e^{-\lambda_4 t'}\Big) \\
& + \frac{c_i^2}{8\omega_i^2}k_BT\Big(e^{\lambda_2 t}+e^{-\lambda_2 t}\Big)\Big(e^{\lambda_2 t'}+e^{-\lambda_2 t'}\Big) + \Big[-\frac{c_i^2}{16\omega_i^2}+\dot\gamma\frac{c_i^2}{16\omega_i^3}\Big]\Big(e^{-\lambda_2 t}-e^{\lambda_2 t}\Big)\Big(e^{-\lambda_2 t'}-e^{\lambda_2 t'}\Big) \\
& - \frac{c_i^2}{16\omega_i^2}k_BT\Big(e^{-\lambda_2 t}+e^{-\lambda_2 t}\Big)e^{-\lambda_4 t'} + \Big[-\frac{c_i^2}{16\omega_i^2}+\dot\gamma\frac{c_i^2}{16\omega_i^3}\Big]\Big(e^{-\lambda_2 t}-e^{\lambda_2 t}\Big)\Big(e^{-\lambda_2 t'}-e^{\lambda_2 t'}\Big) \\
& - \frac{c_i^2}{16\omega_i^2}k_BT\Big(e^{-\lambda_2 t}-e^{\lambda_2 t}\Big)e^{-\lambda_4 t'} + \frac{c_i^2}{16\omega_i^2}k_BT\Big(e^{-\lambda_2 t}-e^{\lambda_2 t}\Big)e^{\lambda_4 t'} \\
& - \frac{c_i^2}{16\omega_i^2}k_BTe^{-\lambda_4 t}\Big(e^{-\lambda_2 t'}-e^{\lambda_2 t'}\Big) + \frac{c_i^2}{16\omega_i^2}k_BTe^{\lambda_4 t}\Big(e^{-\lambda_2 t'}-e^{\lambda_2 t'}\Big) \\
& + \frac{c_i^2(\dot\gamma+\omega_i)}{16\omega_i^3}k_BT\Big(e^{-\lambda_4(t-t')}+e^{-\lambda_4(t-t')}-e^{-\lambda_4(t+t')}-e^{\lambda_4(t+t')}\Big)
\end{aligned}
\tag{76}
$$

and

$$
\begin{aligned}
\langle F_y(t)F_y(t')\rangle = \sum_i \Bigg\{ & \frac{c_i^2}{8\omega_i^2}\Big(e^{\lambda_2 t}+e^{-\lambda_2 t}\Big)\Big(e^{\lambda_2 t'}+e^{-\lambda_2 t'}\Big) + \frac{c_i^2}{8\omega_i^4}\Big(e^{\lambda_4 t}+e^{-\lambda_4 t}\Big)\Big(e^{\lambda_4 t'}+e^{-\lambda_4 t'}\Big) \\
& - \Big[\frac{c_i^2}{8\omega_i^2}+\dot\gamma\frac{c_i^2}{8\omega_i^3}\Big]\Big(e^{\lambda_2 t}-e^{-\lambda_2 t}\Big)\Big(e^{\lambda_2 t'}-e^{-\lambda_2 t'}\Big) + \Big[-\frac{c_i^2}{8\omega_i^2}+\dot\gamma\frac{c_i^2}{8\omega_i^3}\Big]\Big(e^{\lambda_4 t}-e^{-\lambda_4 t}\Big)\Big(e^{\lambda_4 t'}-e^{-\lambda_4 t'}\Big)\Bigg\}.
\end{aligned}
\tag{77}
$$

由于我们处于低剪切速率区间，特征值变为

$$
\begin{aligned}
\lambda_2 &= i\left(\omega_i - \frac{\dot\gamma}{2} - \frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\right) \\
\lambda_4 &= i\left(\omega_i + \frac{\dot\gamma}{2} - \frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\right)
\end{aligned}
\tag{78}
$$

指数因子随后写为:

$$
\begin{aligned}
e^{\lambda_2 t}-e^{-\lambda_2 t} &= 2i\sin\left(\left(\omega_i - \frac{\dot\gamma}{2} - \frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\right)t\right) \\
e^{\lambda_4 t}-e^{-\lambda_4 t} &= 2i\sin\left(\left(\omega_i + \frac{\dot\gamma}{2} - \frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\right)t\right) \\
e^{\lambda_2 t}+e^{-\lambda_2 t} &= 2\cos\left(\left(\omega_i - \frac{\dot\gamma}{2} - \frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\right)t\right) \\
e^{\lambda_4 t}+e^{-\lambda_4 t} &= 2\cos\left(\left(\omega_i + \frac{\dot\gamma}{2} - \frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\right)t\right).
\end{aligned}
\tag{79}
$$

将系数相同的项归类，并利用标准三角恒等式进行一些代数运算后，即可得到式（48）。

在这种情况下，玻尔兹曼平均为：

$$\left\langle \left(\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}Q_y(0) - \frac{c_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}{4\omega_i}q_y(0)\right)^2\right\rangle = \frac{-c_i^2k_BT}{16\omega_i^2} + \dot\gamma\frac{c_i^2k_BT}{16\omega_i^3} + \dot\gamma^2\frac{c_i^2}{4\omega_i^4}k_BT \quad (80)$$

$$\left\langle \left(-\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}Q_y(0) + \frac{c_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}{4\omega_i}q_y(0)\right)^2\right\rangle = \frac{-c_i^2k_BT}{16\omega_i^2} - \dot\gamma\frac{c_i^2k_BT}{16\omega_i^3} + \dot\gamma^2\frac{c_i^2}{4\omega_i^4}k_BT \quad (81)$$

$$\left\langle \left(\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}Q_y(0) - \frac{c_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}{4\omega_i}q_y(0)\right)\left(-\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}Q_y(0) + \frac{c_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}{4\omega_i}q_y(0)\right)\right\rangle = \frac{c_i^2k_BT}{16\omega_i^2} + \dot\gamma^2\frac{7c_i^2}{32\omega_i^4}k_BT \quad (82)$$

$$\langle p_x^2(0)\rangle = k_BT + \frac{4\dot\gamma^2}{\omega_i^4} \quad (83)$$

$$\left\langle \left(\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}Q_y(0) - \frac{c_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}{4\omega_i}q_y(0)\right)p_x(0)\right\rangle = \dot\gamma\frac{c_i}{2i\omega_i^2} \quad (84)$$

$$\left\langle \left(-\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}}Q_y(0) + \frac{c_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}{4\omega_i}q_y(0)\right)p_x(0)\right\rangle = -\dot\gamma\frac{c_i}{2i\omega_i^2} \quad (85)$$

and

$$\left\langle \left(\frac{-c_i^2Q_y(0)}{4\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)} + \frac{c_i}{4}q_y(0) - \frac{c_i}{4\omega_i}p_x\right)^2\right\rangle = \frac{c_i^2}{8\omega_i^2} + \dot\gamma\frac{c_i^2}{4\omega_i^3}k_BT + \dot\gamma^2\frac{c_i^2}{2\omega_i^4}k_BT \quad (86)$$

$$\left\langle \left(\frac{c_i^2Q_y(0)}{4\omega_i(\dot\gamma-\omega_i} + \frac{c_i}{4}q_y(0) + \frac{c_i}{4\omega_i}p_x\right)^2\right\rangle = \frac{c_i^2}{8\omega_i^2} - \dot\gamma\frac{c_i^2}{4\omega_i^3}k_BT + \dot\gamma^2\frac{c_i^2}{2\omega_i^4}k_BT \quad (87)$$

$$\left\langle \left(\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}} - \frac{c_i\omega_iq_x(0)}{4\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}} + \frac{c_i}{\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}p_y(0)\right)^2\right\rangle = -\frac{c_i}{8\omega_i^2} + \dot\gamma\frac{c_i}{8\omega_i^3} - \dot\gamma^2\frac{c_i}{8\omega_i^4} \quad (88)$$

$$\left\langle \left(-\frac{c_i^2}{4\omega_i\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}} + \frac{c_i\omega_iq_x(0)}{4\sqrt{\omega_i(\dot\gamma-\omega_i)}} + \frac{c_i}{\sqrt{-\omega_i(\dot\gamma+\omega_i)}}p_y(0)\right)^2\right\rangle = -\frac{c_i}{8\omega_i^2} - \dot\gamma\frac{c_i}{8\omega_i^3} - \dot\gamma^2\frac{c_i}{8\omega_i^4} \quad (89)$$

其他乘积项不产生贡献，因为它们的平均值与标记粒子的初始条件成正比。与此类似，在这种情况下，还存在一些玻尔兹曼平均值非零的附加项，因此可以先采用基于平衡初始条件计算得到的涨落耗散定理，再加上这些新项。

我们首先取 x 分量以及方程（80）—（82）中的相关项，可得

$$\frac{c_i^2}{4\omega_i^2}k_BT\Big[\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)+\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)$$
$$-\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)-\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big]$$
$$+\dot\gamma\frac{c_i^2}{4\omega_i^2}k_BT\Big[\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)-\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)$$
$$\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big]-\dot\gamma^2\frac{c_i^2}{4\omega_i^4}k_BT\Big[\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)$$
$$+\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)+\frac{7}{8}\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)$$
$$+\frac{7}{8}\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big] \tag{90}$$

接下来，我们分析方程（83）中由 $\langle p_x^2(0)\rangle$ 产生的额外项

$$\dot\gamma^2\frac{c_i^2}{\omega_i^2}k_BT\Big[\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big)+\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big)$$
$$+\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big)+\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big] \tag{91}$$

以及由式(84)-(85)中的混合乘积得到的

$$\frac{c_i^2}{\omega_i^2}k_BT\Big[\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)-\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big]$$
$$+\dot\gamma\frac{c_i^2}{2\omega_i^3}k_BT\Big[\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)-\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big]$$
$$+\dot\gamma^2\frac{c_i^2}{8\omega_i^4}k_BT\Big[\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)-\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big(\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big]. \tag{92}$$

在 $\langle F_y(t)F_y(t')\rangle$ 中，附加项来自式(86)-(87)：

$$\dot\gamma\frac{c_i^2}{\omega_i^3}k_BT\Big[\cos\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\cos\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)-\cos\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\cos\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big]$$
$$+2\dot\gamma^2\frac{c_i^2}{\omega_i^4}k_BT\Big[\cos\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\cos\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)+\cos\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\cos\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big] \tag{93}$$

而由式(88)-(89)得到的项为

$$\frac{c_i^2}{2\omega_i^2}k_BT\Big[\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)+\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)$$
$$+\dot\gamma\frac{c_i^2}{2\omega_i^3}k_BT\Big[\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)-\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big]$$
$$+\dot\gamma^2\frac{c_i^2}{2\omega_i^4}k_BT\Big[\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big((\omega_i+\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)-\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t\Big)\sin\Big(\Big((\omega_i-\frac{\dot\gamma}{2}-\frac{\dot\gamma^2}{8\omega_i}\Big)t'\Big)\Big]. \tag{94}$$

将这些项代入式(48)，并进行标准的三角变换后，即可得到式(52)。

致谢

本研究获得了欧盟（欧洲研究理事会，“Multimech”，合同编号 101043968）的资助，并

由美国陆军研究办公室通过合同编号

W911NF-22-2-0256。

[1] R. Graham, 《Zeitschrift f¨ur Physik B Condensed Matter》**26**, 397（1977）。[2] B. Cui 和 A. Zaccone, 《Physical Review E》**97**, 060102（2018）。[3] J. K. Dhont, 《胶体动力学导论》（Elsevier, 1996）。[4] L. Banetta 和 A. Zaccone, 《Phys. Rev. E》**99**, 052606（2019）。[5] N. G. Van Kampen, 《物理学中的随机过程》以及

第1卷（Elsevier, 1992）。[6] R. Zwanzig, 《非平衡统计力学》（牛津大学出版社, 2001）。[7] R. Kubo, 《Science》**233**, 330（1986）。[8] S. Steffenoni、K. Kroy 和 G. Falasco, 《Phys. Rev. E》**94**, 062139（2016）, 网址：https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.94.062139。[9] A. Imparato、L. Peliti、G. Pesce、G. Rusciano 和 A. Sasso, 《Physical Review E》**76**, 050101（2007）。[10] H. Fiedler 和 H.-H. Fernholz, 《Progress in Aerospace Sciences》**27**, 305（1990）。[11] B. Smith、A. Glezer、B. Smith 和 A. Glezer, 载于《第35届航空航天科学会议暨展览会》（1997）, 第213页。[12] G. Falkovich、A. Fouxon 和 M. Stepanov, 《Nature》**419**, 151（2002）。[13] C. Huang, 《Atmospheric Environment》（1967）**13**, 453（1979）。[14] A. Zaccone、H. Wu、D. Gentili 和 M. Morbidelli, 《Phys. Rev. E》**80**, 051404（2009）。[15] H. Wu、A. Tsoutsoura、M. Lattuada、A. Zaccone 和 M. Morbidelli, 《Langmuir》**26**, 2761（2010）。[16] K. Meleson、S. Graves 和 T. G. Mason, 《Soft Materials》**2**, 109（2004）, https://doi.org/10.1081/SMTS- 200056102, 网址：https://doi.org/10.1081/ SMTS-200056102。[17] G. Tynan、C. Holland、J. Yu、A. James、D. Nishijima、M. Shimada 和 N. Taheri, 《Plasma Physics and Controlled Fusion》**48**, S51（2006）。[18] N. J. Wagner 和 J. F. Brady, 《Physics Today》**62**, 27（2009）。[19] A. K. Gurnon 和 N. J. Wagner, 《Journal of Fluid Mechanics》**769**, 242（2015）。[20] S. Riva、L. Banetta 和 A. Zaccone, 《Phys. Rev. E》**105**, 054606（2022）, 网址：https://link.aps.org/doi/ 10.1103/PhysRevE.105.054606。[21] L. Banetta、F. Leone、C. Anzivino、M. S. Murillo 和 A. Zaccone, 《Phys. Rev. E》**106**, 044610（2022）, 网址：https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE. 106.044610。[22] G. I. Taylor, 《Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences》**219**, 186（1953）, https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa。

网址 https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1953.0139. [23] L. Berthier 和 J.-L. Barrat, 《化学物理学杂志》**116**, 6228 (2002). [24] L. Berthier 和 J.-L. Barrat, 《物理评论快报》**89**, 095702 (2002). [25] W.-T. Yeh, M. Ozawa, K. Miyazaki, T. Kawasaki, and L. Berthier, 《物理评论快报》124, 225502 (2020), URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett. 124.225502.[26] I. Dukovski and M. Muthukumar, 《化学物理学杂志》118, 6648 (2003), https://doi.org/10.1063/1.1557473, URL https: //doi.org/10.1063/1.1557473. [27] A. Ikeda, L. Berthier, and P. Sollich, 《物理评论快报》109, 018301 (2012). [28] J. Derksen and W. van de Water, Applied scientific re- search 47, 221 (1990). [29] M. McPhie, P. Daivis, I. Snook, J. Ennis, and D. Evans, 《物理学A：统计力学及其应用》299, 412 (2001), ISSN 0378-4371. [30] M. Fuchs, 高固体分散体 pp. 55–115 (2009). [31] T. Speck and U. Seifert, 《Physical Review E》79, 040102 (2009). [32] U. Seifert and T. Speck, 《欧洲物理快报》89, 10007 2010( ). [33] A. Sarracino and A. Vulpiani, Chaos: An Interdisci- plinary Journal of Nonlinear Science 29, 083132 (2019). [34] M. Baldovin, L. Caprini, A. Puglisi, A. Sarracino, and A. Vulpiani, 载于《非平衡热力学与涨落动力学》（施普林格, 2022）, pp. 29–57. [35] I. Santamar´ıa-Holek, D. Reguera, and J. M. Rub´ı, 《物理评论E》63, 051106 (2001), URL https://link.aps.org/ doi/10.1103/PhysRevE.63.051106. [36] G. Jung and F. Schmid, 《软物质》17, 6413 (2021), URL http://dx.doi.org/10.1039/D1SM00521A. [37] G. Jung, 《物理学杂志：凝聚态》34, 204004 (2022), URL https://dx.doi.org/10.1088/ 1361-648X/ac56a7.[38] C. Maes a nd S. Steffenoni, 《物理评论E》91, 022128 (2015), URL https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRevE.91.022128. [39] C. Maes, 《统计物理学杂志》154, 705 (2014). [40] W. G. Hoover, D. J. Evans, R. B. Hickman, A. J. C. Ladd, W. T. Ashurst, and B. Moran, 《物理评论A》22, 1690 (1980), URL https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRevA.22.1690. [41] W. G. Hoover, 《物理学A：统计力学及其应用》118, 111 (1983). [42] D. Evans and G. Morriss, 非平衡液体统计力学 (1990). [43] D. J. Evans and O. Morriss, 《计算物理报告》1, 297 (1984), ISSN 0167-7977, URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167797784900017. [44] D. J. Evans and G. P. Morriss, 《物理评论A》30, 1528 (1984), URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.30.1528. [45] W. G. Hoover, C. G. Hoover, and J. Petravic, 《物理评论E》78, 046701 (2008), URL https://link.aps.org/doi/ 10.1103/PhysRevE.78.046701.

[46] C. Baig, B. Edwards, D. Keffer, and H. Cochran, 《化学物理学杂志》**122**, 114103 (2005). [47] D. J. Evans and G. Morriss, 《物理评论A》**30**, 1528 (1984). [48] W. G. Hoover and C. Hoover, 《Physical Review E》**79**, 046705 2009( ). [49] A. Caldeira and A. Leggett, Annals of Physics**149**, 374 (1983), ISSN 0003-4916, URL https: // www.sciencedirect.com/science/article/pii/ 0003491683902026.[50]F. Petruccione and B. Vacchini, 《物理评论E》**71**, 046134 (2005), URL https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRevE.71.046134. [51]F. Gottwald, S. D. Ivanov, and O. K¨uhn, 《化学物理学杂志》**144**, 164102 (2016), https://doi.org/10.1063/1.4946872, URL https://doi. org/10.1063/1.4946872. [52]A. Rognoni, R. Conte, and M. Ceotto, 《化学物理学杂志》**154**, 094106 (2021), https://doi.org/10.1063/5.0040494, URL https://doi.org/10.1063/5.0040494.

[53] U. Weiss, 《量子耗散系统》（WORLD SCI- ENTIFIC, 2012），第4版。[54] H. C. Andersen, 《化学物理学杂志》**72**, 2384（1980）。[55] J. R. Ray 和 A. Rahman, 《化学物理学杂志》**80**，4423（1984）。[56] L. Landau 和 E. Lifshitz, 《流体力学》（Pergamon Press，牛津，1959）。[57] G. Szamel、J. Bl/awzdziewicz 和 J. A. Leegwater, 《物理评论A》**45**, R2173（1992），网址：https://link.aps.org/ doi/10.1103/PhysRevA.45.R2173。[58] G. Szamel, 《物理评论快报》**93**，178301（2004），网址：https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93. 178301。[59] R. Mauri 和 D. Leporini, 《欧洲物理快报》**76**，1022（2006），网址：https://dx.doi.org/10.1209/epl/ i2006-10386-y。[60]C. Widder、F. Koch 和 T. Schilling, 《化学物理学杂志》**157**, 194107（2022），https://doi.org/10.1063/5.0127557，网址：https: //doi.org/10.1063/5.0127557。