arXiv:2601.01644v1 [cond-mat.stat-mech] 4 Jan 2026

Jarzynski不等式主题的变体

DaniR.Castellanos* 和 Petr Jizba†*FNSPE，布拉格捷克理工大学，Břehová 7，115 19，布拉格，捷克*（日期：2026年1月6日）

Jarzynski 等式将平衡自由能差与非平衡功的平均值联系起来，在现代非平衡统计热力学中发挥着核心作用。本文研究这一关系的一个较弱推论，即众所周知的Jarzynski不等式；通过詹森不等式，可以从Jarzynski 等式形式化地得到该不等式。我们确定并分析了Jarzynski不等式的若干扩展，这些扩展超越了其由Jarzynski 等式直接推导的范畴。具体而言，我们考察了处于线性响应区域内以及偏离线性热力学的化学系统。此外，通过采用泛函积分技术，我们将Jarzynski不等式推广到由量子场论描述的多体统计系统。我们还讨论了一些重要问题，例如Jarzynski不等式与最大功定理以及朗道–栗弗席兹涨落理论之间的联系。

一、引言

Jarzynski 等式（JE） [1, 2], 由 Jarzynski 于 1997 年首次提出，已成为非平衡统计物理中的重要工具。它为平衡热力学与非平衡热力学搭建了关键桥梁，使人们能够根据系统的非平衡动力学获得其平衡参数。JE 已在各种情境中得到验证，涵盖生物分子实验 [3, 4], 、介观机械系统实验 [5, 6] 以及数值模拟 [2, 7]。JE 还有重要的推广形式，适用于量子区间 [8, 9]。JE 的表述出奇地简单，即

$$\langle e^{-\beta W}\rangle_\gamma \;=\; e^{-\beta\Delta F} \quad\Leftrightarrow\quad \log\langle e^{-\beta W_{\rm diss}}\rangle_\gamma \;=\; 0\,. \quad (1)$$

其中， $\beta = T^{-1}$ 为逆温度（我们采用自然单位制，此时 $k_B = \hbar = 1$）， $\Delta F = F_X - F_Y$ 而$W_{\rm diss} = W - \Delta F$ 表示过程中耗散的功$X \rightsquigarrow Y$。括号 $\langle\cdots\rangle_\gamma$表示对该过程所有可能实现所构成的系综 γ 取平均；这些实现会使系统在与平衡态相同的外部条件下，从初始平衡态X 转变为一个新的、通常为非平衡态的状态 Y。在绝热极限下，也就是过程无限缓慢时，每次实现中对系统所做的功 W 数值相等，因此可以省略平均符号 $\langle\cdots\rangle_\gamma$，JE 便简化为热力学等式 $W_{\rm diss} = 0$。

由于（1）中第二个等式里的"log"是凹函数，因此可以使用詹森不等式得到

$$-\beta\langle W_{\rm diss}\rangle_\gamma \;\le\; \log\langle e^{-\beta W_{\rm diss}}\rangle_\gamma \;=\; 0\,, \quad (2)$$

这等价于

$$\langle W\rangle_\gamma \;\ge\; \Delta F\,. \quad (3)$$

我们将 JE 的上述推论称为 *Jarzynski*不等式 (JI)。值得注意的是，詹森不等式保证，只有当系综 γ 中所有过程的权重都相同时，JI 才会取等号；也就是说，所有考察的过程实现都是绝热缓慢的，即准静态的。从历史上看，JI 的首次推导早于 JE 的实际提出：当时研究的是接近平衡的机械系统，并采用了涨落耗散定理；例如，参见 [10]，以及 [11] 中较近的一篇综述。JI 的一个重要特点（下文将进一步讨论）是，它可以扩展到 JE 推导中通常假定的适用范围之外。在此背景下需要强调，JI 的形式让人联想到最大功定理（MWT） [12, 13], ，该定理指出 $W \ge \Delta F$，其中 W 表示系统沿着一条任意的、通常不可逆的路径，从初态 X 到末态 Y 所做的功，前提是两个状态处于相同温度。然而，尽管两者在形式上相似，MWT 和 JI 的数学基础却截然不同。MWT 是一个纯粹的热力学结果，由克劳修斯不等式推出；而 JI 则是在微观哈密顿框架下推导出的动力学陈述。

为了在实验室中检验 JE 的有效性（而非通过数值模拟），所研究的系统必须是微观尺度，或至多为介观尺度。否则，由于大涨落，沿状态空间轨迹进行功测量时，就必须进行数量大得不合理的重复实验 γ，才能达到所需的精度 [1]。因此，在宏观系统中直接实验验证 JE 仍极具挑战性 [14–16]。原则上，MWT 即使在近平衡状态之外也适用于宏观系统，因此可用作有益的基准，评估 JI 在那些鲜少能通过直接检验 JE 触及的状态下的性能与适用范围。因此，本文的目标之一是阐明 MWT 与基于 JE 的 JI 在适用性和范围上的差异。本文的第二个目标是研究 JI 的若干扩展形式；这些形式不同于 MWT，但仍与热力学现象学相关。

*电子邮箱地址：castedan@cvut.cz
†电子邮箱地址：p.jizba@fjfi.cvut.cz

具体而言，我们关注处于线性响应区域内以及偏离线性热力学的化学系统。最后，通过采用泛函积分技术，我们将 JI 扩展至在量子场论框架内表述的多体统计系统。

本文结构如下。下一节将回顾 MWT 的若干方面，这些内容是理解正文所必需的。我们还将采用路径积分形式推导 JE（以及由此得到的 JI）。这种方法不仅能清晰地推导 JE，还会明确证明所依据的假设、近似和适用范围，从而阐明 JE 的适用范畴。第三节中，我们将熵产生不等式与 Onsager 互易关系及 Landau–Lifshitz 涨落理论相结合，推导线性区间内运行的化学系统的 JI。第四节将 JI 推广至超出线性不可逆热力学适用范围的化学系统。具体而言，我们将推导其在等温等压和等温等容化学过程中的推广形式。第五节中，我们将采用泛函积分方法，在统计量子场论的背景下推导 Bogoliubov–Feynman不等式。随后，这一表述使我们能够得到 JI，从而拓宽 JI 在量子场论系统中的适用范围。最后，第六节总结本文结果，并指出未来研究的潜在方向。与不可逆过程中的勒让德变换有关的其他技术性讨论见附录 A。

II. 最大功定理与 Jarzynski不等式

为保持一致并确立记号，我们现在简要回顾后续章节中将用到的 MWT 和 Jarzynski等式的关键内容。在阐述中，我们大致遵循文献 [1, 2,12, 13, 17]。

A. 最大功定理

我们从 MWT 开始。为此，考虑一个孤立系统，它由一个所研究的系统、一个环境以及一个功源组成；功源与所研究的系统和环境均绝热隔离，见图 1。我们分别用 T_0 和 p_0表示环境的温度和压力，并假设它们在过程中保持恒定。类似地，所研究系统的温度和压力分别为T 和 p。我们还假设所研究的系统不一定与环境处于热平衡，即一般而言， $T_0 \neq T$ 和 $p_0 \neq p$。

我们的目标是找出所研究的系统对功源做功最多的条件。如果

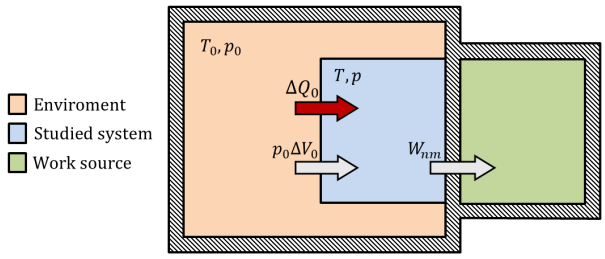

图 1：作为 MWT 的示例，我们考虑一个由所研究的系统、环境和功源组成的孤立系统。

不存在环境，所做的功就直接等于所研究的系统内能的变化 ΔU 。然而，由于环境的存在，对功源所做的功变得难以确定，因为所研究的系统既可以与环境交换功，也可以交换热。

我们将所研究的系统对功源所做的非机械功 记为 W_{nm} 。通过将环境的体积 V_0 改变 ΔV_0，环境将对所研究的系统做功 $+p_0 \Delta V_0$ 。类似地，我们将所研究的系统从环境接收的热记为 $-\Delta Q_0$。负号反映了这样一个事实：环境“传递”给所研究系统的热量使环境的热减少了 ΔQ_0，因此有 $\Delta Q_0 < 0$。所以，所研究系统内能的变化为

$$\Delta U \;=\; -\,W_{\mathrm{nm}} \;-\; p_0 \Delta V \;-\; \Delta Q_0\,. \tag{4}$$

这里，我们使用了 $V_0 + V \;=\; \text{const.}$ 意味着$\Delta V_0 = -\Delta V$这一事实。

现在，我们将环境的熵记为 S_0 ，将功源的熵记为 S' 。这意味着

$$\Delta Q_0 \;=\; T_0 \Delta S_0\,, \quad \Delta S' \;=\; 0\,. \tag{5}$$

通过应用克劳修斯不等式

$$\Delta\left(S \;+\; S_0 \;+\; S'\right) \;=\; \Delta S \;+\; \Delta S_0 \;+\; \Delta S' \;\geq\; 0\,, \tag{6}$$

我们得到

$$-\Delta Q_0 \;\leq\; T_0 \Delta S\,. \tag{7}$$

结合方程 (4) 和 (7)，并利用 p_0 和 T_0 为常数这一事实，可得

$$\begin{aligned} W_{\mathrm{nm}} \;&\leq\; -\Delta U \;-\; p_0 \Delta V \;+\; T_0 \Delta S \\ &=\; -\Delta\left(U \;-\; T_0 S \;+\; p_0 V\right)\,. \end{aligned} \tag{8}$$

因此，我们看到所研究的系统对功源所做的最大功 $W_{\rm nm}$ 等于

$$W_{\rm nm,\,max} \;=\; -\Delta\,(U \;-\; T_0 S \;+\; p_0 V)\,. \tag{9}$$

当克劳修斯不等式取等号时，就会出现这种情况，即该过程是可逆的。

现在假设所研究系统的压力 p 和温度 T 在整个系统内都相同，但不一定随时间保持恒定。换句话说，我们假设该过程足够缓慢，使所研究的系统在任意时刻都能在内部均匀化其温度和压力（即处于内部热力学平衡），但它不一定与环境处于平衡状态；环境的压力和温度固定为 p_0和 T_0。需要强调的是，我们并未假设系统在任意给定时刻都处于完全热力学平衡；事实上，它仍可能处于化学非平衡状态（在给定的压力和温度下，各种化学反应、解离过程等仍可能继续进行）。因此，该过程不一定是可逆的。

特别要指出，在过程中，吉布斯自由能 ΔG 的变化对于实现方式由状态空间轨迹 η 描述的情形 $X \rightsquigarrow Y$ 为

$$\begin{aligned}\Delta G \;&=\; \int_\eta dG \;=\; \int_\eta dU \;-\; \int_\eta d(TS) \;+\; \int_\eta d(pV)\\ &=\; \Delta U \;-\; (TS)|_Y \;+\; (TS)|_X\\ &+\; (pV)|_Y \;-\; (pV)|_X\,. \end{aligned}\tag{10}$$

当所研究的系统处于状态 X 和 Y，并与环境处于热力学平衡时（即 $T(t_X) = T(t_Y) = T_0$，且 $p(t_X) = p(t_Y) = p_0$），我们可以将 (10) 改写为

$$\begin{aligned}\Delta G \;&=\; \Delta U \;-\; T_0\Delta S \;+\; p_0\Delta V\\ &=\; \Delta\,(U \;-\; T_0 S \;+\; p_0 V)\,. \end{aligned}\tag{11}$$

即使不假设所研究的系统处于状态 X 和 Y，并与环境处于完全热力学平衡，这一结论依然成立。将 (11) 与 (8) 比较，可得

$$W_{\rm nm} \;\le\; -\Delta G\,, \tag{12}$$

只有在可逆过程中，不等式才取等号（即 $W_{\rm nm}$ 达到最大值）。

不等式 (8) 也可以改写为

$$\tilde{W} \;=\; W_{\rm nm} \;+\; p_0\Delta V \;\le\; -\Delta\,(U \;-\; T_0 S)\,. \tag{13}$$

~我们可以注意到，$-W \equiv W$ 对应于对所研究的系统所做的总功。此时，将关注点从吉布斯自由能的描述转向亥姆霍兹自由能的描述会比较方便。在这种情况下，亥姆霍兹自由能的变化 ΔF 是在沿一般状态空间轨迹 η 实现的过程中 $X \rightsquigarrow Y$ 产生的

$$\begin{aligned}\Delta F \;&=\; \int_\eta dF \;=\; \int_\eta dU \;-\; \int_\eta d(TS)\\ &=\; \Delta U \;-\; (TS)|_Y \;+\; (TS)|_X\,. \end{aligned}\tag{14}$$

当所研究的系统处于状态 X 和 Y，并与环境处于热平衡时（即 $T(t_X) = T(t_Y) = T_0$，而 $p(t_X)$ 和 $p(t_Y)$ 任意），我们可以将 (14) 改写为

$$\Delta F \;=\; \Delta U \;-\; T_0\Delta S \;=\; \Delta\,(U \;-\; T_0 S)\,. \tag{15}$$

与 (13) 比较，可得

$$\tilde{W} \;\le\; -\Delta F\,. \tag{16}$$

~该不等式也只有在可逆过程中才取等号（即 W 达到最大值）。不等式 (12) 和 (16) 构成 MWT。

当我们注意到，在过程 η（边界条件为 $T(t_X) = T(t_Y) = T_0$）中，对所研究的系统所做的总功 W 满足不等式时，便可得到它与 Jarzynski不等式的联系

$$W \;\ge\; \Delta F\,. \tag{17}$$

由于 ΔF 与过程 η 无关（边界条件给定），我们可以对定义在所有满足上述 Dirichlet边界条件的 η 过程空间上的任意分布，取 (17) 两边的平均。这给出

$$\langle W\rangle_\eta \;\ge\; \Delta F\,. \tag{18}$$

请注意，选择何种分布对不等式 (18) 成立基本无关紧要，不过，对于某些 η 过程系综，可能存在自然的物理测度选择（见下一小节）。

同样，我们可以将 MWT (12) 改写为

$$\tilde{W}_{\rm nm} \;\ge\; \Delta G\,, \tag{19}$$

~其中，$W_{\rm nm}$ 表示功源在满足条件 $T(t_X) = T(t_Y) = T_0$ 且 $p(t_X) = p(t_Y) = p_0$ 时对所研究的系统所做的非机械功。同样，对该过程的所有实现取系综平均可得

$$\langle\tilde{W}_{\rm nm}\rangle_\eta \;\ge\; \Delta G\,, \tag{20}$$

这可以被视为 Jarzynski不等式的另一种形式。

B. Jarzynski不等式

在上一小节中，我们看到，不可逆过程自然可以用不等式来刻画，例如

MWT [见方程（17）和（19）]推导出的不等式。值得注意的是，在恰当考虑热涨落和量子涨落后，在相当一般的条件下，这些不等式可以改写为精确的等式。具体而言，非平衡功关系（17）可以改写为 Jarzynski 等式（1）的形式。接下来，我们将采用路径积分形式来证明这一结果。这不仅能清晰地推导出该等式，还会明确说明证明所依据的假设、近似和适用范围，从而阐明其适用性的局限。

为此，我们考虑一个由广义坐标 $q(t)$ 和动量 $p(t)$ 描述的经典系统，其演化遵循含时哈密顿量 $H(q(t)\ p(t)\ \lambda(t))$。这里，$\lambda(t)$ 表示随时间变化的外部控制参数，例如活塞的位置或施加的电场、磁场。系统在从 $t=0$ 到 $t=\tau$ 的过程中所受的总功W 为

$$W \;=\; \int_0^\tau dt\, \frac{\partial H(q(t),p(t),\lambda(t))}{\partial \lambda}\dot{\lambda}(t)\,. \qquad (21)$$

现在，我们计算对所有可能的相空间轨迹 $z(t)=\{q(t)\ p(t)\}$取平均的功。这些轨迹通过从正则系综（定义在热浴温度 $1/\beta$ 下）中抽样初始条件，并从每个初始条件出发进行随机演化而得到。

我们进一步假设，$q(t)$ 和$p(t)$的维数均为 $n_\circ$ 指数功的平均值为

$$\begin{aligned}\langle e^{-\beta W}\rangle_\gamma \;&=\; \int \mathcal{D}q\mathcal{D}p\,\mathcal{P}[q,p,\lambda]\,e^{-\beta W[q,p,\lambda]}\\ &=\; \int \mathcal{D}z\,\mathcal{P}[z,\lambda]\,e^{-\beta W[z]}\,. \end{aligned}\qquad (22)$$

这里，$\mathcal{P}[q,p,\lambda]=\mathcal{P}[z,\lambda]$ 表示相空间轨迹空间上的概率密度。一个重要的假设是，$\mathcal{P}[z,\lambda]$ 是一个（非平稳）马尔可夫过程。因此，系统沿每条轨迹的时间演化都可以视为绝热过程。采用离散时间切片形式，路径积分（22）可写为

$$\begin{aligned}\langle e^{-\beta W}\rangle_\gamma \;=\; \lim_{N\to\infty}\mathcal{N}_N\int\prod_{k=0}^{N} dz_k\, p(z_0)p_{\lambda_1}(z_1|z_0)p_{\lambda_2}(z_2|z_1)p_{\lambda_3}(z_3|z_2)\times\cdots\\ \cdots\times p_{\lambda_{N-1}}(z_{N-1}|z_{N-2})p_{\lambda_N}(z_N|z_{N-1})\,e^{-\beta\sum_{l=0}^{N}\delta W[z_l,\lambda_l]}\,,\end{aligned}\qquad (23)$$

其中，$\mathcal{N}_N=1/(2\pi\hbar)^{nN}$ 是相空间路径积分 [28]中依赖于 N的测度因子（吉布斯因子）。我们还采用了简写记号 $z_k=z(t_k)$。此外，由于假设随机轨迹 $z(t)$具有马尔可夫性质，结合贝叶斯定理（以及由此得到的条件概率链式法则），时间切片使我们能够将 $\mathcal{P}[z,\lambda]$ 分解为各个单时间步转移概率与初始时刻概率的乘积。现在我们可以利用另外两条信息：系统最初（即在时间 $t_0=0$）与其环境处于热平衡状态，因此初始时刻的轨迹系综按以下分布

$$p(z_0) \;=\; \frac{e^{-\beta H(z_0)}}{Z_0}\,, \qquad (24)$$

并且在从 t_k 到 t_{k+1} 的过程中对系统所做的（机械）功由下式给出

$$\delta W[z_k,\lambda_k] \;=\; H(z_k,\lambda_{k+1}) \;-\; H(z_k,\lambda_k)\,, \qquad (25)$$

这是连续关系的离散版本

$$\delta W[q,\lambda] \;=\; \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt\, \frac{\partial H(q(t),p(t),\lambda(t))}{\partial \lambda}\dot{\lambda}(t)\,. \qquad (26)$$

据此，我们可以将(23)改写为如下形式

$$\langle e^{-\beta W}\rangle_\gamma = \lim_{N\to\infty}\mathcal{N}_N\int\prod_{l=0}^{N} dz_l\,\frac{e^{-\beta H(z_0)}}{Z_0}\left[\prod_{k=1}^{N} p_{\lambda_k}(z_k|z_{k-1})\,e^{-\beta[H(z_{k-1},\lambda_k)-H(z_{k-1},\lambda_{k-1})]}\right]. \qquad (27)$$

现在让我们利用边缘（或后验

rior)由转移概率得到的概率

$p_{\lambda_k}(z_k|z_{k-1})$ 与先验分布 $p_{\lambda_k}(z_{k-1})$ 满足以下关系

$$p_{\lambda_k}(z_k) = \int \frac{dz_{k-1}}{(2\pi\hbar)^n} p_{\lambda_k}(z_k|z_{k-1})\, p_{\lambda_k}(z_{k-1}). \quad (28)$$

因此，选择先验分布 $p_{\lambda_k}(z_{k-1}) = e^{-\beta H(z_{k-1},\lambda_k)}/Z_{\lambda_k}$ 并假设转移概率会在时间间隔 $\Delta t = t_k - t_{k-1}$内将我们引导至由概率 $e^{-\beta H(z_k,\lambda_k}$ $p_{\lambda_k}(z_k) = ()/Z_{\lambda_k}$ 描述的状态（这可理解为细致平衡关系 [2]），便可将式（27）改写为

$$\langle e^{-\beta W}\rangle_\gamma = \frac{1}{Z_0}\lim_{N\to\infty}\mathcal{N}_2 \int dz_N \int dz_{N-1}\, e^{-\beta H(z_{N-1},\lambda_{N-1})}\, p_{\lambda_N}(z_N|z_{N-1})\, e^{-\beta[H(z_{N-1},\lambda_N)-H(z_{N-1},\lambda_{N-1})]}$$
$$= \frac{1}{Z_0}\lim_{N\to\infty}\int \frac{dz_N}{(2\pi\hbar)^n}\, e^{-\beta H(z_N,\lambda_N)} = \frac{Z(\lambda(\tau))}{Z(\lambda(0))}, \quad (29)$$

其中，第一行用到了 $H(z_0) = H(z_0, \lambda_0)$这一事实，而最后一行则用到了 $Z_0 = Z_{\lambda_0} = Z(\lambda(0))$以及 $\lim_{N\to\infty} Z_{\lambda_N} = Z(\lambda(\tau))$。

为了进一步解释结果（29），我们来回顾一下这一情形。在时间 $t = 0$，系统处于热平衡状态，其配分函数为

$$Z(\lambda(0)) = \int \frac{dq(0)dp(0)}{(2\pi\hbar)^n}\, e^{-\beta H(q(0),p(0),\lambda(0))}. \quad (30)$$

在时间 $t = \tau$，外部参数已从$\lambda(0) = \lambda_0$ 变为 $\lambda(\tau)$。如果允许系统在 $\lambda(\tau)$下达到平衡，相应的配分函数将具有常规的玻尔兹曼形式

$$Z(\lambda(\tau)) = \int \frac{dq(\tau)dp(\tau)}{(2\pi\hbar)^n}\, e^{-\beta H(q(\tau),p(\tau),\lambda(\tau))}. \quad (31)$$

因此，配分函数之比与自由能差 ΔF 的关系为

$$e^{-\beta\Delta F} = \frac{Z(\lambda(\tau))}{Z(\lambda(0))}. \quad (32)$$

因此，由（29）和（32）可得

$$\langle e^{-\beta W}\rangle_\gamma = e^{-\beta\Delta F}, \quad (33)$$

这就是所求的 Jarzynski等式。如前所述，利用詹森不等式即可由（33）推出 Jarzynski不等式。

现在有必要做几点说明：

1. JE 的推导方式表明，JE 是一种数学恒等式，它将由随时间变化的外部参数 λ 表征的不可逆功与平衡自由能差 [1, 2, 17] 联系起来。

2. 尽管 Jarzynski等式 是一个数学恒等式，但它基于三个物理假设：a）由概率密度 $\mathcal{P}[z,\lambda]$ 描述的轨迹系综具有马尔可夫性；b）先验分布 $\mathcal{P}[z,\lambda]()$ 与边缘分布 $()$ 之间存在细致平衡关系；即使在时间区间 (t_{k-1}, t_k) 内，所研究的系统既不处于平衡温度 $1/\beta$，也不处于正则分布所描述的状态；c）允许所研究的系统在初始时间 $t = 0$ 和最终时间 $t = \tau$ 与周围的热浴达到平衡。

3. 将从 MWT 得到的 JI 与从 JE 得到的 JI 进行比较，可以看出二者通常并不包含相同的信息。首先，基于 MWT 的 JI 适用于范围更广的一类所研究的系统，其中包括本质上不一定是机械系统的系统。同样，功 W 不一定是机械功。其次，MWT 不等式对系综 η 中的每条轨迹分别成立。请注意，η 系综是由状态空间轨迹组成的轨迹系综，这些轨迹在任意给定时间都代表所研究系统的内部热力学平衡态。因此，相应的非平衡状态空间平均值 $\langle\cdots\rangle_\eta$ 不容易转换为非平衡相空间平均值 $\langle\cdots\rangle_\gamma$。事实上，虽然轨迹系综 γ 所假设的马尔可夫性意味着状态空间轨迹系综 η对应于处于内部热力学平衡的系统，但反过来并不成立，因为来自 η 的状态空间轨迹可能具有记忆效应，例如由化学非平衡引起的记忆效应。

III. 线性响应区中的化学系统

在本节中，我们将展示 Jarzynski不等式如何由熵产生不等式推出。首先考虑一个作为开放系统的化学反应网络，因此系统的演化将偏离

平衡。我们可以将系统熵的无穷小变化写为

$$dS_s \;=\; dS_E \;+\; dS_i\,, \tag{34}$$

其中， S_s 是系统的熵， dS_E 是与环境（例如热库）交换的熵， dS_i 是系统内部不可逆过程产生的熵（其中 $dS_i \geq 0$ ，且只有在可逆过程中才取等号）。在系统与温度为 T的热库交换热量 δQ这一特殊情况下，我们有

$$dS_E \;=\; \frac{\delta Q}{T}\,. \tag{35}$$

为了扩展上述热力学形式体系，我们可以引入时间 t，例如参见 [18]。在这种情况下，我们可以写成

$$\frac{dS_s}{dt} \;=\; \frac{dS_E}{dt} \;+\; \frac{dS_i}{dt}\,, \tag{36}$$

其中，熵产生率 S_i 始终大于或等于零，即

$$\frac{dS_i}{dt} \;\geq\; 0\,. \tag{37}$$

后者是热力学第二定律的直接推论。

现在我们来关注与化学反应相关的（化学）亲和力。化学亲和力这一概念指化学反应沿特定方向进行的趋势，它可以通过德唐德关系与化学势联系起来： [19, 20]

$$A \;=\; -\sum_k \gamma_k \mu_k\,, \tag{38}$$

其中， γ_k 表示参与反应的物种的化学计量系数， μ_k 表示它们各自的化学势。采用的约定是，反应物的化学计量系数为负值，而产物的化学计量系数为正值。德·唐德的定义（38）基本上指出，反应的化学亲和力是反应物和产物化学势的加权和，化学计量系数则作为权重。具体而言，当 $A<0$时，反应趋向于生成产物；而当 $A>0$ 时，反应趋向于生成反应物。因此，在化学平衡时，我们有 $A=0$，这意味着没有推动反应进一步进行的净驱动力。在温度 T和压力 p保持恒定的特定情况下，后者也可以理解为吉布斯自由能在平衡时达到最小值的结果。事实上，如果唯一的非机械功是化学功，那么吉布斯自由能的变化可写为

$$dG_{p,T} \;=\; \sum_k \mu_k dn_k\,. \tag{39}$$

这里， dn_k 指摩尔数的变化，它与化学计量系数 γ_k 之间满足关系 $dn_k = \gamma_k d\xi$。这里的 ξ 表示反应进度（也称为反应进程） [12]。由此可将（39）改写为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} \;=\; \sum_k \gamma_k \mu_k \;=\; -A(\xi)\,, \tag{40}$$

在平衡时，该值为零。

由于对于常数 p 和 T，有 $dS_E = \delta Q/T = dH/T$，其中 H 是系统的焓，因此我们可以将熵平衡方程（34）改写为

$$\begin{aligned} dS_s \;&=\; \frac{dH}{T} \;+\; dS_i\,, \\ \Rightarrow\; dS_i \;&=\; dS_s \;-\; \frac{dH}{T} \;=\; -\,\frac{dG}{T}\,. \end{aligned} \tag{41}$$

利用（37）、（39）和（40），我们可以看到，亲和力与化学反应速率 ξ 之间的关系可通过熵产生率表示为

$$\frac{dS_i}{dt} \;=\; \frac{A}{T}\frac{d\xi}{dt} \;\geq\; 0\,. \tag{42}$$

当系统接近平衡（处于线性响应热力学范围内）时，我们可以假设化学反应发生在平衡附近。在这种情况下，我们可以采用Onsager倒易关系 [21, 22] ，并将方程（42）改写为广义流（即反应速率）与广义驱动力（即亲和力）的乘积，即

$$\frac{dS_i}{dt} \;=\; JX \;\geq\; 0\,, \tag{43}$$

其中我们记 $X = A/T$和 $J = d\xi/dt$。

若讨论的是化学网络，则有 $A \to A_l$、$n_k \to n_{kl}$ 和 $\xi \to \xi_l$，其中下标 l 表示反应机制中的第 l个反应（例如，著名的布鲁塞尔振荡器 [23] 是一种由四个基元反应依次组成的反应机制，因此$l = 1$，2，3，4）。这样，（43）对于化学网络可推广为

$$\frac{dS_i}{dt} \;=\; \sum_n J_n X_n \;\geq\; 0\,. \tag{44}$$

为简便起见，在以下论述中我们主要考虑全局反应机制，在这种情况下我们只有一个 ξ。

由偏离平衡的涨落引起的熵变为

$$\Delta S_i \;=\; \int_{\xi_e}^{\xi} dS_i \;=\; \int_{\xi_e}^{\xi} \frac{A}{T} d\xi\,. \tag{45}$$

由于 $A(\xi_e)=0$，我们可以将 A 在 ξ_e 附近展开，并只保留偏差 $\delta\xi = \xi - \xi_e$ 的线性项。由此得到

$$A \;=\; \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_e (\xi - \xi_e)\,. \tag{46}$$

因此

$$\begin{aligned}\Delta S_i &= \int_{\xi_e}^{\xi} \frac{1}{T}\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_e (\xi-\xi_e)\, d\xi \\ &= \frac{1}{2T}\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_e (\xi-\xi_e)^2 . \end{aligned} \tag{47}$$

这可以改写为

$$\Delta S_i = -\frac{1}{2} b X^2 , \tag{48}$$

其中 $X \equiv \delta\xi = \xi - \xi_e$ 和

$$b = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_e . \tag{49}$$

请注意，由于 S_i 在 $\xi = \xi_e$处达到最大值，因此有 $(\partial S_i/\partial\xi)_e = 0$ 和 $(\partial^2 S_i/\partial\xi^2)_e < 0$，故 $b > 0$。从式（36）也可以直接看出这一点。

此时我们可以应用朗道–利夫希茨（LL）涨落理论 [24], ，在该理论框架下，各种涨落值的概率密度由下式给出

$$p(X) = \sqrt{\frac{b}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}bX^2} . \tag{50}$$

因此，涨落均方值为

$$\langle X^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p(X) X^2\, dX = -T/\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_e . \tag{51}$$

LL涨落理论仅适用于满足条件 $T \gg \hbar/\tau$ [24]的时间 τ; 这些时间表征 ξ 的变化速率。特别是，如果 ξ 的变化过快（即 τ 过小），这类涨落就无法用热力学方法处理。

如果机理中的反应数大于一，则相应的 ΔS_i 为

$$\Delta S_i = \int_{\mathcal{C}} \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k , \tag{52}$$

其中 $A_i(\boldsymbol{\xi})$是第 i个反应的亲和力， ξ_i 是反应进度（构成一个 $\boldsymbol{\xi}$ 维向量），而 $\mathcal{C}$ 是一条连接平衡态 $\boldsymbol{\xi}_e$ 与最终状态 $\boldsymbol{\xi}$的曲线。

将 $A_i(\boldsymbol{\xi})$ 在 $\boldsymbol{\xi}_e$ 附近展开，可得

$$\begin{aligned} A_i(\boldsymbol{\xi}) &= A_i(\boldsymbol{\xi}_e) + \sum_j \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j}\right)_e (\xi_j - \xi_{j,e}) \\ &\quad + \mathcal{O}((\delta\boldsymbol{\xi})^2) . \end{aligned} \tag{53}$$

由于平衡由 $A_i(\boldsymbol{\xi}_e) = 0$ 定义，一次项为零；将 $\delta\boldsymbol{\xi}$ 保留到线性阶，可将（52）写为

$$\Delta S_i = \frac{1}{T}\int_{\mathcal{C}} \sum_{k,j} \left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j}\right)_e (\xi_j - \xi_{j,e}) d\xi_k . \tag{54}$$

现在我们利用这样一个事实：在线性响应区，可以对熵积分（54）中的路径 $\mathcal{C}$ 采用线性参数化。这将简化后续计算，同时仍能捕捉偏离平衡的小扰动所涉及的基本物理。为此，我们假设从 $\boldsymbol{\xi}_e$ 到 $\boldsymbol{\xi}$ 存在一条光滑的参数化路径，写作

$$\xi_k(\lambda) = \xi_{k,e} + \lambda\delta\xi_k \quad \text{with} \quad \lambda \in [0,1] . \tag{55}$$

因此 $d\xi_k = \delta\xi_k d\lambda$，且（54）可改写为

$$\Delta S_i = \frac{1}{T}\int_0^1 \sum_{k,j} \left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j}\right)_e [\xi_j(\lambda) - \xi_{j,e}]\, \delta\xi_k\, d\lambda = \frac{1}{T}\sum_{i,j}\left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j}\right)_e \delta\xi_k\delta\xi_j \int_0^1 \lambda d\lambda = \frac{1}{2T}\sum_{k,j}\left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j}\right)_e \delta\xi_k\delta\xi_j . \tag{56}$$

注意，在线性响应区，矩阵

$$\left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j}\right)_e , \tag{57}$$

必须关于 k 和 j 指标对称。例如，为了使 ΔS_i 与 $\mathcal{C}$无关，可以注意到一形式

$$\omega_1(\boldsymbol{\xi}) = \sum_k \left[\sum_j \left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j}\right)_e \delta\xi_j\right] d\xi_k , \tag{58}$$

必须是恰当的。可积条件保证这一点，前提是

$$\left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j}\right)_e = \left(\frac{\partial A_j}{\partial \xi_k}\right)_e . \tag{59}$$

此外，由于 S_i 在 $\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}_e$ 处取得最大值，我们有对应于 S_i 的海森矩阵，即

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j}\right)_e , \tag{60}$$

必须是负定矩阵。因此，随后的

概率密度函数（50）的一般化形式可写为

$$p(X_1,\ldots,X_l) = \sqrt{\frac{\det(b_{ik})}{(2\pi)^l}}\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i,k}^{l} b_{ik}\,X_iX_k\right), \quad (61)$$

其中 $X_i \equiv \delta\xi_i$ 和

$$b_{ik} = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial A_i}{\partial\xi_k}\right)_e = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\xi_i\partial\xi_k}\right)_{p,T}, \quad (62)$$

其中协方差函数

$$\langle X_iX_k\rangle = (b^{-1})_{ik}\,. \quad (63)$$

现在假设 $\mathcal{C}$ 是一条连接初始平衡态 $\boldsymbol{\xi}_e^{(1)}$ 与某个最终平衡态的曲线 $\boldsymbol{\xi}_e^{(2)}$。曲线上的状态不一定是平衡态，但它们相对于平衡曲线（具有相同的初态和终态）的偏离，仅限于不超出LL涨落理论的适用范围。利用 [这一事实，参见式 (A8)]

$$dG_{p,T} \le \delta W_{\rm nm}\,, \quad (64)$$

结合线性热力学框架，我们可以写出

$$\langle\int_{\mathcal{C}} dG_{p,T}\rangle \le \langle\int_{\mathcal{C}}\delta W_{\rm nm}\rangle\,. \quad (65)$$

左端还可以进一步改写为

$$\langle\int_{\mathcal{C}} dG_{p,T})\rangle = \int_{\mathcal{C}} d\langle G_{p,T}\rangle = \int_{\mathcal{C}} d\left[G_{p,T}(\boldsymbol{\xi}_e) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 G_{p,T}}{\partial\xi_i\xi_j}\right)_e\langle X_iX_j\rangle\right]$$
$$= \int_{\mathcal{C}} d\left[G_{p,T}(\boldsymbol{\xi}_e) + \frac{Tl}{2}\right] = G_{p,T}(\boldsymbol{\xi}_e^{(2)}) - G_{p,T}(\boldsymbol{\xi}_e^{(1)}) = \Delta G_{p,T}\,, \quad (66)$$

其中 l 是反应机制的数量。注意，我们必须将 $G_{p,T}$ 展开到二阶，因为这等价于我们上文对亲和力 A所作的一阶展开。另一方面，式（65）的右端是沿轨迹 $\mathcal{C}$对所研究的系统所做的非机械功的平均值。因此，我们最终可以写出

$$\Delta G_{p,T} \le \langle W_{\rm nm}\rangle_{\mathcal{C}}\,. \quad (67)$$

现在可以将类似的论证应用于亥姆霍兹自由能。事实上，根据式（A7），我们有

$$dF_T \le \delta W = -pdV + \delta W_{\rm nm} \quad (68)$$

再次采用线性热力学的假设，我们得到不等式

$$\Delta F_T \le \langle W\rangle_{\mathcal{C}}\,, \quad (69)$$

其中，$\langle W\rangle_{\mathcal{C}}$ 表示沿轨迹 $\mathcal{C}$对所研究的系统所做的平均总功。这在形式上再次与Jarzynski不等式相同。

结果（67）和（69）值得做一些评论：

1.在本节中，我们使用了熵产生不等式，而非 MWT。基于 MWT 的 Jarzynski不等式适用于一类更广泛的研究系统，其中包括不一定具有化学性质、但可能存在其他形式非机械功的系统。尽管 MWT 和熵产生不等式都是非平衡热力学中的工具，但它们的适用范围略有不同。具体而言，在我们的语境中，我们假设系统在平衡态构型附近以小幅涨落演化。这与推导 MWT 时假设的缓慢演化相当接近，但并不完全相同。特别是，涨落的特征时间为 $\tau \gg \hbar/T$，而在 MWT 中，典型的时间变化与弛豫时间相关。这两个时间尺度通常未必相同 [24]。此外，在 MWT 中，我们没有对状态空间轨迹 η 的空间指定任何特定分布（给定边界条件的条件下），而在当前情形下，LL涨落理论自然给出了一个分布。

2. 与由 JE (33) 推导出的 Jarzynski不等式不同，上述结果适用于一类特定的系统，即接近平衡的系统，在这些系统中，线性热力学和 LL涨落理论都是有效的近似。与此同时，结果 (67) 和 (69) 主要针对非

机械性质的系统。同样，功 W还包括化学功。从这个意义上说，这些结果超越了由 JE (33) 推导出的 Jarzynski不等式。

IV. 超越线性区域的化学系统

A. 一般概念

现在我们来讨论将 JI 推广到远离平衡的系统的一种可能性。我们仍将特别关注化学系统。例如，考虑 NO_2 的特定二聚反应，如下所示

$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}\,, \tag{70}$$

其中，(g) 指气态。这一方程表明，我们将有一定量的反应物，并得到一定量的产物，其多少体现在反应产率上。它确立了过程的方向性：我们先验地知道反应会发生，但不知道在给定的温度、压力、pH 等条件下会获得怎样的产率。

现在我们来关注一般非平衡化学系统的吉布斯自由能。显然， G 通常针对处于平衡或近平衡状态的系统定义（线性热力学）。对于远离平衡的系统，情况会变得更加复杂，吉布斯自由能的标准定义 G 往往不再适用。特别是，在远离平衡时， G 不再是判断化学过程方向的普适标准；相反，系统动力学受熵产生和化学亲和力支配。然而，勒让德变换势（如 G）并非只适用于平衡状态或线性响应域。只要局域平衡成立、相关时间尺度仍有充分分离，且基本热力学势保持凸性，它们在超越线性热力学的范围内仍然有效。在这些假设下，非线性效应只会改变本构热力学关系，而底层的勒让德结构保持不变 [18, 25]。在此区域内，吉布斯自由能仍然量度系统在温度和压力固定时做功或提供有用能的能力。在化学反应中，吉布斯自由能的负变化 $\Delta G < 0$ 表示反应可以沿着增加产物产率的方向自发进行。当 $\Delta G = 0$ 时，反应达到平衡，反应物和产物的浓度不再发生净变化；此时产率被认为达到最大值。如果 $\Delta G > 0$，则意味着在给定条件下无法实现该产率。

对于固定的温度和压力，总微分 G 为

$$dG_{T,p} \;=\; \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi\,. \tag{71}$$

由此，我们可以推断

$$\frac{dG_{T,p}}{dt} \;=\; \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \frac{d\xi}{dt}\,. \tag{72}$$

方程（72）使我们能够通过反应速率和亲和力来求出 ΔG。在上述条件下，我们可以假设勒让德变换（A6）成立，并写出

$$G \;=\; U \;+\; pV \;-\; TS_s\,, \tag{73}$$

同样，由（A5）可得

$$G \;=\; F \;+\; pV\,. \tag{74}$$

B. 等温等压化学过程的 Jarzynski不等式

如前所述，对于化学反应，吉布斯自由能表征反应的进行程度。根据（74），我们可以将（71）改写为

$$dG_{T,p}(\xi) \;=\; \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \;+\; p\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi\,. \tag{75}$$

¯通过从某个 ξ 积分到平衡态 ξ_e，我们可以写出

$$\begin{aligned}&\int_{\bar{\xi}}^{\xi_e} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \\ &\quad=\; \int_{\bar{\xi}}^{\xi_e} \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \;+\; p\int_{\bar{\xi}}^{\xi_e} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi\,.\end{aligned} \tag{76}$$

在此阶段，我们应用不等式（A9），并将式（76）改写为

$$\begin{aligned}&\int_{\bar{\xi}}^{\xi_e} \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \\ &\quad\le\; -p\int_{\bar{\xi}}^{\xi_e} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \;-\; \int_{\bar{\xi}}^{\xi_e} A(\xi)\, d\xi\,.\end{aligned} \tag{77}$$

对于 $A > 0$，即对于沿着提高产率的方向进行的反应，前一个不等式可转化为更简单的形式

$$\int_{\bar{\xi}}^{\xi_e} \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \;\le\; -p\int_{\bar{\xi}}^{\xi_e} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi\,. \tag{78}$$

我们也可以从（76）出发，利用不等式 $\Delta G \le 0$，得到（78）。

¯通过选择 ξ 对应于另一个平衡态——例如，对于二聚化过程（70），我们假设系统从仅由反应物 2NO$_{2(g)}$组成的初始平衡态出发，并演化到以 NO$_{2(g)}$ 和 N$_2$O$_{4(g)}$ 的混合物为特征的最终平衡态——沿反应坐标计算相应的积分，便可得到不等式

$$\Delta F_{T,p} \;\le\; W_{T,p}\,, \tag{79}$$

其中 $W_{T,p}$ 是系统从状态 $\{T,p,\xi_e^{(1)}\}$ 到状态 $\{T,p,\xi_e^{(2)}\}$ 过程中所受的机械功。

现在我们直接考察不等式 (77)。在这种情况下，项 $-A(\xi)\;d\xi$ （或更一般地，$-\sum_r A_r(\boldsymbol{\xi})\;d\xi_r$）表示反应无穷小推进过程中对系统所做的化学功。特别是

$$\delta W_{\rm chem} \;=\; -A(\xi)\,d\xi\,, \tag{80}$$

or

$$\delta W_{\rm chem} \;=\; -\sum_r A_r(\boldsymbol{\xi})\,d\xi_r\,. \tag{81}$$

需要强调的是，只要化学势和反应进度有明确定义 [18, 25]，关系式 (80)-(81) 在非平衡状态下（甚至远离平衡时）仍然成立，可作为化学功的运动学定义。

此时，我们可以将沿单一反应轨迹的化学功定义为

$$W_{{\rm chem},T,p}[\xi] \;=\; -\int_0^\tau A(\xi(t))\,\frac{d\xi(t)}{dt}dt\,, \tag{82}$$

or

$$W_{{\rm chem},T,p}[\boldsymbol{\xi}] \;=\; -\int_0^\tau \sum_r A_r(\boldsymbol{\xi}(t))\,\frac{d\xi_r(t)}{dt}dt\,. \tag{83}$$

据此，不等式 (77) 可写为

$$\Delta F_{T,p} \;\le\; W_{T,p}[\xi]\,, \tag{84}$$

这里 $W_{T,p}[\xi]$ 表示沿反应轨迹 ξ 对系统所做的总功（机械功 + 化学功）；该轨迹连接两个温度和压力固定的平衡态。

若 $\mathcal{P}[\xi]$ 是等温等压化学过程的反应轨迹空间上的概率密度——例如 $\bar\gamma$，则平均总功可以通过泛函积分形式化地定义为

$$\langle W\rangle_{\bar\gamma} \;=\; \int \mathcal{D}\xi\;\mathcal{P}[\xi]\;W_{T,p}[\xi]\,. \tag{85}$$

由此，不等式(84)可以改写为一种不依赖于特定反应路径选择的形式，即

$$\Delta F_{T,p} \;\le\; \langle W\rangle_{\bar\gamma}\,, \tag{86}$$

其中，$\bar\gamma$ 表示对应于等温等压化学过程的反应轨迹系综，这些过程在 $t=0$ 和$t=\tau$时连接两个固定的平衡态。

C. Jarzynski 关于等温等容化学过程的不等式

现在考虑一个在恒定温度和体积下演化的化学系统。在这种情况下，根据 [式（A7）]，我们有

$$dF_{T,V} \;\le\; \delta W_{\rm nm} \;=\; \delta W_{{\rm chem},T,V}\,. \tag{87}$$

相应的化学功，$\delta W_{\rm chem,\ T,\ V}$，可以通过类似于(80)和(81)的关系，用与等温等容过程相关的化学亲和力表示。将(87)从 ξ 积分到 ξ_e，可得

$$\int_{\bar\xi}^{\xi_e}\left(\frac{\partial F}{\partial\xi}\right)_{T,V}d\xi \;\le\; -\int_{\bar\xi}^{\xi_e}A(\xi)\,d\xi\,. \tag{88}$$

沿单反应轨迹的化学功也可以再次定义为

$$W_{{\rm chem},T,V}[\xi] \;=\; -\int_0^\tau A(\xi(t))\,\frac{d\xi(t)}{dt}dt\,, \tag{89}$$

or

$$W_{{\rm chem},T,V}[\boldsymbol{\xi}] \;=\; -\int_0^\tau \sum_r A_r(\boldsymbol{\xi}(t))\,\frac{d\xi_r(t)}{dt}dt\,, \tag{90}$$

其中，与(80)–(81)不同，$A(\xi)$（或 $A_r(\boldsymbol{\xi})$）现在表示等温等容化学过程中的化学亲和力。方程(88)和(89)再次推出单反应轨迹不等式

$$\Delta F_{T,V} \;\le\; W_{{\rm chem},T,V}[\xi]\,, \tag{91}$$

按照前一小节中的相同步骤，不等式 (84) 可改写为关于平均化学功的形式：

$$\Delta F_{T,V} \;\le\; \langle W_{\rm chem}\rangle_{\bar\gamma}\,. \tag{92}$$

这里，$\langle\cdots\rangle_{\bar\gamma}$ 表示对连接时间 $t=0$ 和 $t=\tau$ 两个固定平衡态的等温等容化学过程中的反应路径系综取平均。

结果 (86) 和 (92) 值得作几点评论：

1. 此处提出的方法适用于超越简单线性热力学范畴的非平衡状态。这与 MWT 不同：MWT 依赖可逆性，因此无法直接用于此类过程；而此处考虑的过程通常涉及耗散和熵产生。与 MWT 类似，也可以针对系综 $\bar\gamma$ 中的单条轨迹分别建立不等式。然而，系综 η 和 $\bar\gamma$ 在结构上截然不同。

2. 与由 JE 推导出的 JI（见式 (33)）不同，我们明确考虑非机械系统，即化学系统及其产生的化学功。一个重要区别在于，概率密度 $\mathcal{P}[\xi]$ 不一定与（非平稳）马尔可夫过程相关。事实上，由于来自 $\bar{\gamma}$ 的反应轨迹可能通过化学非平衡（扩散限制、环境缓慢弛豫等）而具有较弱的记忆效应，因此，式 (85) 中采用的路径积分测度，只是定义在来自 $\bar{\gamma}$的轨迹空间上的形式测度；根据 Daniell–Kolmogorov 扩张定理 [26]和 Chapman–Kolmogorov 方程 [27]，只有对马尔可夫过程，才能保证路径积分测度存在。其他路径测度，例如有限时间切片测度 [28]，，可能更为合适。还应注意，系综 $\bar{\gamma}$ 中的路径结构与 γ 系综中的不同（反应轨迹与相空间轨迹）。

3.对于化学系统 [，例如上述二聚化反应（70）] ，外部控制参数 $\lambda\,(t)$ 通常对应于某种随时间变化的引导机制（光/光子控制、机械引导或催-化调节）。

V. BOGOLIUBOV–FEYNMAN不等式与Jarzynski不等式

最后，我们从 Bogoliubov–Feynman（BF）不等式推导出 Jarzynski不等式。这使我们能够将 Jarzynski不等式的适用范围扩展到统计量子场论（QFT）系统。为此，我们首先通过泛函积分方法建立 BF 不等式，从而得到一种尤为直接且高效的推导方法。这种方法非常适合 QFT 场景，且比传统的基于算符的处理方法简单得多（例如参见参考文献 [29]）。

我们先考虑一个 QFT 系统在时间区间 $[0,T]$ 内于温度为$1/\beta$的热浴中演化。我们只假设系统在其时间演化的起始和结束时处于热力学平衡，但在此期间不一定与环境处于平衡状态。相应的初始和最终时刻配分函数分别为 Z_0 和 Z。两个亥姆霍兹自由能与欧几里得泛函积分之间满足关系 [28, 30]:

$$e^{-\beta F_0} \;=\; Z_0 \;=\; \int\limits_{\beta-\text{periodic}} \mathcal{D}\phi\mathcal{D}\pi\, \exp\left(\int_0^\beta d\tau[i\dot{\phi}\pi - H_0(\phi,\pi)]\right), \tag{93}$$

$$e^{-\beta F} \;=\; Z \;=\; \int\limits_{\beta-\text{periodic}} \mathcal{D}\phi\mathcal{D}\pi\, \exp\left(\int_0^\beta d\tau[i\dot{\phi}\pi - H(\phi,\pi)]\right). \tag{94}$$

这里，β-周期性条件，即所谓的久保–马丁–施温格（KMS）条件，仅应用于场 ϕ （而不应用于其共轭场 π），如下所示

$$\phi(\boldsymbol{r},\beta) \;=\; \pm\phi(\boldsymbol{r},0)\,, \tag{95}$$

其中，负号适用于费米场。在式（93）和（94）中，我们都省略了空间积分，这对后续推理并不重要。下文也将采用这种省略写法。在巨正则系综的情况下，哈密顿量还可以包含带有化学势的项（见本节末尾的评论）。

在我们的论证中，我们使用量子场论（以说明该方法也适用于大型量子系统中的 Bogoliubov不等式），不过，只需将 ϕ 和 π 替换为相应的位置和动量向量，并将 KMS条件替换为路径周期性条件 [28]，即可得到少粒子图像。

现在，.....的期望值

$$\exp\left(-\int_0^\beta d\tau\,(H - H_0)\right), \tag{96}$$

相对于初始时刻平衡分布为

$$\left\langle \exp\left(-\int_0^\beta d\tau\,(H-H_0)\right)\right\rangle_0 \;=\; e^{\beta F_0}\int\limits_{\beta-\text{periodic}} \mathcal{D}\phi\mathcal{D}\pi\,\exp\left(\int_0^\beta d\tau[i\dot\phi\pi - H(\phi,\pi)]\right) \;=\; e^{\beta F_0}\,e^{-\beta F}. \tag{97}$$

在推导过程中，我们假设 $\mathcal{D}\phi\mathcal{D}\pi$ 的泛函测度对于 H_0 系统和 H系统是相同的。一般来说，若两种动力学的自由度不同，或者具有不同的规范对称性，则情况并非如此。在这种情况下，无法用当前方法证明该不等式。事实上，可以论证，在这种情况下，该不等式一般情况下并不成立。

接下来，我们使用 Jensen–Peierls 不等式 [28]

$$\langle e^{-x}\rangle \;\geq\; e^{-\langle x\rangle}\,, \tag{98}$$

（对随机变量x的任何类型的平均值均成立），由此可以写出

$$e^{\beta F_0}\,e^{-\beta F} \;=\; \left\langle \exp\left(-\int_0^\beta d\tau\,(H-H_0)\right)\right\rangle_0 \;\geq\; \exp\left(-\int_0^\beta d\tau\,\langle H-H_0\rangle_0\right). \tag{99}$$

对两边取对数，并利用 log(...) 是其自变量的单调函数这一事实，我们最终得到

$$F \;\leq\; F_0 \;+\; \frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\tau\,\langle H(\tau)-H_0(\tau)\rangle_0\,. \tag{100}$$

为了更好地理解右端第二项的结构，我们将（93）和（94）等价地改写为算符形式：

$$\begin{aligned} Z_0 \;&=\; \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\hat H_0}\right), &(101)\\ Z \;&=\; \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\hat H}\right) \;=\; \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\hat H_0}e^{\beta\hat H_0}e^{-\beta\hat H}\right)\\ &=\; \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\hat H_0}\hat\Lambda(-i\beta)\right)\\ &=\; Z_0\left\langle\hat\Lambda(-i\beta)\right\rangle_0\,. &(102)\end{aligned}$$

容易验证，$\hat\Lambda(-i\beta)$ 满足微分方程

$$\frac{d\hat\Lambda(-i\beta)}{d\beta} \;=\; -\hat H_I(\beta)\hat\Lambda(-i\beta)\,, \tag{103}$$

与 $\hat\Lambda(0)=1$。这里

$$\begin{aligned}\hat H_I(\beta) \;&=\; e^{\beta\hat H_0}\hat H\,e^{-\beta\hat H_0} \;-\; \hat H_0\\ &=\; \hat{\tilde H} \;-\; \hat H_0\,. &(104)\end{aligned}$$

方程 (103) 可以用 Dyson 级数求解为

$$\hat\Lambda(-i\beta) \;=\; T\left[\exp\left(-\int_0^\beta d\tau\,\hat H_I(\tau)\right)\right]. \tag{105}$$

这里，$T[\cdots]$ 表示温度排序符号，它对算符排序，使逆温度参数 β 较大的算符位于更靠左的位置。算符 H 的作用类似于常规量子力学的狄拉克（相互作用）绘景中的哈密顿量 H。注意，算符 $\hat{}$ $\hat H$（因此 H_I也）随变量 β 演化，演化所依据的哈密顿量为 H_0。事实上

$$\frac{d\hat{\tilde H}}{d\beta} \;=\; \left[\hat{\tilde H},\hat H_0\right], \tag{106}$$

这表示在虚时间 $t=-i\beta$中的常规量子力学演化。特别地

$$\begin{aligned}\hat{\tilde H}(\tau_1+\tau_2) \;&=\; e^{-\tau_1\hat H_0}\hat{\tilde H}(\tau_2)e^{\tau_1\hat H_0}\\ &=\; e^{-\tau_2\hat H_0}\hat{\tilde H}(\tau_1)e^{\tau_2\hat H_0}\,. &(107)\end{aligned}$$

下文中，我们用可观测量上方带帽横线的符号来表示所有按照规则（109）相对于 H_0 “演化”的算符，例如 X（但 H_0本身除外，因为它与时间无关）。

现在我们采用以下恒等式（参见例如参考文献 [30]）

$$\int\limits_{\beta-\text{periodic}} \mathcal{D}\phi\mathcal{D}\pi\, \exp\left(\int_0^\beta d\tau[i\dot{\phi}\pi - H_0(\phi,\pi) - JH_I(\phi,\pi)]\right) \;=\; \mathrm{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}_0}\, T\left[\exp\left(-\int_0^\beta d\tau\, J(\tau)\hat{H}_I(\tau)\right)\right]\right\}. \quad (108)$$

这里 $J(\tau)$ 是一个源函数（不是算符）。注意，对于 $J(\tau) = 1$，我们有配分函数的原始关系 Z。通过进行泛函求导——在等式（108）两边乘以 $-\delta/\delta J(\tau)$，并在最后令 $J = 0$，我们得到

$$\begin{aligned}\langle H(\tau) - H_0(\tau)\rangle_0 \;&=\; \int\limits_{\beta-\text{periodic}} \mathcal{D}\phi\mathcal{D}\pi\; H_I(\phi,\pi)\exp\left(\int_0^\beta d\tau[i\dot{\phi}\pi - H_0(\phi,\pi)]\right)/Z_0 \\ &=\; \mathrm{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}_0}\left(\hat{\bar{H}}(\tau) - \hat{H}_0(\tau)\right)\right\}/Z_0 \;=\; \mathrm{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}_0}\, e^{-\tau\hat{H}_0}\left(\hat{\bar{H}}(0) - \hat{H}_0(0)\right)e^{\tau\hat{H}_0}\right\}/Z_0 \\ &=\; \mathrm{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}_0}\left(\hat{\bar{H}}(0) - \hat{H}_0(0)\right)\right\}/Z_0 \;=\; \langle H(0) - H_0(0)\rangle_0\,. \end{aligned} \quad (109)$$

在第四行中，我们用到了迹的循环性质。借助（109），我们可以将（100）改写为

$$F \;\le\; F_0 \;+\; \langle H - H_0\rangle_0\,. \quad (110)$$

这就是所求的 Bogoliubov–Feynman不等式 [29]。我们可以通过以下方式建立它与 Jarzynski不等式（3）的联系。首先，我们定义一个插值算符 $\hat{H}(\hat{\bar{\phi}}(0), \hat{\bar{\pi}}(0)\ \lambda)$，其中 $\lambda \in [0,1]$，这里

$$\begin{aligned}\hat{H}(\hat{\bar{\phi}}(0),\hat{\bar{\pi}}(0),\lambda=1) \;&=\; \hat{H}(\hat{\bar{\phi}}(0),\hat{\bar{\pi}}(0)) \\ &\equiv\; \hat{\bar{H}}(0)\,, \\ \hat{H}(\hat{\bar{\phi}}(0),\hat{\bar{\pi}}(0),\lambda=0) \;&=\; \hat{H}_0(\phi(0),\pi(0)) \\ &\equiv\; \hat{H}_0(0)\,. \end{aligned} \quad (111)$$

据此，我们可以将（109）的最后一行写为

$$\langle H(0) - H_0(0)\rangle_0 \;=\; \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial H(\phi(0),\pi(0),\lambda)}{\partial\lambda}\right\rangle_0. \quad (112)$$

假设 λ 本身由时间参数化 $\lambda(t)$，取自某个区间 $[0,T]$，使得 $\lambda(0) = 0$ 且 $\lambda(T) = 1$，那么前一个方程可以写成以下形式

$$\langle H(0) - H_0(0)\rangle_0 \;=\; \int_0^T dt\,\dot{\lambda}(t)\left\langle \frac{\partial H(\phi(0),\pi(0),\lambda)}{\partial\lambda}\right\rangle_0. \quad (113)$$

此时我们可以回想一下，迄今为止使用的场 $\phi(\boldsymbol{r},\ \tau)$ 和 $\pi(\boldsymbol{r},\ \tau)$ 是所谓的欧几里得场。为明确起见，我们可以用下标“E”来表示它们。它们与依赖于实时间 t（而非逆温度 τ）的场之间的关系为 [31]

$$\phi_E(\boldsymbol{r},it) \;=\; \phi(\boldsymbol{r},t) \quad \text{or} \quad \phi_E(\boldsymbol{r},\tau) \;=\; \phi(\boldsymbol{r},-i\tau)\,, \quad (114)$$

其中 $\phi_E(\boldsymbol{r},\ 0) = \phi(\boldsymbol{r},\ 0)$。对于场 π 及其欧几里得版本 π_E，也有类似的关系。

现在，利用迹的循环性质以及以下事实：

$$\begin{aligned} e^{it\hat{H}_0}\hat{\bar{\phi}}(\boldsymbol{r},0)e^{-it\hat{H}_0} \;&=\; \hat{\bar{\phi}}(\boldsymbol{r},t)\,, \\ e^{it\hat{H}_0}\hat{\bar{\pi}}(\boldsymbol{r},0)e^{-it\hat{H}_0} \;&=\; \hat{\bar{\pi}}(\boldsymbol{r},t)\,, \end{aligned} \quad (115)$$

我们可以将（113）写作

$$\langle H(0) - H_0(0)\rangle_0 \;=\; \int_0^T dt\,\dot{\lambda}(t)\left\langle \frac{\partial H(\phi(t),\pi(t),\lambda(t))}{\partial\lambda}\right\rangle_0 \;=\; \left\langle \int_0^T dt\,\dot{\lambda}(t)\frac{\partial H(\phi(t),\pi(t),\lambda(t))}{\partial\lambda}\right\rangle_0 \;=\; \langle W\rangle_0\,. \quad (116)$$

因此，（110）意味着

$$\Delta F \;\le\; \langle W\rangle_0\,, \tag{117}$$

这是 JI 的另一种变体。请注意，在推导过程中，我们只假设初态和末态处于温度相同的热浴中，并达到热平衡 $1/\beta$。初始时刻与有限时刻之间的过程可以任意偏离平衡，因为控制参数 $\lambda(t)$原则上可以具有任意的时间依赖性（只要满足约束条件 $\lambda(0)=0$ 和$\lambda(T)\;=1$ ）。特别要注意，平均仅针对初始时刻的热密度矩阵进行。这不同于通常的 JI，后者的平均是对所有可能的相空间轨迹组成的系综进行的，这些轨迹是通过从正则系综中抽样初始条件获得的。

现在有必要作几点说明：

1. 所得结果也很容易推广到存在化学势的情形。这可从以下事实看出：

$$\begin{aligned} Z &= \mathrm{Tr}\left(e^{\beta\sum_a \mu_a \hat{N}_a} e^{-\beta\hat{H}}\right) \;=\; \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\,\hat{\mathbf{H}}}\right) \\ &= \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\,\hat{\mathbf{H}}_0}\, e^{\beta\hat{H}_0} e^{-\beta\hat{H}}\right) \\ &= Z_0\left\langle \hat{\Lambda}(-i\beta)\right\rangle_0\,, \end{aligned} \tag{118}$$

其中，粗体哈密顿量还包含粒子种类数算符 N_a 以及相应的化学势 μ_a。泛函积分表示与式 (93)–(94) 相同，但此处采用粗体哈密顿量和巨势 Ω，而非亥姆霍兹自由能 F。因此，博戈利乌博夫不等式的证明沿用之前相同的推理过程。相应的 JI 推广形式为

$$\Delta\Omega \;\le\; \langle W\rangle_0\,. \tag{119}$$

此处的 $\langle\cdots\rangle_0$ 表示相对于与初始时刻哈密顿量 $\mathbf{H}_0$ 相关的密度矩阵所取的平均值。式（119）中的功 W 表示对系统所做的总功，包括机械功和化学功。

2. 尽管本节中的推导仅针对标量场（即无自旋粒子）进行，但相同步骤也可以通过使用基于格拉斯曼变量的贝雷津泛函积分，直接推广到自旋-$\frac{1}{2}$ 场；同样，也可以推广到杨–米尔斯规范场（即自旋-1粒子）。

VI. 结论

本文在不同热力学约束下推导了 Jarzynski不等式的若干变体，包括恒温恒压条件和恒温恒体积条件，并探讨了 Jarzynski不等式与最大功定理之间的联系。我们的分析涵盖经典和量子场论区域，尤其关注耗散化学系统（包括线性响应区域内以及偏离线性热力学的情形），以及 Jarzynski不等式在这些框架中产生的反应机制。在所有考察的情形中，我们发现，在相应约束条件下所做的平均功均以相应的自由能变化为下界。这些结果表明，Jarzynski不等式具有广泛的有效性，往往超出了 Jarzynski等式通常表述（和应用）的传统区域，并适用于广泛的热力学情形。后者进一步表明，或许存在更一般的 Jarzynski等式证明，从而确立其在比传统假定其成立的情形更广泛的一类条件下的有效性。

最后，我们展示了泛函积分技术对于在量子场论框架内推导Jarzynski不等式的有效性。我们预计，通过采用费曼–维农影响泛函 [32]以及施温格–凯尔迪什闭合时间路径形式 [30, 31]，这一方法还可以进一步推广到不局限于相对于初始时刻哈密顿量取平均的情形。相关工作目前正在进行中。

致谢

D.R.C. 和 P.J. 均获得了捷克科学基金会（GAČR）的资助，项目编号25-18105S。D.R.C. 还部分获得了布拉格捷克理工大学资助机构的资助，项目编号 SGS25/163/OHK4/3T/14。

附录 A：不可逆过程的勒让德变换结构

为保持一致性和符号统一，我们现在简要回顾不可逆过程中勒让德变换及其导出不等式的关键方面，这些内容将在本文主体部分[即第 III 和 IV 节]中用到。需要指出的是，勒让德变换结构及由此得到的热力学势并不局限于平衡态或线性响应区间。事实上，只要底层热力学势的局域平衡、时间尺度分离和凸性得以保持，即使偏离线性热力学（包括远离平衡系统），这些结构仍然适用。在这种情况下，非线性会影响本构关系，但不会破坏勒让德结构本身 [18, 25]。

对于不可逆系统，出发点是第二

条基于熵产生的定律，该定律指出

$$dS_i \;>\; 0\,, \quad \text{irreversible evolution}\,, \tag{A1}$$

$$dS_i \;=\; 0\,, \quad \text{reversible evolution}\,. \tag{A2}$$

特别是，方程（34）可写成如下形式

$$\begin{aligned} dS_s \;&=\; \frac{\delta Q}{T} \;+\; dS_i\,, \\ \delta Q \;&=\; TdS_s \;-\; TdS_i\,. \end{aligned} \tag{A3}$$

将方程（A3）与热力学第一定律结合，可得

$$\begin{aligned} dU \;&=\; TdS_s \;-\; TdS_i \;+\; \delta W \\ &=\; TdS_s \;-\; TdS_i - \; pdV \;+\; \delta W_{\rm nm}\,, \end{aligned} \tag{A4}$$

其中，δW是对系统所做的总功，$\delta W_{\rm nm}$是对系统所做的非机械功。借助勒让德变换，我们可以通过改变独立变量的集合，将内能 U 转换为另一种热力学势，即

$$\begin{aligned} d(U \;-\; TS_s) \;&=\; TdS_s \;-\; TdS_i \;-\; pdV \\ &\qquad +\; \delta W_{\rm nm} \;-\; d(TS_s)\,, \\ \Rightarrow \quad dF \;&=\; -S_s dT \;-\; TdS_i \;-\; pdV \;+\; \delta W_{\rm nm}\,, \end{aligned} \tag{A5}$$

类似地

$$\begin{aligned} d(U \;+\; pV \;-\; TS_s) \;&=\; TdS_s \;-\; TdS_i \;-\; pdV \\ &\qquad +\; \delta W_{\rm nm} \;-\; d(TS_s) \;+\; d(pV)\,, \\ \Rightarrow \quad dG \;&=\; -S_s dT \;+\; Vdp \;-\; TdS_i \;+\; \delta W_{\rm nm}\,. \end{aligned} \tag{A6}$$

如果描述系统的变量是 T 和 V，相应的势就是亥姆霍兹自由能 F。当我们只固定温度 T时，得到

$$\begin{aligned} dF_T \;&=\; -pdV \;+\; \delta W_{\rm nm} \;-\; TdS_i \\ &\leq\; -pdV \;+\; \delta W_{\rm nm} \;=\; \delta W\,. \end{aligned} \tag{A7}$$

该等式仅对可逆过程成立。此关系在第 III 节中十分重要。

如果描述系统的变量是 T 和 p，相应的热力学势就是吉布斯自由能 G。施加 T 和 p 保持不变的约束后，由（A6）和（A1）可得

$$dG_{T,p} \;=\; -\,TdS_i \;+\; \delta W_{\rm nm} \;\leq\; \delta W_{\rm nm}\,, \tag{A8}$$

当且仅当过程可逆时，等号成立。顺便指出，这意味着 [参见关系式（38）]

$$dG_{T,p} \;\leq\; -A d\xi \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \;\leq\; -A\,. \tag{A9}$$

关系式（A7）和（A8）均用于第 III 节和第 IV 节。

[1] C. Jarzynski，Physical Review Letters **78**（1997）2690。[2] C. Jarzynski，《物理评论 E》**56**（1997）5018。[3] J. Liphardt、S. Dumont、B. Smith 等，Science **296**（2002）1832。[4] D. Collin、F. Ritort、C. Jarzynski 等，Natur **437**（2005）231。[5] F. Douarche、S. Ciliberto、A. Petrosyan 和 I. Rabbiosi，Europhys. Lett. **70**（2005）593。[6] V. Blickle、T. Speck、L. Helden、U. Seifert 和 C. Bechinger，《Physical Review Letters》**96**（2006）070603。[7] D. Gupta、C.A. Plata 和 A. Pal，《Physical Review Letters》**124**（2019）110608。[8] S. An、J.-N. Zhang、M. Um 等，Nature Phys. **11**（2015）193。[9] P. Talkner、E. Lutz 和 P. Hänggi，《物理评论 E》**75**（2007）050102(R)。[10] F. Gittes，American Journal of Physics **86**（2018）31。[11] J. Hermans，J. Chem. Phys. **95**（1991）9029。[12] H.B. Callen，《热力学与热统计学导论》，第 *2* 版，（John Wiley & Sons, Inc.，新泽西州，1991年）。[13] E. Fermi，《热力学》，（Dover Publications，纽约，1956年）。[14] D. Hahn、M. Dupont、M. Schmitt等，Physical Review X **13**（2023年）041023。[15] W. Liu、Z. Niu、W. Cheng等，Physical Review Letters **131**（2023年）220401。[16] S. Huang、Ch. Sun、P.K. Purohit和C. Reina，《固体力学与物理学杂志》**149**（2021年）104323。[17] C. Jarzynski，欧洲物理学杂志 B **64**（2008年）331。[18] I. Prigogine，《不可逆过程热力学》，（Thomas，纽约，1955年）。[19] F.H. MacDougall，《物理化学杂志》**41**（1937年）775。[20] T.F. Young，《亲和力的热力学理论：原理集》，（ACS Publications，伦敦，1938年）。[21] L. Onsager，Physical Review **37**（1931年）405。[22] L. Onsager，Physical Review **38**（1931年）2265。[23] I. Prigogine，Science **201**（1978年）777。[24] L.D. Landau和E.M. Lifshitz，《统计物理学：第5卷-

第*5*卷，（Elsevier，伦敦，2013年）。[25] S.R. de Groot和P. Mazur，《非平衡热力学》，（Dover，纽约，1984年）。[26] 例如，C.W. Burrill，《测度、积分与概率》，（麦格劳-希尔，纽约，1972年）。[27] P. Jizba和H. Kleinert，《物理评论 E》**78**（2008年）031122。[28] H. Kleinert，《量子力学、统计学、聚合物物理与金融市场中的路径积分（第5版）》，（世界科学出版社，柏林，2009年）。[29] R.P. Feynman，《统计力学力学，一套》讲座，（Benjamin/Cumming Publishing Company, Inc.，伦敦，1982年）。[30] M. Blasone、P. Jizba 和 G. Vitiello，量子场论及其宏观表现，（世界科学出版社与 ICP，伦敦，2010年）。[31] N.P. Landsman 和 Ch.G. van Weert，《物理报告》**145**（1987年）141。[32] R.P. Feynman 和 F.L. Vernon，《物理年鉴》（纽约）**24**（1963年）118。