

非 平 衡 统 计 物 理

主讲：王延颀 wangyt@itp.ac.cn

助教：程子奇 chengziqui@itp.ac.cn

周二、四： 13:30-15:10

玉泉路教学楼 604

九、马可夫过程

1. 马可夫过程的性质 $P_{1|n-1}(y_n, t_n | y_1, t_1; \cdots; y_{n-1}, t_{n-1}) = P_{1|1}(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1})$

$$P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) P_{1|2}(y_3, t_3 | y_1, t_1; y_2, t_2) = P_1(y_1, t_1) P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_{1|1}(y_3, t_3 | y_2, t_2)$$

2. Chapman-Kolmogorov方程

$$P_{1|1}(y_3, t_3 | y_1, t_1) = \int P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_{1|1}(y_3, t_3 | y_2, t_2) dy_2$$

Wiener过程: $P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(t_2 - t_1)}} \exp\left(-\frac{(y_2 - y_1)^2}{2(t_2 - t_1)}\right), \quad t_2 > t_1 \quad P_1(y, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \exp\left(-\frac{y^2}{2t}\right), \quad t > 0$

Poisson过程: $P_{1|1}(n_2, t_2 | n_1, t_1) = \frac{(t_2 - t_1)^{n_2 - n_1}}{(n_2 - n_1)!} \exp(-(t_2 - t_1)), \quad t_2 \geq t_1 \geq 0 \quad P_1(n, 0) = \delta_{n,0}$

3. 稳恒马可夫过程

对于稳恒的热力学系统，跃迁几率不依赖于时间节点，而只依赖于时间间隔 $\tau \equiv t_2 - t_1$

跃迁几率 $T_\tau(y_2 | y_1) \equiv P_{\text{tr}}(y_2, t_2 | y_1, t_1)$

Chapman-Kolmogorov 方程成为 $T_{\tau+\tau'}(y_3 | y_1) = \int T_{\tau'}(y_3 | y_2) T_\tau(y_2 | y_1) dy_2$

Ornstein-Uhlenbeck 过程 $P_1(y_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-y_1^2 / 2)$

唯一非平庸的高斯型
稳态马可夫过程！

$$T_\tau(y_2 | y_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(1 - \exp(-2\tau))}} \exp\left(-\frac{(y_2 - y_1 \exp(-\tau))^2}{2(1 - \exp(-2\tau))}\right)$$

4. 子系统综提取

一个系统开始处于非平衡态，经历了足够长的时间，系统应该回到平衡态。

均一过程：跃迁几率只取决于时间间隔，但是过程取决于某个特定时刻的给定条件。

Wiener过程是一个均一过程，但不是稳恒过程。

5. 马可夫链

- 随机变量是一系列离散的状态
- 时间变量是整数
- 跃迁几率只与时间间隔有关。

跃迁几率是 $N \times N$ 矩阵 $\mathbf{T}_\tau = (\mathbf{T}_1)^\tau, \quad \tau = 0, 1, 2, \dots$

概率分布 $\mathbf{p}_n(t) = \mathbf{T}_1^t \mathbf{p}(0)$

6. 衰变过程

$$P_{11}(n_2, t_1 + \tau | n_1, t_1) = \delta_{n_1, n_2} (1 - \gamma n_1 \tau) + \delta_{n_1 - 1, n_2} n_1 \gamma \tau + O(\tau^2)$$

十、主方程

1. 主方程的推导

从 Chapman-Kolmogorov 方程出发, 推导得到 $\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} = \int (W(y|y')P(y',t) - W(y'|y)P(y,t))dy'$

离散形式的主方程物理意义更为明确: 某个态的几率变化等于从其它态跃迁到这个态的几率减去从这个态跃迁到其它态的几率。

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = \sum_{n' \neq n} (W_{nn'}p_{n'}(t) - W_{n'n}p_n(t))$$

2. $\mathbb{W}$ 矩阵 $\mathbb{W}_{nn'} = W_{nn'} - \delta_{nn'} \left(\sum_{n''} W_{n''n} \right)$ 从而主方程 $\dot{\mathbf{p}}(t) = \mathbb{W}\mathbf{p}(t)$

$$\mathbb{W}_{nn'} \geq 0, \quad n \neq n' \quad \sum_n \mathbb{W}_{nn'} = 0, \quad \text{对每个 } n'$$

3. 长时极限

对于有限数目离散态的情形，当时间趋于无穷时，主方程的解趋于稳恒解（之一）。

4. 封闭孤立的物理系统

根据各态历经原理，只有一个稳恒解。

细致均衡条件： $W_{nn'}p_n^e = W_{n'n}p_{n'}^e$

5. 熵增

从主方程出发证明了H定理。

6. 细致均衡条件的证明

哈密顿量和随机变量都是动量的偶函数，则相空间中任一条轨迹都有等价的相反轨迹。

7. 本征函数的展开

主方程的解:
$$P(y, t) = P^e(y) + \sum_{\lambda > 0} c_{\lambda} \phi_{\lambda}(y) \exp(-\lambda t)$$

跃迁几率:
$$T_{\tau}(y|y') = \sum_{\lambda} \frac{\Phi_{\lambda}(y) \Phi_{\lambda}(y')}{\Phi_0(y')} \exp(-\lambda t)$$

平衡态的自关联函数:
$$C(\tau) = \sum_{\lambda \neq 0} \exp(-\lambda t) \left(\int y \Phi_{\lambda}(y) dy \right)^2$$

涨落谱:
$$S(\omega) = \frac{2}{\pi} \sum_{\lambda} \frac{\lambda}{\lambda^2 + \omega^2} \left(\int y \Phi_{\lambda}(y) dy \right)^2$$

8. 宏观方程 $\dot{Y} = a_1(Y)$ 跳跃矩: $a_{\nu}(y) = \int (y' - y)^{\nu} W(y'|y) dy', \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$

一级修正:
$$\dot{Y} = a_1(Y) + \frac{1}{2} \sigma^2 a_1''(Y)$$

十一、Fokker-Plank方程

1. Fokker-Plank方程的推导

从连续形式的主方程出发，推导得到
$$\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}(a_1(y)P) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2}(a_2(y)P)$$

一般形式为
$$\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}A(y)P + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2}B(y)P$$

2. Fokker-Plank方程的性质

选取初始分布为稳恒解
$$P^s(y) = \frac{\text{const.}}{B(y)} \exp\left(2 \int_0^y \frac{A(y')}{B(y')} dy'\right)$$

则线性Fokker-Plank方程
$$\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}(A_0 + A_1 y)P + \frac{1}{2} B_0 \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \quad A_1 < 0$$

描述的是Orstein-Uhlenbeck过程。

相比于通常意义的主方程，Fokker-Plank方程具有两点优势：

- （1）Fokker-Plank方程是微分方程，不是微分—积分方程。
- （2）不需要知道跃迁几率，只需要知道函数A和B的形式。

3. 布朗运动

$$\frac{\partial P(X,t)}{\partial t} = \frac{a_2}{2} \frac{\partial^2 P(X,t)}{\partial X^2}$$

布朗运动是Wiener过程。

4. 瑞利粒子

瑞利粒子和布朗粒子是相同的粒子，只是在更小的时间尺度内考察。时间间隔比速度弛豫小得多，但还是比粒子单次碰撞的特征时间大得多。因此需要考虑的是关于速率而非位置的随机函数。

$$\frac{\partial P(V,t)}{\partial t} = \gamma \left(\frac{\partial}{\partial V} V P + \frac{k_B T}{M} \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)$$

十二、朗之万方程

1. 布朗运动的朗之万描述 $\frac{\partial V}{\partial t} = -\gamma V + L(t)$

白噪声条件 $\langle L(t) \rangle = 0$
 $\langle L(t)L(t') \rangle = \Gamma \delta(t-t')$

$$\langle V(t) \rangle_{V_0} = V_0 \exp(-\gamma t)$$

系综平均 $\langle V(t)^2 \rangle_{V_0} = V_0^2 \exp(-2\gamma t) + \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - \exp(-2\gamma t))$

$$\langle V(\infty)^2 \rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma} = k_B T$$

$$\langle V(t_1)V(t_2) \rangle = \left(V_0^2 - \frac{k_B T}{M} \right) \exp(-\gamma(t_1 + t_2)) + \frac{k_B T}{M} \exp(-\gamma|t_1 - t_2|)$$

2. 朗之万方程与 Fokker-Plank 方程的联系

$$\dot{y} = -\gamma y + L(t)$$

除了白噪声条件，还满足高斯条件：

$$\begin{aligned} & \langle L(t_1)L(t_2)L(t_3)L(t_4) \rangle \\ &= \langle L(t_1)L(t_2) \rangle \langle L(t_3)L(t_4) \rangle + \langle L(t_1)L(t_3) \rangle \langle L(t_2)L(t_4) \rangle + \langle L(t_1)L(t_4) \rangle \langle L(t_2)L(t_3) \rangle \\ &= \Gamma^2 (\delta(t_1-t_2)\delta(t_3-t_4) + \delta(t_1-t_3)\delta(t_2-t_4) + \delta(t_1-t_4)\delta(t_2-t_3)) \end{aligned}$$

则完全等价于描述 Ornstein-Uhlenbeck 过程的线性 Fokker-Plank 方程：

$$\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial y} yP + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial y^2}$$

3. 朗之万方法

(1) 写下该系统的决定性 (deterministic) 宏观运动方程;

(2) 加上高斯白噪声的朗之万力;

(3) 由统计物理关于均方涨落的先验知识或者其它物理考虑确定常数 Γ 。

“准线性” 朗之万方程: $\dot{y} = A(y) + L(t)$ 等价于 “准线性” Fokker-Plank 方程: $\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} A(y)P + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial y^2}$

完全非线性朗之万方程: $\dot{y} = A(y) + C(y)L(t)$ 等价于 $\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} \left(A(y) + \frac{\Gamma}{2} C(y)C'(y) \right) P + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} C^2(y)P$

Stratonovich : 平均值插入 $y(t+\Delta t) - y(t) = A(y(t))\Delta t + C\left(\frac{y(t) + y(t+\Delta t)}{2}\right) \int_t^{t+\Delta t} L(t') dt'$

Itô: 前插 $y(t+\Delta t) - y(t) = A(y(t))\Delta t + C(y(t)) \int_t^{t+\Delta t} L(t') dt'$

4. 非高斯白噪声

高阶累积量不是零： $\langle\langle\Lambda(t_1)\Lambda(t_2)\cdots\Lambda(t_m)\rangle\rangle = \Gamma_m \delta(t_1 - t_2)\delta(t_1 - t_3)\cdots\delta(t_1 - t_m), \quad m \geq 1$

等价于复合的泊松过程。

5. 彩色噪声

随机微分方程： $\dot{y} = A(y) + B(y)\xi(t)$

稳态随机过程： $\langle\xi(t)\rangle = 0, \quad \langle\xi(t)\xi(t')\rangle = C(t - t')$