非平衡统计物理

王延颋

2019 年 11 月 14 日

10. 主方程（master equation）

主方程与描述马可夫过程的 Chapman-Kolmogorov 方程是等价的，但是使用更方便，也更容易与物理概念直接对应。主方程是随机过程理论的基础。

10.1．主方程的推导

对于稳恒马可夫过程，当$\tau' \to 0$时，跃迁矩阵

$$T_{\tau'}\left(y_2 \mid y_1\right) = \left(1 - a_0\tau'\right)\delta\left(y_2 - y_1\right) + \tau' W\left(y_2 \mid y_1\right) + O\left(\tau'\right) \tag{10.1}$$

其中$y_2 \neq y_1$，$W\left(y_2 \mid y_1\right) \geq 0$是单位时间从$y_1$态跃迁至$y_2$态的跃迁几率，$\left(1 - a_0\tau'\right)$是$\tau'$时间内没有跃迁发生的几率：

$$a_0\left(y_1\right) = \int W\left(y_2 \mid y_1\right) \mathrm{d}y_2 \tag{10.2}$$

把式(10.1)代入稳恒 Chapman-Kolmogorov 方程

$$T_{\tau+\tau'}\left(y_3 \mid y_1\right) = \int T_{\tau'}\left(y_3 \mid y_2\right) T_\tau\left(y_2 \mid y_1\right) \mathrm{d}y_2 \tag{10.3}$$

得到

$$T_{\tau+\tau'}\left(y_3 \mid y_1\right) = \left(1 - a_0\left(y_3\right)\tau'\right) T_\tau\left(y_3 \mid y_1\right) + \tau' \int W\left(y_3 \mid y_2\right) T_\tau\left(y_2 \mid y_1\right) \mathrm{d}y_2 \tag{10.4}$$

除以τ'并取极限$\tau' \to 0$，得到

$$\frac{\partial}{\partial \tau} T_\tau\left(y_3 \mid y_1\right) = \int \left(W\left(y_3 \mid y_2\right) T_\tau\left(y_2 \mid y_1\right) - W\left(y_2 \mid y_3\right) T_\tau\left(y_3 \mid y_1\right)\right) \mathrm{d}y_2 \tag{10.5}$$

这就是**主方程**，也可以写成更直观的形式：

$$\frac{\partial P\left(y,t\right)}{\partial t} = \int \left(W\left(y \mid y'\right) P\left(y',t\right) - W\left(y' \mid y\right) P\left(y,t\right)\right) \mathrm{d}y' \tag{10.6}$$

能够做上述变换的考虑为：某一t_1时刻随机变量的取值为y_1，给定初始条件

$P(y,t_1)=\delta(t-t_1)$， $t\ge t_1$， 式(10.5)的解为$P(y,t)=T_{t-t_1}(y\,|\,y_1)$，对于任意$(y_1,t_1)$都成立。

对于离散的随机变量，主方程变为

$$\frac{\mathrm{d}p_n(t)}{\mathrm{d}t}=\sum_{n'\ne n}\left(W_{nn'}p_{n'}(t)-W_{n'n}p_n(t)\right) \tag{10.7}$$

离散形式的主方程物理意义非常明确：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。

主方程和 Chapman-Kolmogorov 方程的区别在于后者是从马可夫过程的理论框架推导出来的非线性方程，但是不能对特定的马可夫过程给出具体的描述，而前者是针对具体给定系统的跃迁几率给出的线性方程。

作为一个例子，主方程可以应用于对衰变过程（decay process）的描述。令$P(n,t)$为t时刻依然剩余n个活跃放射核的几率，则在Δt的短时间内活跃放射核的个数从n'变为n的跃迁几率为

$$T_{\Delta t}(n\,|\,n')=\begin{cases}0 & n>n'\\ 1-n'\gamma\Delta t-O\left(\Delta t^2\right) & n=n'\\ n'\gamma\Delta t & n=n'-1\\ O\left(\Delta t^2\right) & n<n'-1\end{cases} \tag{10.8}$$

因此，式(10.7)中的跃迁几率

$$W_{nn'}=\gamma n'\delta_{n,n'-1},\quad n\ne n' \tag{10.9}$$

代入式(10.7)中得到

$$\frac{\mathrm{d}p_n(t)}{\mathrm{d}t}=\gamma(n+1)\,p_{n+1}(t)-\gamma np_n(t) \tag{10.10}$$

初始条件为$p_n(0)=\delta_{n,n_0}$。为了求解上式，两边乘以n并对n求和，得到

$$\begin{aligned}&\sum_{n=0}^{\infty}n\frac{\mathrm{d}P_n(t)}{\mathrm{d}t}=\gamma\sum_{n=0}^{\infty}n(n+1)\,p_{n+1}-\gamma\sum_{n=0}^{\infty}n^2p_n\\&=\gamma\sum_{n=0}^{\infty}(n-1)np_n-\gamma\sum_{n=0}^{\infty}n^2p_n\\&=-\gamma\sum_{n=0}^{\infty}np_n\end{aligned} \tag{10.11}$$

由上式可知

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle N(t)\rangle = -\gamma\langle N(t)\rangle \tag{10.12}$$

基于初始条件$\langle N(0)\rangle = n_0$，求解上式得到

$$\langle N(t)\rangle = n_0\exp(-\gamma t) \tag{10.13}$$

10.2. 随机行走

从主方程的角度，对于一维离散的随机行走模型，“态”是粒子在t时刻以概率$P_j(t)$处于格点j，“跃迁”是粒子以几率w从格点j跳到相邻格点$j+1$或者$j-1$。相应的主方程为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_j(t) = w\left(P_{j+1}(t)-P_j(t)\right)+w\left(P_{j-1}(t)-P_j(t)\right) \tag{10.14}$$

现在需要研究如下问题：如果粒子在$t=0$时刻处于原点，则在t时刻处于格点j的概率是多少？为了回答这个问题，首先对$P_j(t)$做离散傅里叶变换：

$$g(\theta,t)=\sum_j P_j(t)\exp(i\theta j) \tag{10.15}$$

则主方程式(10.14)变换成

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}g(\theta,t) = -2w(1-\cos\theta)g(\theta,t) \tag{10.16}$$

上式的解为

$$g(\theta,t)=\exp\left(-2wt(1-\cos\theta)\right)g(\theta,0) \tag{10.17}$$

因为初始条件为$P_j(0)=\delta_{j,0}$，所以有$g(\theta,0)=1$。代入上式并对其进行傅里叶反变换

$$P_j(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{d}\theta g(\theta,t)\exp(-i\theta j) \tag{10.18}$$

得到

$$P_j(t)=\exp(-2wt)I_j(2wt) \tag{10.19}$$

其中贝塞尔函数

$$I_j(z)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{d}\theta\exp(z\cos\theta)\exp(-i\theta j) \tag{10.20}$$

10.3. w 矩阵的类别

离散形式的主方程(10.7)可以写成更紧凑的形式：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} p_n(t) = \sum_{n'} \mathbb{W}_{nn'} p_{n'}(t) \tag{10.21}$$

其中

$$\mathbb{W}_{nn'} = (1-\delta_{nn'}) W_{nn'} - \delta_{nn'} \left(\sum_{n''} W_{n''n} \right) \tag{10.22}$$

因此主方程可以用矢量和矩阵表示为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \mathbf{p}(t) = \mathbb{W} \mathbf{p}(t) \tag{10.23}$$

其中矢量$\mathbf{p}$由p_n为单元组成，矩阵$\mathbb{W}$的矩阵元为$\mathbb{W}_{nn'}$。上式的解为

$$\mathbf{p}(t) = \exp(i\mathbb{W})\, p(0) \tag{10.24}$$

该表达式非常简洁，但是并不能帮助获得$\mathbf{p}(t)$的明确解。因为$\mathbb{W}$不一定是对称的，所以通常意义下对式(10.23)求解本征值和本征方程并不能作为通用解法。

因为$\mathbb{W}$的对角元的物理意义为（负的）从n态到其他所有态的跃迁几率，而非对角元的物理意义是n'态到n态的跃迁几率，所以$\mathbb{W}$的通用解一定要满足如下两个性质：

（1）每个非对角元都非负，即

$$\mathbb{W}_{nn'} \geq 0, \quad n \neq n' \tag{10.25}$$

（2）每列的所有元素之和为零，即

$$\sum_n \mathbb{W}_{nn'} = 0, \quad 对每个n' \tag{10.26}$$

满足这两个性质的矩阵称为$\mathbb{W}$**矩阵**，其所有本征值都非正。

$\mathbb{W}$的本征值为 0 时，对应的式(10.23)的解为稳恒解。由式(10.26)，$\mathbb{W}$对应于本征值 0 有一个平庸的左本征矢$\psi = (1,1,1,\cdots)$。$\mathbb{W}$还有一个右本征矢ϕ满足

$$\mathbb{W}\phi = 0 \tag{10.27}$$

ϕ的解不一定唯一。归一化的ϕ是系统的稳恒概率分布，每个元素ϕ_n非负。

如果一个$\mathbb{W}$矩阵经过合适的变换后具有形式

$$\mathbb{W} = \begin{pmatrix} \mathbb{A} & 0 \\ 0 & \mathbb{B} \end{pmatrix} \tag{10.28}$$

则该$\mathbb{W}$矩阵是**完全可约化或可分解的**（completely reducible or decomposable），$\mathbb{A}$和$\mathbb{B}$都是

方阵，也都是 $\mathbb{W}$ 矩阵。对应的体系状态可以分解成两个完全不能相互跃迁的子集，每个子集由对应于 $\mathbb{A}$ 矩阵或者 $\mathbb{B}$ 矩阵的主方程描述。

如果一个 $\mathbb{W}$ 矩阵经过合适的变换后具有形式

$$\mathbb{W}=\begin{pmatrix} \mathbb{A} & \mathbb{D} \\ 0 & \mathbb{B} \end{pmatrix} \tag{10.29}$$

则该 $\mathbb{W}$ 矩阵是（不**完全**）**可约化的**。$\mathbb{A}$ 和 $\mathbb{B}$ 都是方阵，但是 $\mathbb{D}$ 不一定是。$\mathbb{A}$ 依然是 $\mathbb{W}$ 矩阵，但 $\mathbb{B}$ 不再是。显然该矩阵对应于 0 本征值的本征矢量为

$$\phi=\begin{pmatrix} \phi^A \\ 0 \end{pmatrix} \tag{10.30}$$

将元素分成 a 和 b 两组，满足

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{p}_a &= \sum_{a'}\mathbb{A}_{aa'}\mathbf{p}_{a'}+\sum_{b'}\mathbb{D}_{ab'}\mathbf{p}_{b'} \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{p}_b &= \sum_{b'}\mathbb{B}_{bb'}\mathbf{p}_{b'} \end{aligned} \tag{10.31}$$

上式中第二行说明 $\mathbf{p}_b$ 的解不依赖于 $\mathbf{p}_a$；另一方面，处于 b 态的概率会逐渐被 a 态吸收：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_b \mathbf{p}_b=\sum_{b'}\left(\sum_b \mathbb{B}_{bb'}\right)\mathbf{p}_{b'}=-\sum_{b'}\left(\sum_a \mathbb{D}_{ab'}\right)\mathbf{p}_{b'} \tag{10.32}$$

因此只有当所有的 b 元素都为 0 时对应的主方程的解才是稳恒的。这样的 b 的集合称为**瞬态**（transient states），而 a 的集合称为**吸收态**（absorbing states）。

如果一个 $\mathbb{W}$ 矩阵可以变换得到如下形式

$$\mathbb{W}=\begin{pmatrix} \mathbb{A} & 0 & \mathbb{D} \\ 0 & \mathbb{B} & \mathbb{E} \\ 0 & 0 & \mathbb{C} \end{pmatrix} \tag{10.33}$$

则称该矩阵为**分裂矩阵**（splitting matrix）。$\mathbb{A}$ 和 $\mathbb{B}$ 都是 $\mathbb{W}$ 矩阵，$\mathbb{C}$ 是方阵，$\mathbb{D}$ 和 $\mathbb{E}$ 至少有部分元素非零。当一个分裂矩阵对应于瞬态的行列删除后，还剩余一个可分解的矩阵，则该矩阵是完全可约化的。c 的集合是瞬态，被 a 和 b 吸收。至少有两个线性不相关的本征矢量对应于零本征值：

$$\begin{pmatrix} \phi^A \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ \phi^B \\ 0 \end{pmatrix} \tag{10.34}$$

10.4. 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）。该结论有很多证明方法。以下的证明方法基于跃迁的发生是将概率从多于平衡值的态转移到少的态上去的直觉想法。为了证明这一结论，需要先证明两个定理。

定理一：令$\phi(t)$为主方程的任意解，不要求非负和归一化，用下标u,v,w进行区分：

$$\phi_u(t)>0, \quad \phi_v(t)<0, \quad \phi_w(t)=0 \tag{10.35}$$

定义

$$U(t)=\sum_u \phi_u(t) \tag{10.36}$$

则$U(t)$是一个单调非增函数。

证明如下：根据式(10.26)，有

$$\begin{aligned} \dot{U}(t) &= \sum_u \dot{\phi}_u = \sum_u \left(\sum_{u'} \mathbb{W}_{uu'}\phi_{u'} + \sum_{v'} \mathbb{W}_{uv'}\phi_{v'} \right) \\ &= \sum_{u'} \left(-\sum_v \mathbb{W}_{vu'} - \sum_w \mathbb{W}_{wu'} \right) \phi_{u'} + \sum_{v'} \left(\sum_u \mathbb{W}_{uv'} \right) \phi_{v'} \end{aligned} \tag{10.37}$$

因为上式每项都非正，所以

$$\dot{U}(t) \le 0 \tag{10.38}$$

证毕。类似地，定义

$$V(t)=\sum_v \phi_v(t) \tag{10.39}$$

因为$U+V$是常数，所以$V(t)$单调非减。随着时间增大，二者将分别趋于稳定值$U(\infty)$和$V(\infty)$。由此可以推论：如果对于所有n初始态$\phi_n(0)\ge 0$，则对所有$t>0$，有$\phi_n(t)\ge 0$。能正确描述一个概率分布演化的主方程必须保持这一非负性。

定理二：如果$\mathbb{W}$不是完全可约化矩阵或者分裂矩阵，则最终所有的$\phi_n(t)$具有相同的符号或者全部为零，符号由初始值决定。

证明如下：任意时刻所有的解相加为常数

$$\sum_n \phi_n(t) = C \tag{10.40}$$

不失一般性，只要证明$C \geq 0$时$V(\infty)=0$，则该定理得证。分以下几种情况验证：

（1）u的集合为空，即对所有的n有$\phi_n(\infty) \leq 0$。因为设定了$C \geq 0$，所以$\phi_n(\infty)=0$，从而$U(\infty)=V(\infty)=0$。

（2）u的集合不为空，但是v和w的集合为空，显然$V(\infty)=0$。

（3）u和v的集合不为空，但是w的集合为空，则由式(10.37)和$\dot{U}(t \to \infty)=0$，必须有$W_{vu'}=W_{uv'}=0$，从而$\mathbb{W}$矩阵具有形式

$$\begin{pmatrix} \mathbb{W}_{uu'} & 0 \\ 0 & \mathbb{W}_{vv'} \end{pmatrix}$$

所有该$\mathbb{W}$矩阵是完全可约化矩阵，不在定理讨论范围内。

（4）u,v,w的集合都不为空，则由式(10.37)和$\dot{U}(t \to \infty)=0$，必须有$W_{vu'}=W_{wu'}=W_{uv'}=0$；同样考虑$\dot{V}(t)$可知$W_{wv'}=0$，从而$\mathbb{W}$矩阵具有形式

$$\begin{pmatrix} \mathbb{W}_{uu'} & 0 & \mathbb{W}_{uw'} \\ 0 & \mathbb{W}_{vv'} & \mathbb{W}_{vw'} \\ 0 & 0 & \mathbb{W}_{ww'} \end{pmatrix}$$

因此$\mathbb{W}$矩阵是分裂矩阵，不在定理讨论范围内。

因此对所有情形都有$C \geq 0$时$V(\infty)=0$，定理二得证。一个推论是不含时的解所有元素或者都非负，或者都非正。对于稳恒概率分布，因为$C=1$，所以稳恒解$p_n^s \geq 0$。

假设既不可约化也不分裂的主方程有两个几率分布解$p_n^{(1)}(t)$和$p_n^{(2)}(t)$，则由式(10.40)，$\phi_n(t)=p_n^{(1)}(t)-p_n^{(2)}(t)$是$C=0$的解，从而$\phi_n(t \to \infty) \to 0$，也就是说$p_n^{(1)}(t)$和$p_n^{(2)}(t)$完全相同。因此不可能有多于一个稳恒解并且其它解都趋于该稳恒解。

10.5．封闭孤立的物理系统

假设一个物理（具有哈密顿量）的处于微正则系综的系统可以用主方程在介观尺度进行描述，则该系统可遍历的相空间可以被分割成很多小格子，系统的演化可以用任意两个小格子 n 和 n' 之间的转换概率 $W_{nn'}$ 进行描述。相应的 w 矩阵除了满足式(10.25)和式(10.26)之外，还具备一些开放或者非物理（不能用哈密顿量描述）的系统的性质。

首先根据各态历经原理，该 w 矩阵是不可分解的，因此只有一个稳恒解 p_n^{s}。其次 p_n^{s} 决定于热力学平衡态的分布 p_n^{e}，满足**均衡条件**

$$\sum_{n'} W_{nn'} p_{n'}^{\mathrm{e}} = \left(\sum_{n'} W_{n'n} \right) p_n^{\mathrm{e}} \tag{10.41}$$

因为没有 p_n^{e} 会取零值，所以 w 矩阵是不可约化的。举圆柱型容器中的气体粒子系统为例。该系统除了总能量，还有围绕圆柱轴的角动量是守恒量，因此系统可遍历的相空间由 $6N$ 维约化成 $6N-2$ 维，其中 N 是总的粒子数。令 $Y(t)$ 为容器中某个小体积元中粒子的数量，则其为取值范围是 $n=0,1,2,\cdots,N$ 的随机函数。当气体足够稀薄时，$Y(t)$ 是一个马可夫过程；当小体积元远小于容器时，p_n^{e} 大致是泊松分布。

最后定义**细致均衡**（detailed balance）。式(10.41)只是说在达到平衡时，单位时间内跃迁到某态 n 的所有概率之和必须与从 n 跃迁到所有其它态 n' 的概率之和相均衡。细致均衡给出更严格的均衡条件

$$W_{nn'} p_{n'}^{\mathrm{e}} = W_{n'n} p_n^{\mathrm{e}} \tag{10.42}$$

即对于每一对 n 和 n' 跃迁概率必须达到均衡。对于正则系综，待研究系统和热耦一起处于微正则系综，上式成为

$$W_{nn'} g_{n'} \exp\left(-\varepsilon_{n'} / k_{\mathrm{B}} T\right) = W_{n'n} g_n \exp\left(-\varepsilon_n / k_{\mathrm{B}} T\right) \tag{10.43}$$

其中 g_n 和 ε_n 分别是待研究系统的相空间体积和能量。

10.6．细致均衡的证明

把细致均衡方程式(10.42)用连续变量改写成

$$W(y|y')P^{\mathrm{e}}(y') = W(y'|y)P^{\mathrm{e}}(y) \tag{10.44}$$

其中 y 代表宏观量的集合 $Y(q,p)$ 的值。以下将在两个给定条件下证明该方程：

（1） 控制系统微观演化的哈密顿量是所有动量 p_k 的偶函数。这一条件排除了外加磁场和系统整体转动的情况。

（2） 变量集合 $Y(q,p)$ 也是动量的偶函数。

假设系统由 f 个坐标 q_k 和 f 个动量 p_k $(f=1,2,\cdots,f)$ 描述，运动方程为

$$\frac{\mathrm{d}q_k}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H(q,p)}{\partial p_k}, \quad \frac{\mathrm{d}p_k}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H(q,p)}{\partial q_k} \tag{10.45}$$

因为哈密顿量关于动量偶对称，所以该系统时间反演对称，即在相空间中任一条上式解的轨迹都会有一条相反的轨迹也是上式的解。将相空间的一点 (q,p) 记为 x， $x^{\tau}=(q',p')$ 是 τ 时刻系统到达的点，反演操作 $\overline{x}=(q,-p)$，从而 $\overline{\overline{x}}=x$。时间反演不变性可以表示为

$$\left(\overline{x^{\tau}}\right)^{\tau} = \overline{x} \tag{10.46}$$

或者

$$\overline{x^{\tau}} = \left(\overline{x}\right)^{-\tau} \tag{10.47}$$

另外取反操作不改变相应的相空间体积：

$$\mathrm{d}\overline{x} = \mathrm{d}x \tag{10.48}$$

由 Y 是动量的偶函数，有

$$Y_{\overline{x}}(0) = Y_x(0) \tag{10.49}$$

从而

$$Y_{\overline{x}}(t) = Y_{\overline{x}^t}(0) = Y_{\overline{x^{-t}}}(0) = Y_{x^{-t}}(0) = Y_x(-t) \tag{10.50}$$

另外，平衡态的分布也必须是速度的偶函数，有

$$P_X^{\mathrm{e}}(\overline{x}) = P_X^{\mathrm{e}}(x) \tag{10.51}$$

由以上性质可得

$$
\begin{aligned}
&P_2(y_1,0;y_2,\tau)=\int\delta\big(y_1-Y_x(0)\big)\delta\big(y_2-Y_x(\tau)\big)P_X^{\mathrm{e}}(x)\mathrm{d}x\\
&=\int\delta\big(y_1-Y_{\bar{x}}(0)\big)\delta\big(y_2-Y_{\bar{x}}(\tau)\big)P_X^{\mathrm{e}}(\bar{x})\mathrm{d}\bar{x}\\
&=\int\delta\big(y_1-Y_x(0)\big)\delta\big(y_2-Y_x(-\tau)\big)P_X^{\mathrm{e}}(x)\mathrm{d}x\\
&=P_2(y_1,0;y_2,-\tau)\\
&=P_2(y_2,0;y_1,\tau)
\end{aligned}
\tag{10.52}
$$

以上关于 P_2 的对称关系立即可以转换成 $P_{1|1}$ 的关系式：

$$
P_{1|1}(y_2,\tau\,|\,y_1,0)P^{\mathrm{e}}(y_1)=P_{1|1}(y_1,\tau\,|\,y_2,0)P^{\mathrm{e}}(y_2) \tag{10.53}
$$

如果 $Y(t)$ 是马可夫过程，上式可以写成

$$
T_\tau(y_2\,|\,y_1)P^{\mathrm{e}}(y_1)=T_\tau(y_1\,|\,y_2)P^{\mathrm{e}}(y_2) \tag{10.54}
$$

根据定义式(10.1)，由上式可以得到式(10.44)。证毕。

10.7．熵增

以下从更物理的角度出发证明主方程的长时极限。对于主方程式(10.23)，假设存在一个归一化的稳恒解 $p_n^{\mathrm{e}}>0$。给定一个任意的非负凸函数

$$
f(x)\ge 0,\quad f''(x)>0,\quad 0\le x<\infty \tag{10.55}
$$

并由它定义一个量

$$
H(t)=\sum_n p_n^{\mathrm{e}} f\left(\frac{p_n(t)}{p_n^{\mathrm{e}}}\right)=\sum_n p_n^{\mathrm{e}} f(x_n) \tag{10.56}
$$

其中 $x_n\equiv p_n(t)/p_n^{\mathrm{e}}$。显然 $H(t)\ge 0$ 并且

$$
\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}H(t)=\sum_n p_n^{\mathrm{e}} f'(x_n)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{p_n(t)}{p_n^{\mathrm{e}}}\right)=\sum_n f'(x_n)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\big(p_n(t)\big)\\
&=\sum_n\sum_{n'\ne n} f'(x_n)\big(W_{nn'}p_{n'}(t)-W_{n'n}p_n(t)\big)\\
&=\sum_n\sum_{n'\ne n}\big(f'(x_n)W_{nn'}p_{n'}(t)-f'(x_{n'})W_{nn'}p_{n'}(t)\big)\\
&=\sum_n\sum_{n'\ne n}W_{nn'}p_{n'}^{\mathrm{e}}x_{n'}\big(f'(x_n)-f'(x_{n'})\big)
\end{aligned}
\tag{10.57}
$$

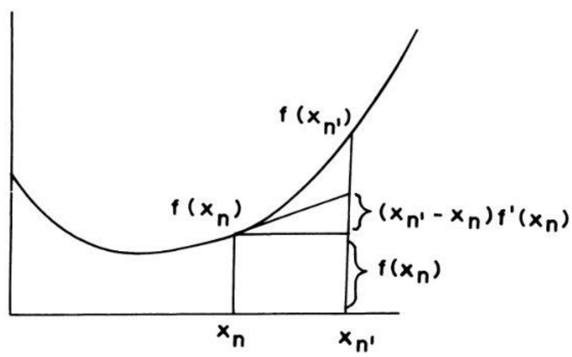
可以证明，对于任意一组数字 ψ_n 成立以下关系：

$$\sum_{n}\sum_{n'\neq n} W_{nn'} p_{n'}^{\mathrm{e}} \left(\psi_n - \psi_{n'}\right) = 0 \tag{10.58}$$

上式中选择$\psi_n = f\left(x_n\right) - x_n f'\left(x_n\right)$代入式(10.58)中，从而可以将式(10.57)写成

$$\frac{\mathrm{d}H\left(t\right)}{\mathrm{d}t} = \sum_{n}\sum_{n'\neq n} W_{nn'} p_{n'}^{\mathrm{e}} \left(\left(x_{n'} - x_n\right) f'\left(x_n\right) + f\left(x_n\right) - f\left(x_{n'}\right)\right) \tag{10.59}$$

根据下图，上式中除非$x_n = x_{n'}$，否则括号内的项一定为负，因此$H\left(t\right)$单调递减。



$H\left(t\right)$单调递减的同时又不能为负，则必然趋近于一个极限值，此时式(10.59)为零，对于所有$W_{nn'} \neq 0$的n, n'，都必须有$x_n = x_{n'}$，证明了长时极限的结论。

如果令$f\left(x\right) = x\ln x$，代入式(10.56)，得到

$$H = \sum_{n} p_n \ln \frac{p_n}{p_n^{\mathrm{e}}} \tag{10.60}$$

类比于H定理，可以定义玻尔兹曼熵

$$S = -k_{\mathrm{B}} H + S^{\mathrm{e}} \tag{10.61}$$

其中S^{e}是热力学平衡态的熵，H表征了平衡态和非平衡态之间熵的差值。通过该定义可知系统从非平衡态向平衡态演化，玻尔兹曼熵是单调增加的。

10.8．本征函数的展开

一个封闭孤立物理系统的$\mathbb{W}$矩阵的本征方程写为

$$\mathbb{W}\Phi_\lambda = -\lambda \Phi_\lambda \tag{10.62}$$

零本征值$\lambda = 0$对应的本征函数$\Phi_0 = p^{\mathrm{e}}$为正且非简并。主方程的解可以写成

$$p(t)=\sum_{\lambda}c_{\lambda}\Phi_{\lambda}\exp(-\lambda t) \tag{10.63}$$

其中 c_{λ} 是任意常数。如果 $\mathbb{W}$ 是对称矩阵，则一定存在常数集合 c_{λ} 使得初始分布可以用本征函数展开：

$$p(0)=\sum_{\lambda}c_{\lambda}\Phi_{\lambda} \tag{10.64}$$

以下证明如果系统满足细致均衡条件，则 $\mathbb{W}$ 是对称矩阵。

首先定义两个本征函数的标量乘积

$$(\Phi,\Psi)=\int\frac{\Phi(y)\Psi(y)}{\Phi_0(y)}\mathrm{d}y=(\Psi,\Phi) \tag{10.65}$$

细致均衡式(10.44)可以表示成

$$(\Phi,\mathbb{W}\Psi)=(\Psi,\mathbb{W}\Phi)=(\mathbb{W}\Phi,\Psi) \tag{10.66}$$

这一关系式要求 $\mathbb{W}$ 必须是对称矩阵。

本征函数的归一化条件为

$$(\Phi_{\lambda},\Phi_{\lambda'})=\delta_{\lambda,\lambda'} \tag{10.67}$$

连续情形写成

$$(\Phi_{\lambda},\Phi_{\lambda'})=\delta(\lambda-\lambda') \tag{10.68}$$

特别地，当 $\lambda=\lambda'=0$ 时有

$$(\Phi_0,\Phi_0)=\int\Phi_0(y)\mathrm{d}y=1 \tag{10.69}$$

从而 $\Phi_0(y)=P^{\mathrm{e}}(y)$。由正交性可知

$$c_{\lambda}=(\Phi_{\lambda}(y),P(y,0)) \tag{10.70}$$

完备性可以表示成

$$\sum_{\lambda}\frac{\Phi_{\lambda}(y)\Phi_{\lambda}(y')}{\Phi_0(y')}=\delta(y-y') \tag{10.71}$$

上式同时说明了正交归一性。因此给定 $P(y,0)$，主方程的解为

$$P(y,t)=\sum_{\lambda}\Phi_{\lambda}(y)\exp(-\lambda t)\int\frac{\Phi_{\lambda}(y')}{\Phi_{0}(y')}P(y',0)\mathrm{d}y' \tag{10.72}$$

可以证明 $c_0=1$ 时，式(10.63)可以写成

$$P(y,t)=P^{\mathrm{e}}(y)+\sum_{\lambda>0}c_{\lambda}\phi_{\lambda}(y)\exp(-\lambda t) \tag{10.73}$$

跃迁几率为

$$T_{\tau}(y\,|\,y')=\sum_{\lambda}\frac{\Phi_{\lambda}(y)\Phi_{\lambda}(y')}{\Phi_{0}(y')}\exp(-\lambda t) \tag{10.74}$$

平衡态的自关联函数为

$$C(\tau)=\sum_{\lambda\neq 0}\exp(-\lambda t)\left(\int y\Phi_{\lambda}(y)\mathrm{d}y\right)^{2} \tag{10.75}$$

涨落谱为

$$S(\omega)=\frac{2}{\pi}\sum_{\lambda}\frac{\lambda}{\lambda^{2}+\omega^{2}}\left(\int y\Phi_{\lambda}(y)\mathrm{d}y\right)^{2} \tag{10.76}$$

涨落谱非负且随 $\omega\in[0,\infty]$ 的增加单调递减。

可以写出 $\omega\to\infty$ 时 $S(\omega)$ 的渐进展开形式：

$$\begin{aligned}S(\omega)&=\frac{2}{\pi}\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu}}{\omega^{2\nu+2}}\sum_{\lambda}\lambda^{2\nu+1}\left(\int y\Phi_{\lambda}(y)\mathrm{d}y\right)^{2}\\&=\frac{2}{\pi}\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu}}{\omega^{2\nu+2}}\sum_{\lambda}\int y'\Phi_{\lambda}(y')\mathrm{d}y'\int y(-\mathbb{W})^{2\nu+1}\Phi_{\lambda}(y)\mathrm{d}y\end{aligned} \tag{10.77}$$

定义转置矩阵 $\tilde{\mathbb{W}}(y\,|\,y')=\mathbb{W}(y'\,|\,y)$，上式可以写成

$$S(\omega)=\frac{2}{\pi}\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu+1}}{\omega^{2\nu+2}}\sum_{\lambda}\int y'\Phi_{\lambda}(y')\mathrm{d}y'\int\Phi_{\lambda}(y)\tilde{\mathbb{W}}^{2\nu+1}y\mathrm{d}y \tag{10.78}$$

根据式(10.71)，上式变成

$$\begin{aligned}S(\omega)&=\frac{2}{\pi}\sum_{\nu=0}^{\infty}\left(\frac{-1}{\omega^{2}}\right)^{\nu+1}\iint y'\Phi_{0}(y')\delta(y-y')\tilde{\mathbb{W}}^{2\nu+1}y\mathrm{d}y\mathrm{d}y'\\&=\frac{2}{\pi}\sum_{\nu=0}^{\infty}\left(\frac{-1}{\omega^{2}}\right)^{\nu+1}\left\langle y\tilde{\mathbb{W}}^{2\nu+1}y\right\rangle^{\mathrm{e}}\end{aligned} \tag{10.79}$$

这就是渐进展开式。注意相邻项的系数可以通过应用算符 $\tilde{\mathbb{W}}$ 有限次得到，不用直接求解主

方程。

10.9. 宏观方程

给定一个具有马可夫性质的物理量Y的初始值y_0，主方程决定了该物理量在任意时刻$t>0$的概率分布。当从宏观层面忽略涨落时，可以把相应的非随机宏观量$\Upsilon(t)$随时间的演化用决定性的微分方程来描述，这类方程称为**宏观或者唯象方程**（macroscopic or phenomenological equation）。以下从主方程演绎出宏观方程。

可以把宏观量从随机变量积分得到：

$$\Upsilon(t)=\langle Y\rangle_t=\int yP(y,t)\mathrm{d}y \tag{10.80}$$

随着时间增长，宏观量从初态$\Upsilon(0)=y_0$演化到终态$\Upsilon(\infty)=\langle Y\rangle^{\mathrm{e}}$。有

$$\begin{aligned}&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle Y\rangle_t=\int y\frac{\partial P(y,t)}{\partial t}\mathrm{d}y\\&=\iint y\big(W(y\,|\,y')P(y',t)-W(y'\,|\,y)P(y,t)\big)\mathrm{d}y\mathrm{d}y'\\&=\iint(y'-y)W(y'\,|\,y)P(y,t)\mathrm{d}y\mathrm{d}y'\end{aligned} \tag{10.81}$$

定义跳跃矩（jump moments）

$$a_\nu(y)=\int(y'-y)^\nu W(y'\,|\,y)\mathrm{d}y',\quad \nu=0,1,2,\cdots \tag{10.82}$$

式(10.81)成为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle Y\rangle_t=\int a_1(y)P(y,t)\mathrm{d}y=\langle a_1(Y)\rangle_t \tag{10.83}$$

如果$a_1(y)$恰好是y的线性函数，则上式可以写成

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle Y\rangle_t=a_1\big(\langle Y\rangle_t\big) \tag{10.84}$$

如果不是线性函数，则需要展开

$$\langle a_1(Y)\rangle=a_1\big(\langle Y\rangle\big)+\frac{1}{2}\Big\langle\big(Y-\langle Y\rangle\big)^2\Big\rangle a_1''\big(\langle Y\rangle\big)+\cdots \tag{10.85}$$

因为宏观量必须忽略涨落，所以上式只需保留线性项从而回归式(10.84)，因此宏观方程为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\Upsilon=a_1(\Upsilon) \tag{10.86}$$

所以我们可以从关于 $P(y,t)$ 的线性积分微分方程表达式得到关于 Υ 的非线性方程。这是因为此处的“线性”和“非线性”是数学上的定义，“线性”的数学表达式完全可以表征“非线性”的物理现象。

在平衡态附近可以把宏观方程式(10.86)近似写成线性方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\Upsilon(t)-\Upsilon^{\mathrm{e}}\right]=a_1'\left(\Upsilon^{\mathrm{e}}\right)\left[\Upsilon(t)-\Upsilon^{\mathrm{e}}\right] \tag{10.87}$$

在接近平衡态时 $a_1'\left(\Upsilon^{\mathrm{e}}\right)$ 必须为负以保证各种输运系数的值为正。

以下估计分布的宽度。因为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle Y^2\right\rangle_t&=\iint\left(y'^2-y^2\right)W\left(y'\mid y\right)P\left(y\right)\mathrm{d}y\mathrm{d}y'\\&=\iint\left(\left(y'-y\right)^2+2y\left(y'-y\right)\right)W\left(y'\mid y\right)P\left(y\right)\mathrm{d}y\mathrm{d}y'\\&=\left\langle a_2\left(Y\right)\right\rangle_t+2\left\langle Ya_1\left(Y\right)\right\rangle_t\end{aligned} \tag{10.88}$$

所以方差 $\sigma^2\left(t\right)=\left\langle Y^2\right\rangle_t-\left\langle Y\right\rangle_t^2$ 服从

$$\frac{\mathrm{d}\sigma^2}{\mathrm{d}t}=\left\langle a_2\left(Y\right)\right\rangle_t+2\left\langle\left(Y-\left\langle Y\right\rangle_t\right)a_1\left(Y\right)\right\rangle_t \tag{10.89}$$

当 a_1,a_2 是 y 的线性函数或者涨落很小时，上式等价于

$$\frac{\mathrm{d}\sigma^2}{\mathrm{d}t}=a_2\left(\Upsilon\left(t\right)\right)+2\sigma^2a_1'\left(\Upsilon\left(t\right)\right) \tag{10.90}$$

其中撇号代表微分。根据上式，可以把宏观方程式(10.86)加上一级修正，成为

$$\dot{\Upsilon}=a_1\left(\Upsilon\right)+\frac{1}{2}\sigma^2a_1''\left(\Upsilon\right) \tag{10.91}$$