

非平衡统计物理

王延颢

2019 年 12 月 1 日

12. 朗之万 (Langevin) 方程

朗之万方程广泛用于对于宏观已知的系统研究涨落效应。涨落作为“噪声源”在运动方程中加入一个随机项表示。它数学上与 Fokker-Plank 方程等价，但是物理图像更清晰。

12.1. 布朗运动的朗之万描述

假设粒子质量为 1，布朗运动可以用朗之万方程描述：

$$\frac{\partial V}{\partial t} = -\gamma V + L(t) \quad (12.1)$$

其中 V 是颗粒速度， γ 是粘滞系数， $L(t)$ 是小的溶剂分子碰撞颗粒所产生的随机力，满足白噪声条件

$$\langle L(t) \rangle = 0 \quad (12.2)$$

和

$$\langle L(t)L(t') \rangle = \Gamma \delta(t-t') \quad (12.3)$$

其中 Γ 是常数。当给定初始条件 $V(0)=V_0$ 时，式(12.1)的解为

$$V(t) = V_0 \exp(-\gamma t) + \exp(-\gamma t) \int_0^t \exp(\gamma t') L(t') dt' \quad (12.4)$$

考虑 $L(t)$ 的性质式(12.2)，由上式可得

$$\langle V(t) \rangle_{V_0} = V_0 \exp(-\gamma t) \quad (12.5)$$

对式(12.4)平方并利用式(12.3)，可得

$$\begin{aligned} \langle V(t)^2 \rangle_{V_0} &= V_0^2 \exp(-2\gamma t) + \Gamma \exp(-2\gamma t) \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \exp(\gamma(t'+t'')) \langle L(t')L(t'') \rangle \\ &= V_0^2 \exp(-2\gamma t) + \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - \exp(-2\gamma t)) \end{aligned} \quad (12.6)$$

参数 Γ 可以由均方速率的长时极限得到：

$$\langle V(\infty)^2 \rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma} = k_B T \quad (12.7)$$

上式是涨落—耗散定理最简单的形式。

可以证明，考虑粒子质量 M ， $V(t)$ 的时间自相关函数为

$$\langle V(t_1)V(t_2) \rangle = \left(V_0^2 - \frac{k_B T}{M} \right) \exp(-\gamma(t_1 + t_2)) + \frac{k_B T}{M} \exp(-\gamma|t_1 - t_2|) \quad (12.8)$$

朗之万方程中的随机碰撞项倾向于让速度 V 弥散，而阻尼项倾向于让速度 V 归零，两者的均衡导致了平衡态的分布。

12.2. 朗之万方程与 Fokker-Plank 方程的联系

由式(12.4)，郎之万方程的解 $V(t)$ 是所有 $L(t)$ 值的线性组合。如果在满足白噪声条件式(12.2)和(12.3)的基础上， $L(t)$ 还满足高斯条件：

$$\begin{aligned} & \langle L(t_1)L(t_2)L(t_3)L(t_4) \rangle \\ &= \langle L(t_1)L(t_2) \rangle \langle L(t_3)L(t_4) \rangle + \langle L(t_1)L(t_3) \rangle \langle L(t_2)L(t_4) \rangle + \langle L(t_1)L(t_4) \rangle \langle L(t_2)L(t_3) \rangle \\ &= \Gamma^2 (\delta(t_1 - t_2)\delta(t_3 - t_4) + \delta(t_1 - t_3)\delta(t_2 - t_4) + \delta(t_1 - t_4)\delta(t_2 - t_3)) \end{aligned} \quad (12.9)$$

则 $V(t)$ 服从高斯分布，它的一阶矩和二阶矩分别为式(12.5)和式(12.6)。而瑞利粒子的 Fokker-Plank 方程（瑞利公式）：

$$\frac{\partial P(V, t)}{\partial t} = \gamma \left(\frac{\partial}{\partial V} V P + \frac{k_B T}{M} \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right) \quad (12.10)$$

也是高斯的，一阶矩和二阶矩的表达式和式(12.5)、(12.6)相同，因此这两个方程描述的是相同的过程。

综上所述，具有形式

$$\dot{y} = -\gamma y + L(t) \quad (12.11)$$

的朗之万方程，如果具有高斯白噪声：

$$\langle L(t)L'(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \quad (12.12)$$

则它完全等价于 Ornstein-Uhlenbeck 过程的主方程

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial y} y P + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \quad (12.13)$$

注意这两个方程都必须是线性的。

12.3. 朗之万方程的应用

对于一个 RC 电路， R 为电阻， C 为电容，电容上的电荷 Q 遵循朗之万方程：

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{RC} + L(t) \quad (12.14)$$

热力学平衡下电容上的平均静电能为

$$\frac{\langle Q^2 \rangle}{2C} = \frac{1}{2} k_B T \quad (12.15)$$

参考式(12.7)（注意量纲）可知

$$\Gamma = \frac{2k_B T}{R} \quad (12.16)$$

因为噪声只由电阻引起，所以 T 是电阻的温度。令噪声引起的电流涨落为

$$\delta I(t) = -L(t) \quad (12.17)$$

则由式(12.3)和(12.16)可知

$$\langle \delta I(t) \delta I(t') \rangle = \frac{2k_B T}{R} \delta(t-t') \quad (12.18)$$

也可以用电压涨落 $\delta V(t)$ 表示为

$$\langle \delta V(t) \delta V(t') \rangle = 2k_B T R \delta(t-t') \quad (12.19)$$

12.4. 朗之万方法

参考朗之万方程在 RC 电路中的应用，可以把朗之万方程的应用步骤总结如下。对于一个宏观行为已知的系统，按照以下步骤描述它的微观涨落行为：

- (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 。

这一步骤对于解决线性问题非常有效，但是解决非线性问题需要额外的考虑。

首先考虑“准线性”（**quasilinear**）朗之万方程：

$$\dot{y} = A(y) + L(t) \quad (12.20)$$

以下验证它与准线性 Fokker-Plank 方程：

$$\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} A(y) P + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \quad (12.21)$$

等价。由式(12.20)可得

$$\Delta y = \int_t^{t+\Delta t} A(y(t')) dt' + \int_t^{t+\Delta t} L(t') dt' \quad (12.22)$$

从而对于给定的 $y(t)$ ，有

$$\langle \Delta y \rangle = A(y(t)) \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (12.23)$$

因而有 $\Delta t \rightarrow 0$ 时， $\frac{\langle \Delta y \rangle}{\Delta t} \simeq A(y)$ ，对应于式(12.21)中的第一项。继而有

$$\begin{aligned} \langle (\Delta y)^2 \rangle &= \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle L(t') L(t'') \rangle + \left\langle \left(\int_t^{t+\Delta t} A(y(t')) dt \right)^2 \right\rangle + 2 \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle A(y(t')) L(t'') \rangle \\ &= \Gamma \Delta t + O(t^2) + 2A(y(t)) \Delta t \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle L(t'') \rangle + 2A'(y(t)) \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle (y(t') - y(t)) L(t'') \rangle + \dots \\ &= \Gamma \Delta t + O(t^2) + 0 + O(t^2) \\ &\simeq \Gamma \Delta t \end{aligned} \quad (12.24)$$

因而有 $\Delta t \rightarrow 0$ 时， $\frac{\langle (\Delta y)^2 \rangle}{\Delta t} \simeq \Gamma$ ，对应于式(12.21)中的第二项。对于 $v > 2$ ，都有

$\langle (\Delta y)^v \rangle = O(\Delta t^2)$ ，因而验证了式(12.20)与式(12.21)的等价性。

最后考虑完全非线性的朗之万方程

$$\dot{y} = A(y) + C(y)L(t) \quad (12.25)$$

定义

$$\bar{y} \equiv \int \frac{dy}{C(y)}, \quad \bar{A}(\bar{y}) \equiv \frac{A(y)}{C(y)}, \quad \bar{P}(\bar{y}) \equiv P(y)C(y) \quad (12.26)$$

则式(12.25)约化为准线性方程

$$\dot{\bar{y}} = \bar{A}(\bar{y}) + L(t) \quad (12.27)$$

等价于 Fokker-Plank 方程

$$\frac{\partial \bar{P}(\bar{y}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \bar{y}} \bar{A}(\bar{y}) \bar{P} + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 \bar{P}}{\partial \bar{y}^2} \quad (12.28)$$

换回到原先的变量：

$$\begin{aligned}
\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial y} A(y)P + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial y} C(y) \frac{\partial}{\partial y} C(y)P \\
&= -\frac{\partial}{\partial y} \left(A(y) + \frac{\Gamma}{2} C(y)C'(y) \right) P + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} C^2(y)P
\end{aligned} \tag{12.29}$$

然而式(12.25)有个问题：因为 $L(t)$ 是 δ 函数，不能确定 $C(y)$ 应该在跃变前、跃变后还是中间插入，不同的插入方法对应于不同的 Fokker-Plank 方程。

Stratonovich 的解决方案是把式(12.25)写成平均值插入的形式：

$$y(t+\Delta t) - y(t) = A(y(t))\Delta t + C\left(\frac{y(t) + y(t+\Delta t)}{2}\right) \int_t^{t+\Delta t} L(t')dt' \tag{12.30}$$

可以证明这一方案对应的 Fokker-Plank 方程正是式(12.29)。

Itô 的解决方案是前插：

$$y(t+\Delta t) - y(t) = A(y(t))\Delta t + C(y(t)) \int_t^{t+\Delta t} L(t')dt' \tag{12.31}$$

对应的 Fokker-Plank 方程是

$$\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} A(y)P + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} C^2(y)P \tag{12.32}$$

12.5. 非高斯白噪声

如果一个随机过程 $\Lambda(t)$ 的随机项满足白噪声条件式(12.2)和式(12.3)，但是不满足高斯条件式(12.9)，则 Λ 的高阶累积量 (cumulants) 不是零，而是 δ 函数的关联：

$$\langle\langle \Lambda(t_1)\Lambda(t_2)\cdots\Lambda(t_m) \rangle\rangle = \Gamma_m \delta(t_1-t_2)\delta(t_1-t_3)\cdots\delta(t_1-t_m), \quad m \geq 1 \tag{12.33}$$

其中累积量的定义为

$$\log G(k_1, k_2, \dots, k_r) = \sum_0^\infty \frac{(ik_1)^{m_1} (ik_2)^{m_2} \cdots (ik_r)^{m_r}}{m_1! m_2! \cdots m_r!} \langle\langle X_1^{m_1} X_2^{m_2} \cdots X_r^{m_r} \rangle\rangle \tag{12.34}$$

G 是相应的特征函数，求和的撇号表示排除所有的 m 都为零的情况。累积量可以定量描述给定信号对高斯的偏离程度。

式(12.33)中的 Γ_m 都是常数， Γ_2 就是式(12.3)中的 Γ ， $\Gamma_1 = \langle\Lambda(t)\rangle$ 不一定是零。 $\Lambda(t)$ 的产生函数为

$$\begin{aligned} \left\langle \exp\left(i \int k(t) \Lambda(t) dt\right) \right\rangle &= \exp\left(\sum_{m=1}^{\infty} \frac{i^m}{m!} \int k(t_1) \cdots k(t_m) \langle \Lambda(t_1) \cdots \Lambda(t_m) \rangle dt_1 \cdots dt_m\right) \\ &= \exp\left(\sum_{m=1}^{\infty} \frac{i^m}{m!} \Gamma_m \int k^m(t) dt\right) \end{aligned}$$

(12.35)

它的对数是单一时间 t 的和，说明 $\Lambda(t)$ 在不同时间是统计独立的。

式(12.33)描述的 $\Lambda(t)$ 在单一时间的统计分布有奇点。为了消除奇点，考虑积分过程

$$Z(t) = \int_0^t \Lambda(t') dt', \quad t > 0 \quad (12.36)$$

因为增量 (increment) $z = Z(t_2) - Z(t_1)$, $t_2 > t_1$ 的值独立于之前的 Z 值, $Z(t)$ 是具有独立增量的过程 (process with independent increments), 迁移几率满足

$$T_\tau(z_2 | z_1) = T_\tau(z_2 - z_1) \quad (12.37)$$

将 $k(t) = k(\theta(t-t_1)\theta(t_2-t))$ 代入式(12.35), 得到增量 z 的产生函数

$$\int \exp(ikz) T_\tau(z) dz = \exp\left(\tau \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(ik)^m}{m!} \Gamma_m\right) \quad (12.38)$$

因而一个白噪声可以由具有独立增量的过程微分得到, 其系数 Γ_m 由上式给出。

一个具有独立增量的过程可以由如下步骤从复合的泊松过程产生。定义一个过程 $Z(t)$, 每次的变化量 z 的概率密度为 $w(z)$, 显然 $(t, t+\tau)$ 的时间间隔内的增量与之前的历史无关且其概率分布满足式(12.37)。在时间间隔 τ 内的事件 n 的概率分布是均值为 $\rho \tau$ 的泊松分布, 增量 z 是 n 个事件之和, 因此 z 的分布为

$$T_\tau(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\rho \tau)^n}{n!} \exp(-\rho \tau) w(z) * w(z) * \cdots * w(z) \quad (12.39)$$

其中 $*$ 代表卷积, 从而有

$$\begin{aligned} \int \exp(ikz) T_\tau(z) dz &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\rho \tau)^n}{n!} \exp(-\rho \tau) \left(\int \exp(ikz) w(z) dz \right)^n \\ &= \exp\left(\rho \tau \int (\exp(ikz) - 1) w(z) dz\right) \end{aligned} \quad (12.40)$$

上式与式(12.38)比较可知, 要与式(12.36)描述的过程相同, 需要取

$$\Gamma_m = \rho \int z^m w(z) dz \quad (12.41)$$

这个公式反映了白噪声与对应的复合泊松过程的联系。

进而考虑相应的朗之万方程：

$$\dot{y} = A(y) + \Lambda(t) \quad (12.42)$$

对 Δt 进行积分，得到

$$y(t + \Delta t) - y(t) = A(y)\Delta t + Z(t + \Delta t) - Z(t) + O(\Delta t^2) \quad (12.43)$$

另一方面，可以证明跃迁几率的主方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_\tau(z)}{\partial \tau} &= \rho \int w(z - z') T(z') dz' - \rho T_\tau(z) \\ &= \rho \int w(\zeta) (T_\tau(z - \zeta) - T_\tau(z)) d\zeta \end{aligned} \quad (12.44)$$

用 y 的概率分布表示的主方程为

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} A(y) P(y, t) + \rho \int w(\zeta) (P(y - \zeta, t) - P(y, t)) d\zeta \quad (12.45)$$

12.6. 彩色噪声

如下形式的朗之万方程

$$\dot{y} = A(y) + B(y)\xi(t) \quad (12.46)$$

中的彩色噪声 $\xi(t)$ 是一个稳态过程，满足

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t) \xi(t') \rangle = C(t - t') \quad (12.47)$$

其中自相关函数 C 不是 δ 函数， $\xi(t)$ 是一个无奇点的随机函数。这类朗之万方程是随机微分方程，以下简述它的几个特征：

- (1) 对于单一变量的朗之万方程式(12.46)，可以用式(12.26)对 $B(y)$ 进行归一化。
- (2) 因为自相关时间 τ_c 不是零， $y(t)$ 不是一个马可夫过程。
- (3) 对于给定的初始值 $y(t_0) = y_0$ ，只有当 y 和 ξ 在 t_0 时刻之前是无关的，式(12.46)才具有一个确定的随机解 $y(t)$ 。
- (4) 只有极少数情况下才能通过近似得到解析解，通常基于假设 $\xi(t)$ 的自相关时间 τ_c 很小，从而可以对 τ_c 进行展开。

(5) 当 τ_c 不小时, 可以考虑根据彩色噪声的特点, 对 $\xi(t)$ 建立某种马可夫过程的模型, 例如 Ornstein-Uhlenbeck 或者双变量马可夫过程。