统计动力学及其应用

TONGJI DONGLIXUE JIQI YINGYONG

张太荣　编著

冶金工业出版社
http://www.cnmip.com.cn

统计动力学及其应用

张太荣　编著

北　京
冶　金　工　业　出　版　社
2007

内容提要

本书共分九章，第1章简要介绍了数理统计的基础知识，并提及了现代随机统计理论的lèvy分布等。第2章和第3章分别介绍了当今研究随机动力学的主要手段：朗之万方程和福克—普朗克方程。着重讨论了求解这两种方程的方法及其导出的结论。第4章论述了随机行为之源——热浴的涨落与耗散及其所遵循的基本规律：涨落耗散定理。第5章论述了随机动力学的微观描述——无规行走模型。第6章较详细、系统地讨论了反常扩散理论，介绍了迄今为止的最新研究成果。第7章介绍了蒙特卡罗数值模拟方法。第8章全面地论述了统计动力学所扩张出的最新领域——分子布朗马达理论及其最新研究成果。第9章还介绍了计算机数字模拟计算方法（蒙特卡罗方法），以及常用的科学计算软件Matlab。

本书可作为大学物理专业本科学生、研究生、教师以及理论物理研究工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

统计动力学及其应用/张太荣编著．—北京：冶金工业出版社，2007.2

ISBN 978-7-5024-4160-9

Ⅰ.统…　Ⅱ.张…　Ⅲ.数理统计—应用—动力学—研究　Ⅳ.O313　O212

中国版本图书馆CIP数据核字（2006）第163406号

出 版 人　曹胜利（北京沙滩嵩祝院北巷39号，邮编100009）
责任编辑　杨盈园　美术编辑　李　心
责任校对　侯　瑁　李文彦　责任印制　牛晓波
北京百善印刷厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销
2007年2月第1版，2007年2月第1次印刷
787mm×1092mm　1/16；19印张；457千字；290页；1-2000册
39.00元
冶金工业出版社发行部　电话：(010)64044283　传真：(010)64027893
冶金书店　地址：北京东四西大街46号(100711)　电话：(010)65289081

前　言

在20世纪初，由吉布斯的理论奠定了关于复杂系统的动力学研究理论，即统计物理学。统计物理学是研究由大量微观粒子（原子、分子等）所组成的宏观系统，它的目标是从宏观系统的物质结构出发，依据经典微观粒子所遵循的力学规律，得出系统的宏观性质及其变化规律。统计物理学对系统的描述方法一般可分为使用动力学微分方程的确定性方法和使用概率理论的随机统计方法。在此理论中，用给出的系统哈密顿量或自由能函数，即算出系统的热力学量。然而，这里给出的仅仅是确定状态（平衡状态）对应的状态参量，并不描述状态演化过程（非平衡态)。因为对于大数粒子构成的微观系统，其确定性的微分方程难以求解。

从20世纪70年代开始，随着研究领域的不断扩张、深入，以及计算机技术的普及和进步，使得人们可以使用近似计算的方法来求解复杂的微分方程，人们也就越来越关注微观系统的演化过程。从朗之万方程、福克—普朗克方程、涨落耗散定理出发，运用布朗运动的无规随机行走模型，系统地阐述了系统的微观行为与宏观演变过程之间的有机联系，即微观系统从任意的初始点出发而到达末态的中间过程的细节问题，我们称这一理论体系为统计动力学，也就是本书介绍的主要内容。将统计动力学理论应用于微观粒子的扩散、渗透、分子马达、混沌等，得到了较好的结论。当然，使用具有时间反演的动力学微分方程来描述不可逆的热力学现象，仍然是有争议的哲学问题。

本书共分9章。针对初涉及此领域的读者，第1章简要介绍了数理统计的基础知识，并提及了现代随机统计理论的lèvy分布等。第2章和第3章分别介绍了当今研究随机动力学的主要手段：朗之万方程和福克—普朗克方程。着重讨论了求解这两种方程的方法及其导出的结论。第4章论述了随机行为之源——热浴的涨落与耗散及其所遵循的基本规律：涨落耗散定理。第5章论述了随机动力学的微观描述——无规行走模型。第6章较详细、系统地讨论了反常扩散理论，介绍了迄今为止的最新研究成果。第8章全面地论述了统计动力学所扩张出的最新领域——分子布朗马达理论及其最新研究成果。

作为使用工具书，本书在第7章还介绍了计算机数值模拟计算方法（蒙特卡罗方法）以及在第9章介绍了常用的科学计算软件Matlab。

本书可作为大学物理专业本科学生、研究生、教师以及理论物理研究工作者参考书。由于作者水平有限，书中有不妥之处，请读者批评指正。

2006年9月

目　录

1 概率论基础

本章讨论本书所涉及的概率理论的基础知识。主要包括概率的基本概念、常用公式、分布、定律和定理。

1.1 基本概念

概率论是一门研究随机现象中的数量规律的科学。所谓随机现象是指不可完全预测的现象，既可能出现也可能不出现的现象，诸如投掷一次骰子面朝上的点数是多少，射击运动员某一次射击的着弹点如何，常温下气体容器中的某个气体分子在一段时间后处于什么空间位置，一年中某一天的气候情况怎样等。随机现象中，虽然不能事先完全确定现象的具体结果，但是却可以认为“所有可能的结果”是已知的。例如抛掷硬币的所有结果只有正面、反面两个；“110”一天内的接警次数一定是非负的等。概率论就是要用数量来表示和研究随机现象。

1.1.1 概率的概念

在事物发展的过程中，肯定要发生的事件称为必然事件（例如在自然条件下生物体的死亡现象），绝对不会出现的事件称为不可能事件（例如跳高运动员在不借助外界力量的条件下，从地球表面跳跃到月球表面）。在一定条件下的过程中既可能发生也可能不发生的事件则是随机事件。

将发生的一系列随机事件数用 n 表示，而在该 n 个事件中如果有 m 个 A 事件发生，则称 ν 为事件 A 发生的频率，定义为：

$$\nu = \frac{m}{n} = \frac{\text{事件 A 发生的次数}}{\text{所有事件的数量}} \times 100\% \tag{1-1}$$

大量的实践证明，我们可以用事件发生的频率 ν 来描述随机事件发生的可能性。随机事件发生的频率 ν 处于 $0 \sim 1$ 之间。显然，ν 越大，事件发生的可能性越大。不可能事件的频率 $\nu=0$，必然事件的频率 $\nu=1$。随机事件发生数量 n（总实验数）的增加，某一事件 A 发生的频率 ν 趋于某一个确定的值 P，则称 P 为事件 A 发生的概率。概率 P 的定义为：

$$P = \lim_{n\to\infty} \frac{m}{n} \tag{1-2}$$

概率 P 准确地描述了事件 A 发生的可能性。概率 P 对事件的描述仍然体现了一种因果规律——统计规律。

1.1.2 概率的性质

在一定的条件下，事件 A 发生的概率 P（A）有下列属性：

（1）由概率 P（A）的定义可知，P（A）是一个正数，且 $0 \leqslant P$（A）$\leqslant 1$；必然事

件的概率为 1，不可能事件的概率为 0。

（2）如果事件 A、B 不可能同时出现，则称 A、B 为不相容事件。记 $C = A \cup B$（发生 A 或发生 B 事件的集合），由于总事件 n 中存在不相容事件 A、B，则这两事件发生的频率为两事件频率之和；所以事件 C 产生的概率为事件 A 产生的概率 $P(A)$ 与事件 B 产生的概率 $P(B)$ 之和。

$$P(C) = P(A) + P(B) \tag{1-3}$$

对于 N 个彼此不相容的事件 A_i，则这些事件的概率 P 表现为加法定理：

$$P = \sum_{i=1}^{N} P(A_i) \tag{1-4}$$

若 N 等于所有可能事件的总和，那么式 1-4 必然等于 1，这就是通常所说的归一化条件。若记 $\overline{A}$ 为 A 事件不发生，由归一化条件知，必有 $P(A) + P(\overline{A}) = 1$。归一化的意义即是说所有随机事件的总和为必然事件，这是因果律和物质不灭定律的具体表现。

（3）将可能同时出现的事件称为相容事件。若记 $D = A \cap B$ 为两相容事件 A、B 的与，D 表示两相容事件 A、B 同时发生，则 D 产生的概率为 A、B 两概率之乘积：

$$P(D) = P(A) \times P(B) \tag{1-5}$$

对于 N 个相容事件同时发生的概率则表现为乘法定理：

$$P = \prod_{i=1}^{N} A_i \tag{1-6}$$

（4）如果 A 事件的发生与否和 B 事件的发生与否无关，同时 B 事件的发生与否和 A 事件的发生与否无关，则称 A、B 两事件为相互独立事件。相互独立事件同时发生的概率满足乘法定理。

1.2 随机变量 概率分布 统计平均

1.2.1 随机变量的概念

在一定条件下，一个变量的取值有确定集合，取值随机而定，则称这个变量为随机变量。例如射击运动员每一次射击的环数，气体分子一定时间后的空间坐标等。随机变量分为离散型、连续型两种。在随机过程中，随机变量以确定的概率取不同的数值。离散型随机变量的所有取值是在数轴上的有限个或可数的分离值。为了表明离散型随机变量的概率分布，需要指明它的所有可能取值的取值 x_1，x_2，…，x_N及其相应的概率：

$$P_i = P(x_i), \quad i = 1, 2, \cdots N \tag{1-7}$$

归一化条件为：

$$\sum_{i=1}^{N} P(x_i) = 1 \tag{1-8}$$

连续随机变量可以取数轴上某区间内的一切可能值。连续随机变量的概率分布用概率密度函数 $\rho(\xi)$ 来描述。概率密度函数表示随机变量在某一取值 ξ 处的单位间隔内的概率。随机变量在某一点领域（$x \to x + dx$）上的概率表示为：

$$dW(x) = \rho(x)dx \tag{1-9}$$

归一化条件则表示为：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x)dx = 1 \tag{1-10}$$

1.2.2 数学期望

把随机变量的统计平均称为该统计变量的数学期望。在一定条件下，确定系统中的随机变量的统计平均唯一确定。统计物理学中认为所观测到的物理系统的宏观性质（内能、压强、热容、温度、电流、扩散输运等）均是构成该系统的原子或分子的相应的微观性质（在此讨论的随机变量）的统计平均值。离散随机变量 ξ 的统计平均可以表示为：

$$\bar{\xi} = \sum_{i=1}^{\infty} \xi_i P(\xi_i) \tag{1-11}$$

连续型随机变量 ξ 的统计平均则可以表示为：

$$\bar{\xi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi P(\xi) d\xi \tag{1-12}$$

通常当人们对具体的物理量进行测量时，其测量值并不一定等于数学期望，将出现一定的偏差，我们这种偏差为该随机变量的涨落。例如在做抛掷硬币实验时，数字、图样朝上的次数的数学期望均为1/2，但是在具体的数十次抛掷中，所出现的结果的平均值将出现涨落，或许是数字朝上的次数多于图样朝上的次数，或许是图样朝上的次数多于数字朝上的次数。

由于系统中随机变量的涨落的平均为零，因此不能用随机变量的涨落的平均来描述涨落的大小，而是用随机变量的方均涨落来度量涨落的大小。随机变量 ξ 的方均涨落定义为：

$$\overline{(\Delta\xi)^2} = \sum_i (\xi_i - \bar{\xi})^2 P(\xi_i) = \overline{\xi^2} - \bar{\xi}^2 \tag{1-13}$$

通常，随机变量的涨落特征还可以用它的原点矩和中心矩表示。k 阶原点矩定义为：

$$\overline{\xi^k} = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^k \rho(\xi) d\xi \tag{1-14}$$

k 阶中心矩定义为：

$$\bar{\xi}_k = \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi - \bar{\xi}) \rho(\xi) d\xi \tag{1-15}$$

1.2.3 几个常用的分布函数

1.2.3.1 二项式分布

假设在 N 独立个事件中，某个事件 A 出现的概率为 P，则在 N 次实验中 A 出现的次数为 n 的概率为：

$$B(n) = C_N^n P^n (1 - P)^{N-n} \tag{1-16}$$

1.2.3.2 泊松分布

假设有一列二项分布 $B(n)$，其中参数满足条件：

$$\lim_{n\to\infty} nP = \lambda > 0 \tag{1-17}$$

则对任何非负整数 k 都有：

$$P(n,\lambda,P) = e^{-\lambda}\frac{\lambda^k}{k!} \tag{1-18}$$

式 1-18 称为泊松分布。

1.2.3.3 高斯分布（正态分布）

设 a 为任意实数，$\sigma>0$，则对于连续的随机变量 ξ，其密度分布函数为：

$$P(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left\{-\frac{(\xi-a)^2}{2\sigma^2}\right\} \tag{1-19}$$

式 1-19 称为高斯分布。

1.3 中心极限定理 lèvy 分布

1.3.1 特征函数

1.3.1.1 特征函数的定义

首先来引入复值随机变量的概念。设 ξ 与 η 是定义在同一个概率空间上的两个随机变量，i 是虚数单位，那么 $\zeta=\xi+i\eta$ 就是一个定义在同一个概率空间上的复随机变量。特别地，对于任何实数 t，

$$e^{it\xi} = \cos(t\xi) + i\sin(t\eta) \tag{1-20}$$

是一个随机变量。可以把复随机变量 ζ 作为随机向量（ξ，η）来处理。设 $F(z)$ 为一维分布函数，定义：

$$\tilde{f}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} s^{itz}\,dF(z) \tag{1-21}$$

式中，称 $\tilde{f}(t)$ 为 $F(z)$ 的特征函数，亦称谱函数。因此，特征函数就是分布函数的傅里叶变换。任何分布函数的特征函数都存在。

1.3.1.2 特征函数的性质

任何分布函数的特征函数 $f(t)$ 都具有如下性质：

(1) $|f(t)|\leqslant 1$；

(2) $f(-t) = \overline{f(t)}$，$\overline{f(t)}$ 是 $f(t)$ 的复共轭；

(3) $f(t)$ 具有半正定性；

(4) $f_{\xi_1+\xi_2}(t) = f_{\xi_1}(t)f_{\xi_2}(t)$；

(5) 解析的特征函数对应的分布函数是高斯分布函数。

1.3.2 中心极限定理

如果随机变量序列 $\{\xi_n\}$ 是独立同分布的（随机变量彼此独立，具有相同分布），则

$\{\xi_n\}$ 满足正态分布。即若 ξ 的数学期望为 a，方差（二阶矩）为 σ，$\{\xi_n\}$ 的分布函数具有下述形式：

$$P(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left\{-\frac{(\xi-a)^2}{2\sigma^2}\right\} \tag{1-22}$$

1.3.3 lèvy 分布

1.3.3.1 lèvy 分布的特征函数

设 ξ_1、ξ_2 是独立同分布的随机变量，对应的分布函数为 $F(\xi)$，对任意给定的正数 c_1、c_2，如果存在一正数 c 满足：$c_1\xi_1 + c_2\xi_2 = c\xi$，$\xi$ 也是具有相同分布的随机变量，$F(\xi)$ 的特征函数为 $\varphi(z)$：

$$\varphi(z) = \langle e^{iz\xi}\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ix\xi}dF(\xi) \tag{1-23}$$

当且仅当特征函数 $\varphi(z)$ 满足：

$$\varphi(c_1z)\varphi(c_2z) = \varphi(cz) \tag{1-24}$$

则 $F(\xi)$ 是一个稳定分布。在 n 个随机变量的序列中，稳定分布的 $F(\xi)$ 的特征函数具有以下形式：

$$\varphi^n(z) = \varphi(c_nz)e^{i\gamma_nz} \tag{1-25}$$

上式对应的分布称为 lèvy 分布，有严格形式：

$$\psi(z) = \log\varphi(z) = i\gamma z - c|z|^\alpha\left\{1 + i\beta\frac{z}{|z|}\omega(z,\alpha)\right\} \tag{1-26}$$

这里 α、β、γ、c 为常数。且 $0<\alpha\leqslant 2$，$-1<\beta<1$，$c>0$，γ 是任意实数

$$\omega(z,\alpha) = \begin{cases}\tan\dfrac{\pi\alpha}{2} & \alpha \neq 1 \\ \dfrac{2}{\pi}\log|z| & \alpha = 1\end{cases}$$

式中，α 称为 lèvy 指标或特征指数。当 $\alpha=2$ 时，lèvy 分布函数变换为高斯分布函数。分布函数中当 $\beta=0$ 时，对应对称分布（γ、c 不是基本参数，通常可以略去）。

1.3.3.2 lèvy 特征函数的性质

（1）$|\varphi(z)| = \exp[-|z|^\alpha], \alpha \neq 1$。当然也可以写为：$\psi(x) = -|z|^\alpha\exp\left\{i\dfrac{\pi\beta}{2}\mathrm{sign}(z)\right\}$，$\mathrm{sign}(z)$ 为符号函数。β 为一常数，限制于以下区域

$$|\beta| \leqslant \begin{cases}\alpha & 0<\alpha<1 \\ 2-\alpha & 1<\alpha<2\end{cases}$$

（2）特征函数 $\varphi(x)$ 的逆傅里叶变换对应概率密度函数，可写为：

$$f_{\alpha,\beta}(x) = \frac{1}{\pi}Re\int_0^\infty \exp\left(-ixz - z^\alpha\exp\left\{i\frac{\pi\beta}{2}\right\}\right)dz \tag{1-27}$$

因此，$f_{\alpha,\beta}(x) = f_{\alpha,-\beta}(-x)$，$f_{\alpha,0}(x) = f_{\alpha,0}(-x)$。密度函数关于 x 对称。

（3）（Lèvy-Gndenko 广义中心极限定理）：对于独立同分布的随机变量 X_1，X_2，…，X_n，令 $Y_n = \sum_{i=1}^{n} X_i$。如果 Y_n的分布是归一化的，且当 $n\to\infty$ 时收敛于 F，则 F 是稳定的。特别地，如果这些随机变量是有限的，则 F 是高斯函数，遵从中心极限定理。

（4）稳定 lèvy 分布的渐进行为具有逆幂律形式：

$$f_{\alpha,\beta}(x) \sim \frac{A_{\alpha,\beta}}{|x|^{1+\alpha}} \quad \alpha < 2 \tag{1-28}$$

（5）用 FOX 函数可将稳定定律写成解析的形式：

当 $\alpha>1$ 时，令 $\varepsilon=1/\alpha$，$\gamma=(\alpha-\beta)/2\alpha$，有

$$f_{\alpha,\beta}(x) = \varepsilon x^2 H_{2,2}^{1,1}\left[x \middle| \begin{matrix}(1-\varepsilon,\varepsilon),(1-\gamma,\gamma)\\(0,1),(1-\gamma,\gamma)\end{matrix}\right] \tag{1-29}$$

当 $\alpha<1$ 时，有：

$$f_{\alpha,\beta}(x^{-1}) = \varepsilon x^2 H_{2,2}^{1,1}\left[x \middle| \begin{matrix}(-1,1),(-\gamma,\gamma)\\(-\varepsilon,\varepsilon),(-\gamma,\gamma)\end{matrix}\right] \tag{1-30}$$

利用 FOX 理论，可以得到概率密度函数幂级数形式：

$$f_{\alpha,\beta}(x) = \frac{1}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\Gamma(1+n\varepsilon)}{n!}\sin(\pi n\gamma)(-x)^{n-1} \tag{1-31}$$

渐进行为的幂级数形式：

$$f_{\alpha,\beta}(x) \sim \frac{1}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\Gamma(1+n\alpha)}{n!}\sin(\pi n\alpha\gamma)|x|^{-1-n\alpha} \tag{1-32}$$

1.4 时间链与马尔可夫过程

1.4.1 跃迁概率密度

在许多的实际过程中，描述状态的随机变量往往随时间而变。例如扩散过程中的粒子位置分布函数 $r(t)$，此时的密度分布函数必须显含时间 $P(x,t)$。要更详细地描述随机过程，必须用到不同时间的联合概率分布：

$$\begin{aligned}&P(x_n,t_n;x_{n-1},t_{n-1};\cdots;x_1,t_1)\\&=\langle\delta(\xi(t_1)-x_1)\delta(\xi(t_2)-x_2)\cdots\delta(\xi(t_n)-x_n)\rangle\end{aligned} \tag{1-33}$$

上式表示在时间链 $t_n > t_{n-1} > \cdots > t_1$中，随机变量对应取值 x_n，x_{n-1}，…，x_1的概率分布。式 1-33 如果关于时间平移不变，则该过程称为稳定过程（平稳过程）。平稳过程中一阶分布 $P_1(x)$ 与时间无关（定态过程），二阶分布 $P_2(x_2,\tau;x_1)$ 与初始时刻无关。对于多时联合分布，等价于条件概率分布：

$$P(x_n,t_n|x_{n-1},t_{n-1};\cdots;x_1,t_1)\frac{P_n}{P_{n-1}}; \quad P_{n-1} = \int P_n \mathrm{d}x_n \tag{1-34}$$

式 1-34 表示在时间序列 $t_{n-1} > \cdots > t_1$，产生变量 $x_{n-1}\cdots x_1$的前提下，粒子跳到 x_n上的