

0. 通向非平衡之路：非平衡态的起源漫谈

虽然上次说了，但可能不是很明显，这里其实我不是准备写一份完整的，技术细节的笔记，而更多的是列出一个大纲的笔记（outline），面向的读者主要是物理系低年级本科生，或者化学背景的学生。通过这一系列笔记，我希望能帮助低年级本科生了解非平衡与随机热力学都关注一些什么问题，得到了一些怎样的结论，而更细节的东西我会给出英文的参考文献，可以直接去翻阅。其实随机热力学相对来说是很适合本科生的，和物理系其他方向很独立（可以完全不用量子力学和固体物理），数理要求相对不高，物理图像很直白，希望我写的这些东西能引起一点本科生的兴趣，同时能节约一些入门的时间。

这是当然的，我们要知道我们谈论的是什么。非平衡态的物理，如其名，研究的是处于非平衡状态的热力学。而大家更为熟悉的是平衡的热力学，也就是一个描述系统内没有时间参量的热力学。

好的，我们这里可能抓到了一个点：时间参量。在平衡热力学下，我们所研究的内容是一些平衡态，是系统遍历了所有可能的状态下所能得到的平均，这里用了基本假设，时间平均 = 系综平均。时间平均指的是我们等待足够长的时间，系统里的每一个态都会被合理地取到，而系综平均便是把系统所有地可能状态全部列出来，然后直接平均。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt A(t) = \sum_{\{x_i\}} A(x_i) P(x_i)$$

这里我们进行时间平均就消去了系统里面和时间的量而得到了一个平衡态。要走向非平衡态，我们就必须深入到系统的时间尺度里面，要能够描述系统的动力学。

1 从静力学到动力学：一个不那么恰当的比喻

先来点高中生就熟悉的内容：静力学。静力学我们研究的是一个系统在受到一堆力作用下平衡的状态，这是简单的且没啥变化的，我们只要画好受力分析，一个一个把力加起来，找到 $\sum_i F_i = 0$ 就好了。

然后我们走到了动力学，就很容易变得复杂起来了。这里的复杂主要还是来源于非线性。大家都很熟悉的，一个单摆，假设其长度为 L ，那动力学方程是

$$\dot{\theta} = -gl \sin \theta$$

这其实就不是一个我们能基本函数写出解析解的东西。大家熟悉的，还是做展开 $\sin \theta \simeq \theta + \frac{1}{6}\theta^3 + \mathcal{O}(\theta^5)$ 。展开的第一项给了我们静力学，展开的第二项给了我们熟悉的谐振子。

热力学，其实不那么恰当，但是又其实差不多的比喻来看，也是这么一个意思。在平衡态热力学中，我们所需做的，也就是如同静力学一样，找到系统的能量最低点，不过这里的能量是自由能。这样一个静的系统是怎样都能描述的。但是如果我们把系统推远一点，通过后文会提到的各种机制，我们就失去了能百分百描述这个系统的信心。对于不大的扰动，我们还能做微扰展开，于是有了线性相应理论，昂萨格倒易关系这种通用的处理工具。对于更远的平衡态，我们往往就失去了通用的工具，更多时候需要回到其动力学去处理。当然，也还是有点幸运，上个世纪末出现的涨落定理多少告诉了我们任意远离平衡态过程的一些信息。

2 在平衡态周边的近似

3 从微观到宏观，不同尺度下的动力学描述

在这里我们就稍微提一下在随机热力学中不同尺度下我们会有些怎样的描述，之后的笔记会单独展开讲讲每一种描述。

3.1 从量子力学到牛顿力学

3.2 从牛顿力学到郎之万方程

牛顿方程是经典物理下最直观的方程，其描述了一个物体在力的作用下的运动。

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{v} \\ m\dot{\mathbf{v}} &= -\nabla U(\mathbf{x})\end{aligned}$$

在我们现实中接触的大部分场景来并不涉及接近光速的物理或者明显的量子效应，牛顿方程都可以视为最底层的理论。所以我们关心的东西便是如何找到这个力。不追求严谨性的来说，我们考虑水中悬浮的一个胶体颗粒，比如说一个花粉，其比周围的水分子大很多，于是会受到各个方向的水分子不断地碰撞。这些周围水分子不断碰撞的力我们只能用一个噪音项 $\eta(t)$ 去刻画，那么这个花粉粒子的牛顿方程就写作

$$m\dot{\mathbf{v}} = -\nabla U - \gamma\mathbf{v} + \Gamma\eta(t)$$

相比于我们熟悉牛顿方程，这里增加了一个阻尼项 $(-\gamma\mathbf{v})$ 和一个噪音项 $(\Gamma\eta(t))$ 。阻尼很好理解，一个溶液体系里面的粒子，动起来当然会有阻尼。或者和任意一种环境耦合的粒子，这个阻尼项反映了其在带着这个环境耦合下运动所需要付出的代价。这个噪音项由于是来自周围水分子的不断碰撞，当然这也是来源于环境。那么这些碰撞平均值应该为零，于是有了 $\langle\eta(t)\rangle = 0$ ，这里我们用 $\langle\rangle$ 表示一个时间上的平均。指的注

意的是这个方程不是一个偏微分方程，因为 $\eta(t)$ 并不是一个良好定义的量，而是一个形式化写在这里的“噪音项”。目前我们只需要体会到，这个噪音项带来的结果，会生成沿着经典路径涨落的随即路径们。之后的笔记中我们会讨论我们要如何去理解这个噪音项，然后可以怎样生成随机路径。

3.3 从郎之万方程到福克普朗克方程

广义的来说Fokker-Planck方程是随机微分方程（Stochastic differential equation）的积分形式。首先直接给出 Fokker-Planck 方程的形式

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(a(x,t)f(x,t)) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}(b(x,t)f(x,t))$$

这里的 $f(x,t)$ 是一个概率分布， $a(x,t)$ 我们一般称为拖拽项(drag term)， $b(x,t)$ 一般称为扩散项(diffusion term)。不过，我们并不关心数学，而更关心物理上这些项表达的什么意思。

3.4 从福克普朗克方程到主方程

主方程描述的是一个离散态之间迁移的马尔可夫过程。这里其实我们可以简单点理解这些离散态：一个势能常的局部最小值们。这里继续想到我们的在势场中的布朗粒子，

3.5 从主方程再到福克普朗克方程

4 如何去向非平衡态

4.1 驱离平衡态一：非平衡稳态 (steady state)

一个非平衡稳态指的是，当你用系统

4.2 驱离平衡态二：非平衡周期态 (periodic drive)

4.3 被冻住的系统：玻璃态

玻璃态是另一种系统走向非平衡的可能，或者说其实是一个大类：研究衰减向平衡态的这个过程。当然对于玻璃，其实我们是没有关注衰减的过程，而是直接认为其“冻住”了

5 非平衡的系统

5.1 生物系统

5.2 化学反应系统

6 更大的涨落：尺度的可拓展性