University of Science and Technology of China
School of Material Science and Engineering

Lecture Notes - Electrochemistry

Mo Zheyang

November 29, 2017

1 第一条通向 Fokker-Planck 方程的路径

1.1 C-K 方程

1.1.1 背景知识

首先需要介绍一下我们将要使用到的符号：

$$P_{l|k}(y_{k+1},t_{k+1};\cdots;y_{k+l},t_{k+l}|y_1,t_1;\cdots;y_k,t_k) \tag{1.1}$$

上式的意义为，在 $y_1,t_1;\cdots;y_k,t_k$ 事件发生的基础上，再发生 $y_{k+1},t_{k+1};\cdots;y_{k+l},t_{k+l}$ 事件的概率. 很明显这是个条件概率. 同时注意到，从 y_1,t_1 到 y_k,t_k 一共有 k 项；而从 y_k,t_k 到 y_{k+l},t_{k+l} 一共有 l 项. 这与 P 的下标 $l|k$ 是相对应的.

接下来介绍一下 Markov 链的概念. Markov 链的意义是，下一时刻的状态只与此时有关，而与此时之前的过去状态无关，是一个“无记忆”模型. 其数学表达可写为

$$P_{l|k}(y_{k+1},t_{k+1};\cdots;y_{k+l},t_{k+l}|y_1,t_1;\cdots;y_k,t_k) = P_{1|1}(y_{k+1},t_{k+1}|y_k,t_k) \tag{1.2}$$

我们知道，条件概率有 Bayes 定理所表达的关系

$$P_{l|k}(y_{k+1},t_{k+1};\cdots;y_{k+l},t_{k+l}|y_1,t_1;\cdots;y_k,t_k)=\frac{P_l(y_{k+1},t_{k+1};\cdots;y_{k+l},t_{k+l})}{P_k(y_1,t_1;\cdots;y_k,t_k)} \tag{1.3}$$

结合 Markov 链模型，有

$$\begin{aligned}P_l(y_{k+1},t_{k+1};\cdots;y_{k+l},t_{k+l})&=P_{l|k}(y_{k+1},t_{k+1};\cdots;y_{k+l},t_{k+l}|y_1,t_1;\cdots;y_k,t_k)\cdot P_k(y_1,t_1;\cdots;y_k,t_k)\\&=P_1(y_1,t_1)\prod_{i=1}^{k+l-1}P_{1|1}(y_{i+1},t_{i+1}|y_i,t_i)\end{aligned} \tag{1.4}$$

1.1.2 正式推导

通过上面所描述的的规律，我们可以已经对 $P_3(y_3,t_3;y_2,t_2;y_1,t_1)$ 的关系有如下推论：

$$\begin{aligned}P_3(y_3,t_3;y_2,t_2;y_1,t_1)&=P_{1|2}(y_3,t_3|y_2,t_2;y_1,t_1)P_2(y_2,t_2;y_1,t_1)\\&=P_{1|1}(y_3,t_3|y_1,t_1)[P_2(y_2,t_2;y_1,t_1)]\\&=P_{1|1}(y_3,t_3|y_1,t_1)[P_{1|1}(y_2,t_2|y_1,t_1)P_1(y_1,t_1)]\end{aligned} \tag{1.5}$$

于是我们可以对 $P_{l|k}$ 进行 y_2 方向的积分. 其意义为：将所有 y_2 事件的情况全部加和，从而 y_2 事件对该概率的影响便可以不再考虑. 那么有

$$\int dy_2P_3(y_3,t_3;y_2,t_2;y_1,t_1)=P_2(y_3,t_3;y_1,t_1)=P_{1|1}(y_3,t_3|y_1,t_1)P_1(y_1,t_1) \tag{1.6}$$

于是

$$P_{1|1}(y_3,t_3|y_1,t_1)P_1(y_1,t_1)=\int dy_2P_{1|1}(y_3,t_3|y_1,t_1)P_{1|1}(y_2,t_2|y_1,t_1)P_1(y_1,t_1) \tag{1.7}$$

两边同时除以 $P_1(y_1,t_1)$ 得到

$$\boxed{P_{1|1}(y_3,t_3|y_1,t_1)=\int dy_2P_{1|1}(y_3,t_3|y_1,t_1)P_{1|1}(y_2,t_2|y_1,t_1)} \tag{1.8}$$

此即 *C-K* 方程.

1.2 Master 方程

得到状态转移方程——C-K 方程的我们不能止步不前. 我们可以就此进行概率动力学系统的求解. 即，分析系统随着时间的变化会发生怎样的变化. 容易想到，一定时间

间隔内进入系统的状态**减去**该时间间隔内脱离系统的状态，与系统状态变化速率的定义十分一致. 当该时间间隔足够小时，便完全符合变化速率的定义了. 即

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \lim_{\tau \to 0} \frac{Increase - Decrease}{\tau} \tag{1.9}$$

将 C-K 方程中的 y_3, t_3 态降阶为 y_2, t_2 态，可得

$$P_{1|1}(y_2, t_2|y_1, t_1) = \int dy_2 P_{1|1}(y_2, t_2|y_1, t_1) \tag{1.10}$$

两边同时乘以 $P_1(y_1, t_1)$ 得到

$$P_1(y_2, t_2; y_1, t_1) = \int dy_2 P_{1|1}(y_2, t_2|y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) \tag{1.11}$$

若 $t_2 = t_1 + \tau$，则

$$P_1(y_2, t_1+\tau; y_1, t_1) = \int dy_2 P_{1|1}(y_2, t_1+\tau|y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) \tag{1.12}$$

若定义当 $y_1 \neq y_2$ 时

$$W_t(y_1, y_2) = \lim_{\tau \to 0} \frac{P_{1|1}(y_2, t_1+\tau|y_1, t_1)}{\tau} \tag{1.13}$$

即

$$\boxed{P_{1|1}(y_2, t_1+\tau|y_1, t_1) = \tau W_t(y_1, y_2)} \tag{1.14}$$

则当 $y_1 = y_2$ 时

$$\boxed{P_{1|1}(y_2, t_1+\tau|y_1, t_1) = 1 - \tau \int_{y_1 \neq y_2} dy_2 P_{1|1}(y_2, t_1+\tau|y_1, t_1)} \tag{1.15}$$

上式的意义为除去 $y_1 \neq y_2$ 的所有情况.

接下来我们可以思考 $\frac{\partial P}{\partial t}$ 的意义了. 回到开始处的式（1.9），状态变化速率实际与状态数的增减密切相关. 上述 $y_1 \neq y_2$ 和 $y_1 = y_2$ 的两种情况可以通过 δ 函数表达在同一个公式中（这一步很重要，很巧妙）：

$$P_{1|1}(y, t+\tau|y_1, t) = \tau W_{t+\tau}(y_1, y_2) + \delta(y - y_1)[1 - \tau \int dy' W_{t+\tau}(y_1, y')] \tag{1.16}$$

同时

$$P_{1|1}(y, t|y_1, t) = \delta(y - y_1) \tag{1.17}$$

那么

$$\begin{aligned} P_{1|1}(y, t+\tau|y_1, t) - P_{1|1}(y, t|y_1, t) &= \tau W_{t+\tau}(y_1, y_2) + \delta(y - y_1)[1 - \tau \int dy' W_{t+\tau}(y_1, y')] - \delta(y - y_1) \\ &= \tau W_{t+\tau}(y_1, y_2) - \tau \delta(y - y_1) \int dy' W_{t+\tau}(y_1, y')] \end{aligned} \tag{1.18}$$

从而对于状态变化速率的微分形式 $\frac{\partial P}{\partial t}$ 有

$$\begin{aligned}
\frac{\partial P_1(y,t)}{\partial t} &= \lim_{\tau\to 0}\frac{\int dy_1[P_2(y,t+\tau;y_1,t)-P_2(y,t;y_1,t)]}{\tau} \\
&= \lim_{\tau\to 0}\frac{\int dy_1[P_{1|1}(y,t+\tau|y_1,t)-P_{1|1}(y,t|y_1,t)]}{\tau}P_1(y_1,t) \\
&= \int dy_1\left[W_t(y_1,y)-\delta(y-y_1)\int dy' W_t(y_1,y')\right]P_1(y_1,t) \\
&= \int dy_1 W_t(y_1,y)P_1(y_1,t)-\int dy'\left[\int dy_1\delta(y-y_1)W_t(y_1,y')P_1(y_1,t)\right] \\
&= \int dy_1 W_t(y_1,y)P_1(y_1,t)-\int dy' W_t(y,y')P_1(y,t)
\end{aligned} \tag{1.19}$$

同时对等式两边进行 $y_2\to y, y_1\to y'$ 的替换，可以得到

$$\boxed{\frac{\partial P_1(y_2,t)}{\partial t}=\int dy_1[W_t(y_1,y_2)P_1(y_1,t)-W_t(y_2,y_1)P_1(y_2,t)]} \tag{1.20}$$

此即 *Master* 方程.

2 Fokker-Planck 方程

虽然得到 Master 方程是重要的一步，但我们还是无法真正求出概率系统的动力学参数. 因为在等式中有两个 y!!! 其变量依赖关系还是比较复杂. Fokker-Planck 方程的推导正是针对该问题进行讨论，提出概率系统的动力学参数的求解方法.

Fokker-Planck 方程是基于 Taylor 展开式提出的求解方案. 笔者在最近的物理课程中，充分感受到了 Taylor 展开在**物理近似求解**中所起到的关键性作用. 事实上，很多物理近似都可以基于 Taylor 展开方法，特别是有关于难以求解的积分问题，例如 Sommerfeld 展开式. 在此处，我们也正是要对 Master 方程中所展示的复杂积分式进行近似简化处理.

接下来进行的替换是为了方便 Taylor 展开消去项，在替换的时候要小心，否则展开式将变得没有意义，甚至还将问题复杂化了. 将 Master 方程换成以 y 和 y' 的表达形式（即 $y\to y_2, y'\to y_1$）如下：

$$\frac{\partial P_1(y,t)}{\partial t}=\int dy' W_t(y',y)P_1(y',t)-\int dy' W_t(y,y')P_1(y,t) \tag{2.1}$$

在这里我们要设法将积分变量 dy'、概率函数 P 以及 W_t 函数中的 y' 去掉，只留下 y 一个积分变量. 可以令 $\xi=y-y'$，那么有 $dy'=-d\xi$. 同时，$W_t(y',y)=W_t(y',y-y')=W_t(y-\xi,\xi)$. **上面关于 $W_t(y,y')$ 表示中有一点需要理解：y' 只是一个状态的标记符号，其**

取值并不重要，只要其可以与 y 不同即可. 同理，有 $W_t(y,y') = W_t(y, y-y') = W_t(y,-\xi)$. 注意替换时要保持状态 y 的一致.

从而 Master 方程变成以下形式：

$$\frac{\partial P_1(y,t)}{\partial t} = -\int d\xi W_t(y-\xi,\xi)P_1(y-\xi,t) + \int d\xi W_t(y,-\xi)P_1(y,t) \tag{2.2}$$

前一项 P 函数中包含了 ξ 变量，无法提出积分式，积分形式复杂，可以考虑在此进行 Taylor 展开，**尝试**是否有办法将该项简化. 将 t 看做常量，将 ξ 看做 y 方向的微扰项，设函数 $F(y-\xi) = W_t(y-\xi,\xi)P_1(y-\xi,t)$，且 $\Delta y = -\xi$，对其关于 y 进行 Taylor 展开，有

$$F(y-\xi) = F(y+\Delta y) = F(y) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Delta y^n}{n!} \frac{\partial^n F(y)}{\partial y^n} \tag{2.3}$$

将 $F(y-\xi) = W_t(y-\xi,\xi)P_1(y-\xi,t)$ 和 $\Delta y = -\xi$ 带回上式，有

$$W_t(y-\xi,\xi)P_1(y-\xi,t) = W_t(y,\xi)P_1(y,t) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\xi)^n}{n!} \frac{\partial^n W_t(y,\xi)P_1(y,t)}{\partial y^n} \tag{2.4}$$

到这里为止，积分式的 Taylor 展开还是完整精确的，没有进行近似. 将上述展开式带回式 2.2可以得到

$$\begin{aligned}\frac{\partial P_1(y,t)}{\partial t} &= -\int d\xi \left[W_t(y,\xi)P_1(y,t) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\xi)^n}{n!} \frac{\partial^n W_t(y,\xi)P_1(y,t)}{\partial y^n} \right] + \int d\xi W_t(y,-\xi)P_1(y,t) \\ &= -\int d\xi W_t(y,\xi)P_1(y,t) + \int d\xi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\xi)^n}{n!} \frac{\partial^n W_t(y,\xi)P_1(y,t)}{\partial y^n} + \int d\xi W_t(y,-\xi)P_1(y,t)\end{aligned} \tag{2.5}$$

上式中第一项与第三项已经非常相似!!! 通常情况下（笔者在考虑是否存在例外...），有

$$W_t(y,\xi) = W_t(y,-\xi) \tag{2.6}$$

上式应该是可以容易理解的：ξ 和 $-\xi$ 只是状态的标记，因此其值变化不对 W_t 函数产生影响（之前我们也使用过了该性质）. 基于该相等关系，Fokker-Planck 方程已然呼之欲出了：

$$\frac{\partial P_1(y,t)}{\partial t} = \int d\xi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\xi)^n}{n!} \frac{\partial^n W_t(y,\xi)P_1(y,t)}{\partial y^n} \tag{2.7}$$

此时利用 Taylor 展开式的特点，可以方便地对概率动力学参数进行**近似**！只取等式右边 Taylor 级数的**前两项**有

$$\boxed{\frac{\partial P_1(y,t)}{\partial t} \approx \frac{\partial}{\partial y}[\alpha_1(y)P_1(y,t)] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}[\alpha_2(y)P_1(y,t)]} \tag{2.8}$$

其中，

$$\alpha_1 = \int d\xi \xi W(y, \xi) \tag{2.9}$$

$$\alpha_2 = \int d\xi \xi^2 W(y, \xi) \tag{2.10}$$

此即 *Fokker-Planck* 方程. 至此，第一条推导 Fokker-Planck 方程的路径已经完结.