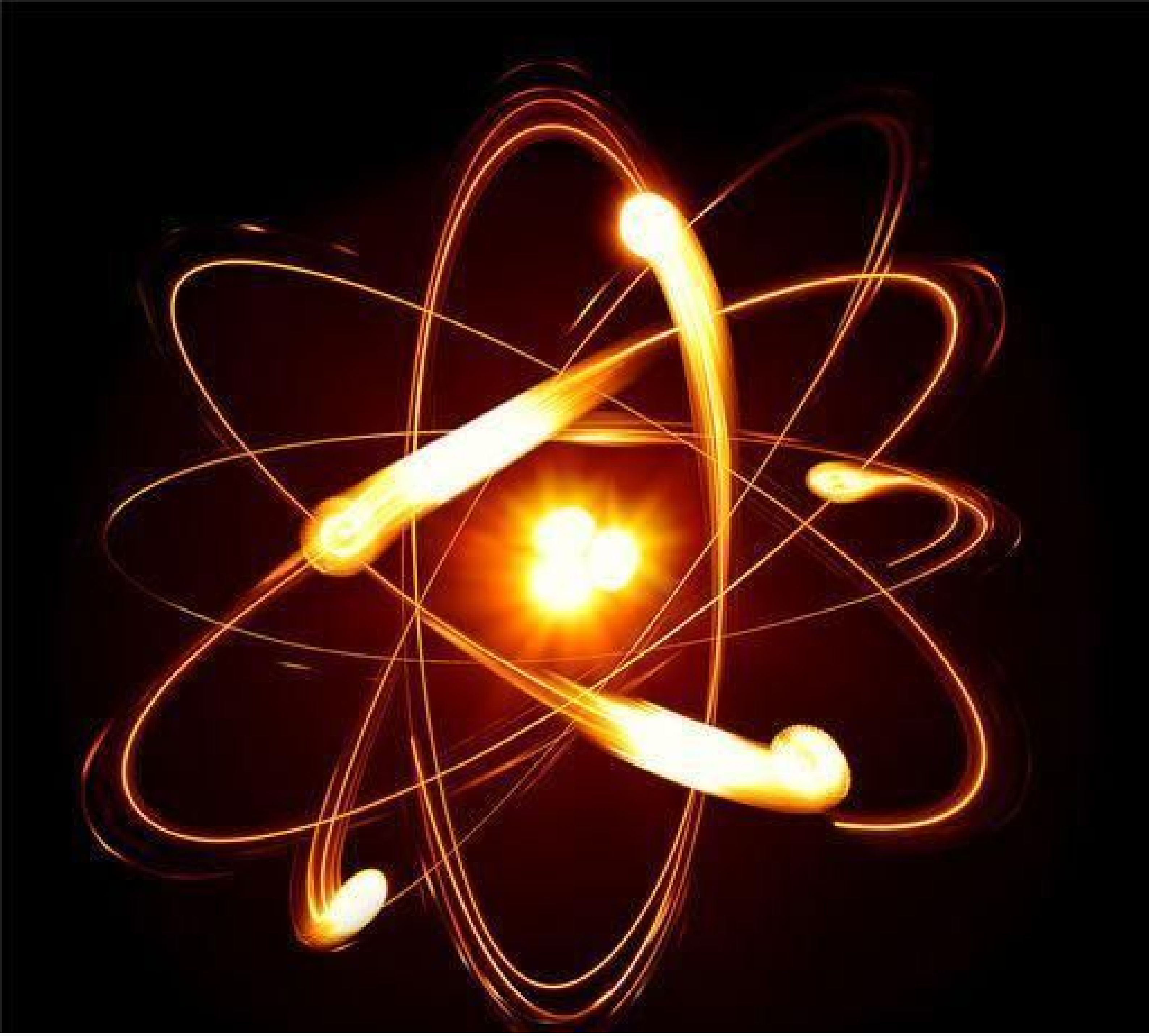

热力学与统计物理

一团纷乱无序的碎碎念

作者：Fisher The First

组织：鸢

时间：April 4, 2024

版本：笔记初稿

邮箱：samjiajun@outlook.com

在没有结束前，总要做很多没有意义的事，这样才可以在未来某一天，用这些无意义的事去堵住那些讨厌的缺口

第 1 章 概率与无规行走

我记得她很容易哭鼻子, 记得她喜欢聊以前的事, 记得她在信纸上为我写的每个字, 却再也没有见过她一次我记得她很容易哭鼻子, 记得她喜欢聊以前的事, 记得她在信纸上为我写的每个字, 却再也没有见过她一次.

——《未闻花名》

1.1 无规行走与二项分布

在进入统计物理前，对分布与概率进行讨论是大有裨益的。我们暂且不论概率的具体数学，并假设在阴郁的夜晚我酩酊大醉的站在实轴的原点 $x=0$ 处，这里有一个路灯。从此处，我胡乱的走，没有一步是具有主观意识的，因而从统计上看我们可以每一步假定向正方向走的概率为 p, 而反向之概率为 q。如果有人为我心忧，她自然会想，我究竟会去向何方, 并敏锐的给出如下问题。我们假定每步的步长均为 1 个单位。

恒定步长无规行走

假设他稀里糊涂的走了 N 步，我们探求他 N 步后的位置 x

1. N 步后他位于 $x=m$ 的概率
2. N 步后，他的位置 x 均值与方差。
3. 若 N 非常之大又如何呢

问题 1

不难看出，x 是一个离散型变量，且符合二项分布。设右方为正方向，我们假定他一共向右走了 n_l 步，向左走了 n_r 步，n_l 与 n_r 符合二项分布。设出 n_l, n_r 两个变量并不代表它们相互独立，但我们将看见这种标识下概率具有的对称性。

恒步长无规行走概率

向左向右分别以 n_l, n_r 标识那么

$$P(n_r = n_1) = P(n_l = n_2) = \frac{N!}{n_1!n_2!}p^{n_1}q^{n_2} \tag{1.1}$$

$$P(x = m) = P(n_r = \frac{N+m}{2}) = P(n_l = \frac{N-m}{2}) = \frac{N!}{(\frac{N+m}{2})!(\frac{N-m}{2})!}p^{(\frac{N+m}{2})}q^{(\frac{N-m}{2})} \tag{1.2}$$

问题 2

我们已熟知二项分布的均值与方差，但其中有一个有趣的偏导的小技巧

性质 一个小技巧

$\overline{n_r} = \sum_{n_i=0}^{n_i=N} n_i P(ni) = \sum_{n_i=0}^{n_i=N} n_i C_N^{n_i} p^{n_i} q^{N-n_i} = p\frac{\partial}{\partial p}\sum_{n_i=0}^{n_i=N} C_N^{n_i} p^{n_i} q^{N-n_i} = p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N = Np$

由此，我们可得

恒步长无规行走均值与方差

1. $\overline{n_r} = Np, \quad \overline{n_l} = Nq, \quad \overline{(\Delta n_r)^2} = \overline{(\Delta n_l)^2} = Npq$
2. $\overline{m} = \overline{n_1 - n_2} = N(p-q)$
3. $(\Delta m) = (2n_l - N) - \overline{2n_l - N} = 2\Delta n_l$
4. $\overline{(\Delta m)^2} = 4Npq$

问题 3

第三个问题颇有难度，当 N 非常大时我们有预见处理对象 x 不再为离散型，而转为连续型变量。我们称这个变量**准连续**。我们暂不论这种转变的细节，而直接给出

定理 1.1 (准连续定理)

当 $P(n_l+1) - P(n_l) \ll P(n_l)$ 时，可将 $P(n_l)$ 视为准连续函数

她或许会敏锐得察觉到，对于值不能大于 1 的概率函数，何有远大于之说呢？实际上，在峰值附近准连续条件总是符合得相当好的，即使 N 并非想象中那么大。我们将 $w(n)$ 在峰值处展开，我们将看到，高斯函数将是一个相当好的近似。

在准连续近似下，我们讨论对象变为了概率密度 $w(n_l), w(n_r)$。

定理 1.2 (高斯分布近似)

$w(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}e^{-\frac{(n-\mu)^2}{2\sigma^2}}$

其中 $\mu = \overline{n}, \quad \sigma^2 = \overline{(\Delta n)^2}$

令人愉快的是，确定 N 相当大时的分布（高斯分布），我们只需要计算均值方差（而且已经在问题 2 中得到了解决），而不需要每次都通过下面的并非愉快的证明。

证明 $\frac{dw}{dn}|_{n_0} = 0 \Rightarrow \frac{d(lnw)}{dn}|_{n_0} = 0$

将 lnw 在 n_0 处展开，取到二阶项

$ln(w_0 + \eta) = ln(w_0) + \eta\frac{d(lnw)}{dn}|_{n_0} + \frac{1}{2}\eta^2\frac{d^2(lnw)}{dn^2}|_{n_0}$

记 $B = \frac{1}{2}\frac{d^2(lnw)}{dn^2}|_{n_0} < 0$ 可得

$w = w_0 e^{-\frac{1}{2}|B|\eta^2}$

以下计算上式中系数，我们可以通过一阶导为零，二阶导取极值，以及概率密度函数归一化条件来完成这件事情。

$lnw(n_l) = const + n_1 lnp + n_2 lnq - ln(n_1!) - ln(n_2!)$

利用准连续近似 $\frac{dln(n!)}{dn} = \frac{lnn! - ln(n-1)!}{n-(n-1)} = lnn$

$\frac{dlnw(n_1)}{dn_1}|_{n_0} = 0 \Rightarrow \{lnp - lnq - lnn_1 - ln(N - n_1)\}|_{n_0} = 0 \Rightarrow n_0 = Np = \overline{n_1}$

$\frac{d^2 lnw(n_1)}{dn_1^2}|_{n_0} = \{-\frac{1}{n_1} - \frac{1}{N-n_1}\}extreme = \{-\frac{N}{n_1 n_2}\}extreme = -\frac{4}{N}$

带入 $w = w_0 e^{-\frac{1}{2}|B|\eta^2}$ 得 $B = -\frac{1}{Npq}$

最后再利用概率密度函数归一化条件可得 w_0

quod erat demonstrandum

抛开证明，我们仍能轻易的得到当 N 相当大时，x 的概率密度函数。

恒步长无规行走概率密度函数

1. $w(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-\frac{(n_1-Np)^2}{2Npq}}$
2. $w(n_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-\frac{(n_2-Nq)^2}{2Npq}}$
3. $w(x) = \frac{1}{\sqrt{8\pi Npq}} e^{-\frac{(x-N(p-q))^2}{8Npq}}$

1.2 高维无规行走

她或许会进一步猜想，我是说有这种可能，如果我，依旧在阴郁的夜晚酩酊大醉，从一个位于笛卡尔平面原点的酒馆开始胡乱的走，情况又会如何呢？

读者不难察觉这是一个 2 维问题（当然如果我会胡乱的飞那就会有第三个维度），而且会敏锐的发现，x, y 方向相互独立，那么简单的概率相乘，就能实现多维度的扩展。反之，对于单变量的概率函数，我们仅需对其余变量求和即可。我将此巧妙的方法叙述如下

定理 1.3 (双变量概率函数)

设双变量概率函数 $P(u, v)$ 依赖于两个的离散型变量 $u_i, v_i, (i = 1, 2 \ldots N)$。单变量概率函数为

$$P_u(u_i) = \sum_{j=1}^{N} P(u_i, v_j) \tag{1.3}$$

$$P_v(v_j) = \sum_{i=1}^{N} P(u_i, v_j) \tag{1.4}$$

$P(u, v)$ 具有如下性质

性质

1. 归一化 $\sum_{i,j}^{N} u_i v_j P(u_i, v_j) = 1$
2. 若 u, v 统计独立，那么 $P(u_i, v_j) = P_u(u_i) P_v(v_j)$
3. 若 u, v 统计独立 $\overline{f(u)g(v)} = \overline{f(u)} \cdot \overline{g(v)}$

对于离散变量，仅需将求和符号改为积分号即可

定理 1.4 (双变量概率密度函数)

设双变量概率密度函数 $w(u, v)$ 依赖于两个的离散型变量 $u, v, (-\infty < u, v < +\infty)$。单变量概率函数为

$$w_u(u) = \int_{v=-\infty}^{+\infty} w(u, v) dv \tag{1.5}$$

$$w_v(v) = \int_{u=-\infty}^{+\infty} w(u, v) du \tag{1.6}$$

$w(u,v)$ 具有如下性质

性质

1. 归一化 $\int_{-\infty}^{+\infty} uvw(u,v)dudv = 1$
2. 若 u,v 统计独立，那么 $w(u,v) = w_u(u)w_v(v)$
3. 若 u,v 统计独立 $\overline{f(u)g(v)} = \overline{f(u)} \cdot \overline{g(v)}$

顺便一提，如果一个函数的自变量本身是一个连续性变量，即**随机变量函数**

定理 1.5 (概率密度函数)

设函数 $\phi(u)$ 的自变量 u 为连续型随机变量，记 u 的概率密度函数为 $w_u(u)$, 那么 ϕ 也将为一个连续型随机变量，且其概率密度函数 $w_\phi(\phi)$ 为

$$w_\phi(\phi) = \{w_u(u)|\frac{du}{d\phi}|\}_\phi \tag{1.7}$$

其中因子 $|\frac{du}{d\phi}|$ 即是换元后的雅可比系数

通过严谨的定义，我们漂亮的解决了多维无规行走问题

三维随机行走

若他在三位空间中胡乱的飞，那么概率密度函数可写为

$$w(x,y,z) = w_x(x)w_y(y)w_z(z) \tag{1.8}$$

特别的，若 $p = q = \frac{1}{2}$, 则有

$$dP(x,y,z) = w(x,y,z)dxdydz = (\frac{\beta}{\pi})^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(x^2+y^2+z^2)}dxdydz \tag{1.9}$$

式中 $\beta = \frac{1}{2N}$ 容易在球坐标下求得此积分

$$dP(\vec{r}) = w(x,y,z)dxdydz = (\frac{\beta}{\pi})^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(r^2)}dr \tag{1.10}$$

此式即是麦克斯韦位置分布率

虽然严格的定义有些繁琐，但思路异常清晰，结论非常简洁，事情仿佛如此般简单。

1.3 更一般的无规行走

不对，她敏锐的发现事情并未结束。仔细看之前的假设，在二维的情况下，我们实际上只考虑了左上，右上，左下，右下四种情况，因为我们将每次移动分解成了 x,y 方向上的移动，而且每个方向上步长恒定为 1，这显然并不随机！于是她提出了一个看似无理的问题

杂乱无章的走

他醉的真的很厉害，因而方向是随机的，步长也是随机的，但，我是说有这种可能，她仍然想知道他的位置 x 的概率分布。

令人惊奇的是，答案仍然是高斯分布！只要 N 足够大，且每步是相互独立而平权的 (即没有哪一步是独特的)。高斯分布是相当普适的，即是在如此质朴的假设下。我们将会看到，证明是稍有技巧的，但令人愉快的是，我们关心的，正如所有的高斯分布一样，**只有均值和方差**。

幸运的是，我们仍然只需要讨论一维情形，因为之前多维之讨论依然适用！而且思路仍然清晰————现在步长为随机量，我们可以从其概率密度入手，不难得出以下结论。

定理 1.6

现在每一步 $s_i, i = 1, 2 \dots N$ 为连续型随机数，由于每一步是平权的，它们拥有相同的概率密度 $w(s)$，相同的平均数 $\overline{s}$, 以及方差 $\overline{(\Delta s)^2}$，由 $x = \sum_{i=1}^{N} s_i$ 易得

1. $\overline{x} = N\overline{s}, \quad \Delta x = \sum_{i=1}^{N} \Delta s_i$
2. $\overline{(\Delta x)^2} = \sum_{k=1}^{N} \overline{(\Delta s_i)^2} + \sum_{i \neq j}^{N} \overline{(\Delta s_i)(\Delta s_i)} = N\overline{(\Delta s)^2}$

♡

其中 $\sum_{i \neq j}^{N} \overline{(\Delta s_i)(\Delta s_i)} = 0$，由 s_i, s_j 统计独立不难推出。
我们可以轻松的写出概率密度函数

普适的无规行走

每一步 $s_i, i = 1, 2 \dots N$ 为连续型随机数，拥有相同的概率密度 $w(s)$，当 N 相当大时，概率密度函数 $w(x)$ 可以写作

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \tag{1.11}$$

式中 $\mu = N\overline{s}, \quad \sigma = N\overline{(\Delta s)^2}$

但我们仍对此存疑，一是我们用的是离散求和获得的均值与方差，二是我们到目前位置还没说明为什么是高斯分布！证明是精巧的。

证明 给出概率是相当容易的，我们仅需把每一步对应的概率相乘。

$$p(x) = \int (\prod_{i=1}^{N} w(s_i) ds_i) \tag{1.12}$$

但困难之处在于 s_i 间有制约关系将积分区域限制在 $\sum_{i=1}^{N} s_i = x$。但是我们可以用 δ 函数来处理。

$$p(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - \sum_{i=1}^{N} s_i)(\prod_{i=1}^{N} w(s_i) ds_i) \tag{1.13}$$

将 δ 函数傅里叶展开，带入得

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (\prod_{i=1}^{N} w(s_i) ds_i) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(\sum_{i=1}^{N} s_i - x)} dk \tag{1.14}$$

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} Q^N(k) e^{-ikx} \tag{1.15}$$

式中 $Q(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} w(s_i) e^{iks_i} ds_i$，对其中 e^{-iks_i} 进行泰勒展开，并取到二阶项

$$Q(k) = 1ik\overline{s_i} - \frac{1}{2}k^2 s_i^2 \tag{1.16}$$

$$ln(Q^N(k)) = Nln(1 - ik\overline{s_i} - \frac{1}{2}k^2 s_i^2) = N(ik\overline{s_i} - \frac{1}{2}k^2 s_i^2 + \frac{1}{2}k^2(\overline{s_i})^2) = N(ik\overline{s} - \frac{1}{2}k^2(\Delta s)^2) \tag{1.17}$$

带回 $p(x)$ 积分化为了高斯积分

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{N(ik\overline{s} - \frac{1}{2}k^2(\Delta s)^2) - ikx} dk \tag{1.18}$$

完成积分，即可证明。

quod erat demonstrandum

事实上，这就是赫赫有名的**林德伯格中心极限定理**

1.4 无法做到准连续近似的情况

把注意力放在概率极小的事件上是毫无意义的，毕竟我们已经解决了几乎 99% 的情况，但真是这样吗？她可能会反驳说**任何小概率事件都必然发生**。抛开这句话本身，小概率的二项分布也颇负盛名，即**泊松分布**

泊松分布

对于二项分布 $p(n)=\frac{N!}{n!(N-n)!}p^nq^{N-n}$，若 $p\ll 1,n\ll N$，那么我们可以作如下近似

1. $(N-n)ln(1-p)\approx -Np$，即是 $(1-p)^{N-n}\approx e^{-Np}$
2. $\frac{N!}{(N-n)!}\approx N^n$

那么易得 $p(n)=\frac{\lambda^n}{n!}e^{-\lambda}$，即为泊松分布

容易证明（利用 e 指数的泰勒展开）泊松分布具有下述性质

1. 归一性 $\sum_{n=0}^{N}p(n)=1$
2. $\overline{n}=\lambda$
3. $\overline{(\Delta n)^2}=\lambda$