

## Совместные и условные плотности распределения

Состояние классической  $N$ -частичной системы полностью задано  $6N$ -мерным вектором  $(r^N, p^N) \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$  (точка  $6N$ -мерного фазового пространства). Функция плотности вероятности  $f(r^N, p^N)$  описывает равновесное состояние системы,  $f(r^N, p^N)dr^N dp^N$  есть вероятность найти систему в окрестности  $dr^N dp^N = d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{p}_N$  соответствующей точки фазового пространства. В каноническом ансамбле система характеризуется температурой  $T$  и функция плотности вероятности задана как

$$f(r^N, p^N) = \frac{\exp(-\beta H(r^N, p^N))}{\int dr^N \int dp^N \exp(-\beta H(r^N, p^N))}, \quad \beta = (k_B T)^{-1}, \quad (1)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $H$  – гамильтониан системы

$$H(r^N, p^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(r^N). \quad (2)$$

Функция  $f(r^N, p^N)$  является примером совместной плотности вероятности системы случайных величин. Структура гамильтониана (2) предполагает, что функция  $f$  может быть представлена в виде произведения терма, зависящего только от положения частиц, и термов, зависящих только от их моментов. Это означает, что положения частиц и их импульсы в каноническом ансамбле с плотностью вероятности, заданной (1), являются статистически независимыми. Более того, согласно (2) импульсы различных частиц также статистически независимы.

Рассмотрим две случайные величины  $x$  и  $y$ . Совместная функция плотности распределения  $P_2(x, y)$  по определению такова, что  $P_2(x, y)dxdy$  есть вероятность нахождения случайной величины  $x$  в интервале  $(x, \dots, x + dx)$  и, одновременно, случайной величины  $y$  в интервале  $(y, \dots, y + dy)$ . Описание системы в терминах частичного задания ее состояния мы будем называть *сокращенным описанием* (*reduced description*). Например, вероятность того, что случайная величина  $x$  находится в интервале  $(x, x + dx)$  независимо от значения величины  $y$  есть  $P_1^{(x)}(x) = \int P_2(x, y)dy$ ; аналогично,  $P_1^{(y)}(y) = \int P_2(x, y)dx$ ; функции  $P_1^{(x)}$ ,  $P_1^{(y)}$  задают *сокращенное описание* системы. Все эти функции удовлетворяют условиям нормировки

$$\int P_2(x, y)dxdy = \int P_1^{(x)}(x)dx = \int P_1^{(y)}(y)dy = 1 \quad (3)$$

Две случайные величины  $x$  и  $y$  называют независимыми, если произведение функций, задающих *сокращенное описание* системы, дает совместную функцию плотности распределения пары случайных величин

$$P_2(x, y) = P_1^{(x)}(x)P_1^{(y)}(y). \quad (4)$$

Зная (совместный) закон распределения системы (заданный в виде функции распределения или плотности распределения) можно найти законы распределения отдельных величин, входящих в систему. Естественно, возникает вопрос об обратной задаче: нельзя ли по законам распределения отдельных величин, входящих в систему, восстановить закон распределения системы? Оказывается, что в общем случае этого сделать нельзя: зная только распределения отдельных величин, входящих в систему, не всегда можно найти закон распределения системы. Для того, чтобы исчерпывающим образом охарактеризовать систему, недостаточно знать распределение каждой из величин, входящих в систему; нужно еще знать зависимость между величинами. Эта зависимость может быть охарактеризована с помощью так называемых *условных законов распределения*.

Плотность условного распределения  $P(x|y)$  задана таким образом, что  $P(x|y)dx$  есть вероятность того, что случайная величина  $x$  попадает в интервал  $(x, \dots, x+dx)$ , вычисленная при условии того, что случайная величина  $y$  приняла значение  $y$ . Согласно этому определению

$$P(x|y) = \frac{P_2(x, y)}{P_1^{(y)}(y)}; \quad P(y|x) = \frac{P_2(x, y)}{P_1^{(x)}(x)}; \quad (5)$$

$$P(x|y)dx \cdot P_1^{(y)}(y)dy = P(y|x)dy \cdot P_1^{(x)}(x)dx = P(x, y)dxdy. \quad (6)$$

## Корреляция случайных величин

В случае когда соотношение (4) не является справедливым, случайные величины  $x, y$  называют зависимыми. Вероятность того, что случайная величина  $x$  принимает некоторое значение  $x$  зависит от того, какое значение при этом принимает случайная величина  $y$ . Когда случайные величины  $x, y$  являются независимыми, из уравнений (4), (5) следует, что условная плотность вероятности  $P(x|y)$  перестает зависеть от  $y$  и  $P(x|y) = P_1^{(x)}(x)$ .

Моменты распределения  $P_2(x, y)$  определены интегралами

$$\begin{aligned} \langle x^k \rangle &= \int x^k P_2(x, y) dxdy = \int x^k P_1^{(x)}(x) dx \\ \langle y^k \rangle &= \int y^k P_2(x, y) dxdy = \int y^k P_1^{(y)}(y) dy \\ \langle x^k y^l \rangle &= \int x^k y^l P_2(x, y) dxdy. \end{aligned} \quad (7)$$

Если случайные величины  $x, y$  являются независимыми, то

$$\langle x^k y^l \rangle = \int x^k y^l P_2(x, y) dxdy = \int P_1^{(x)}(x) dx \int y^l P_1^{(y)}(y) dy = \langle x^k \rangle \langle y^l \rangle.$$

Разность

$$\langle x^k y^l \rangle - \langle x^k \rangle \langle y^l \rangle \quad (8)$$

определяет корреляцию (взаимосвязь) случайных величин  $x$  и  $y$ . Если  $x$  и  $y$  являются случайными функциями переменной  $z$ , то  $C_{xy}(z_1, z_2) = \langle x(z_1)y(z_2) \rangle - \langle x(z_1) \rangle \langle y(z_2) \rangle$  называют *корреляционной функцией* этих переменных. При описании физических и химических системы особенно важны два класса корреляционных функций.

1. Пространственные корреляционные функции. Рассмотрим плотность молекул жидкости как функцию пространственного положения,  $\rho(\mathbf{r})$ . Будем считать количество молекул  $n(\mathbf{r})$  в некотором (заранее определенном) объеме  $\Delta V$  в окрестности точки  $\mathbf{r}$ , тогда

$$\rho^{\Delta V}(\mathbf{r}) = \frac{n(\mathbf{r})}{\Delta V} \quad (9)$$

есть случайная переменная, и, будучи рассмотрена как функция радиус-вектора  $\mathbf{r}$ , является случайной пространственной функцией (в каждой точке пространства, заданной радиус-вектором  $\mathbf{r}$  мы имеем случайную величину  $\rho^{\Delta V}$ ). Следует отметить, что определенная таким образом случайная величина зависит от объема  $\Delta V$  (*coarse graining*), однако в продолжении текста опустим индекс  $\Delta V$ , подчеркивающий этот факт.

В гомогенной равновесной системе среднее по ансамблю значение плотности  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho$  не зависит от  $\mathbf{r}$ , и разность  $\delta\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}) - \rho$  задает случайную функцию пространственного положения, которая задает локальные флуктуации от средней плотности. Очевидно,  $\langle \delta\rho(\mathbf{r}) \rangle = 0$ , величина флуктуаций плотности определяется дисперсией  $\langle \delta\rho^2 \rangle = \langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2$ . Пространственная функция корреляции плотности определяет корреляцию случайных величин  $\delta\rho(\mathbf{r}')$  и  $\delta\rho(\mathbf{r}'')$ , то есть,  $C(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \langle \delta\rho(\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}'') \rangle$ . В гомогенной системе корреляционная функция зависит только от расстояния между положением центров функций  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}''$

$$C(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = C(\mathbf{r}) = \langle \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(0) \rangle = \langle \delta\rho(0)\delta\rho(\mathbf{r}) \rangle; \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}'', \quad (10)$$

а в изотропной системе – только от модуля вектора  $r = |\mathbf{r}|$ .

$$\begin{aligned} \langle \delta\rho(\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}'') \rangle &= \langle (\rho(\mathbf{r}') - \rho)(\rho(\mathbf{r}'') - \rho) \rangle = \langle \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'') \rangle - \rho\langle \rho(\mathbf{r}') \rangle - \rho\langle \rho(\mathbf{r}'') \rangle + \rho^2 = \\ &= \langle \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'') \rangle - 2\rho^2 + \rho^2 = \langle \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'') \rangle - \rho^2 \end{aligned} \quad (11)$$

2. Временные корреляционные функции. Функция  $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$  при фиксированном радиус-векторе  $\mathbf{r}$  как функция времени  $t$  является примером стохастического процесса. Величины  $\rho(\mathbf{r}, t_1)$  и  $\delta\rho(\mathbf{r}, t_1) = \rho(\mathbf{r}, t_1) - \rho$  являются случайными в том смысле, что повторяющиеся измерения, выполненные на идентичных системы дают разные значения в окрестности среднего  $\rho$ . Рассмотрим временную корреляционную функцию случайных величин  $x = \delta\rho(\mathbf{r}, t')$  и  $y = \delta\rho(\mathbf{r}, t'')$ .

$$C(\mathbf{r}, t', t'') = \langle \delta\rho(\mathbf{r}, t')\delta\rho(\mathbf{r}, t'') \rangle = \langle \rho(\mathbf{r}, t')\rho(\mathbf{r}, t'') \rangle - \rho^2 \quad (12)$$

В стационарной равновесной системе корреляционная функция зависит только от разности времен  $t = t' - t''$

$$C(\mathbf{r}, t', t'') = C(\mathbf{r}, t). \quad (13)$$

## Диффузия

Для демонстрации введенных выше концепций рассмотрим широко известный процесс диффузии. Рассмотрим систему диффундирующих частиц, обозначим через  $P(\mathbf{r}, t)$  плотность вероятности нахождения частицы в точке пространства  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ , то есть, величина  $P(\mathbf{r}, t)d^3r$  есть вероятность найти частицу в окрестности  $d^3r$  точки  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ . Плотность вероятности  $P(\mathbf{r}, t)$  отличается от концентрации  $c(\mathbf{r}, t)$  на нормировочную постоянную

$$c(\mathbf{r}, t) = NP(\mathbf{r}, t), \quad (14)$$

где  $N$  это общее количество частиц. Из экспериментальных данных известен закон эволюции  $c(\mathbf{r}, t)$  во времени, называемый уравнением диффузии. В одномерном случае

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) \quad (15)$$

Это уравнение эволюции в *сокращенном описании* системы задает качественно иную динамику, чем фундаментальное описание классической системы (система связанных уравнений Ньютона для всех частиц). На микроскопическом уровне движение частицы определяется столкновениями с многими другими частицами; уравнение (15) описывает гипотетическую частицу, подверженную усредненному влиянию частиц вокруг. Таким образом, уравнение (15) верно на временных масштабах, много больших времен между столкновениями, и на масштабах длины, много больших среднего свободного пробега.

Рассмотрим моменты плотности вероятности  $P(x, t)$ . Т.к. плотность вероятности является функцией времени, то и моменты также будут функциями времени

$$\langle x \rangle_t = \int_{-\infty}^{+\infty} x P(x, t) dx. \quad (16)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} &= \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} dx = D \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} dx = D \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( x \frac{\partial P}{\partial x} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} \right] dx = \\ &= D \left( x \frac{\partial P}{\partial x}(x, t) \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - DP(x, t) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь мы использовали убывание  $P$  при  $x \rightarrow \pm\infty$  быстрее, чем  $x^{-2}$ . Утверждается, что основывается на том, что в трехмерном случае  $P(\mathbf{r})$  обязана убывать быстрее, чем  $r^{-2}$  при  $r \rightarrow \infty$ , чтобы принадлежать классу интегрируемых с квадратом функций. А рассмотренный одномерный случай, видимо, следует рассматривать не совсем как самостоятельную задачу, и это свойство убывания в трехмерном случае перенести на одномерный случай. Кроме того, т.к.  $\langle x \rangle(0) = 0$  (?), то  $\langle x \rangle(t) = 0$  для любого  $t$ .

Рассмотрим второй момент

$$\langle x^2 \rangle_t = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x, t) dx \quad (18)$$

и его временную эволюцию

$$\frac{\partial \langle x^2 \rangle}{\partial t} = D \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} dx = D \left[ x^2 \frac{\partial P}{\partial x} \right] \Big|_{-\infty}^{+\infty} - D \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial P}{\partial x} dx = -2D [xP] \Big|_{-\infty}^{+\infty} + 2D \int_{-\infty}^{+\infty} P dx = 2D \quad (19)$$

Опять же, т.к.  $\langle x^2 \rangle_0 = 0$  (?), получаем следующую линейную связь второго момента со временем

$$\langle x^2 \rangle_t = 2Dt. \quad (20)$$

В случае диффузии в трехмерной изотропной системе движения вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  независимы (уравнение  $\partial P(\mathbf{r}, t)/\partial t = D (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) P(\mathbf{r}, t)$  факторизуется). поэтому

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle_t = \langle x^2 \rangle_t + \langle y^2 \rangle_t + \langle z^2 \rangle_t = 6Dt. \quad (21)$$

Решение уравнения диффузии верно на больших временах из-за приближенного вида самого уравнения. Коэффициент диффузии может быть посчитан по следующей формуле (?)

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle. \quad (22)$$

## Список литературы

1. A. Nitzan. Chemical Dynamics in Condensed Phases. Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems. *Oxford Graduate Texts*, 2010.
2. Е. С. Вентцель. Теория вероятностей. *Наука*, 1969.