

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 ΔV 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 ΔV (*coarse graining*), однако в продолжении текста опустим индекс ΔV , 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 $r = |\mathbf{r}|$.

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

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.