

非平衡统计物理

作业 一

1. 对 n 个随机变量，定义 $n \times n$ 的协方差(covariance)矩阵的矩阵元为：

$$C_{ij} \equiv \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle = \langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle$$

证明： $C_{ij}^2 \leq \sigma_i^2 \sigma_j^2$ ，其中 σ_i^2 为随机变量 X_i 的方差。

2. 随机变量 X 的 m 阶矩被定义为： $\mu_m \equiv \langle X^m \rangle$ ，

对于均值皆为0的多变量高斯分布（即每个变量都服从高斯分布的联合概率分布），显然其奇数阶矩为0，

证明：其偶数阶矩可以由所有的二阶关联函数表达出来：

$$\langle X_i X_j X_k X_l \dots \rangle = \sum \langle X_p X_q \rangle \langle X_u X_v \rangle \dots$$

其中 $p, q, u, v, \dots$ 两两出现，在同一项中不重复。求和是遍历所有组合。

3. 证明：二项分布在事件次数 $N \rightarrow +\infty$ 的情况下表现为高斯分布。

4. 从微正则系综出发，推导出正则系综（即证明其服从Boltzmann分布）。

5. 证明：定容热容 $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{k_B T^2} \langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle$ 。

6. Lennard-Jones势是一种常用来表现分子间相互作用的势场形式，其表达式是

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

证明：可以由L-J势推导出其物态方程即范德瓦斯方程

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = N k_B T.$$