- 对"系综平均"的说明

— "标准"解释:

对于可观测量 $O(p,q)$. 测量结果:

$$\langle O\rangle = \frac{1}{T}\int_t^{t+T} dt\, O(p(t),q(t))$$

且一般有 $T \gg \tau$. τ: 微观运动的特征时间.

因此, 令 $T\to\infty$.

$$\langle O\rangle = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_t^{t+T} dt\, O(p(t),q(t))$$

假设: 在 $T\to\infty$ 时, 体系会到达等能量曲面的每一个点.

在某处花费的时间 正比于 概率大小.

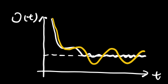
因此有

$$\langle O\rangle = \langle O\rangle_{ens} = \int d\Gamma\cdot O(p,q)\,\rho_{ME}(p,q).$$

各态历经假设 Ergodic Hypothesis

— 问题, 局限性

- 只对单体/少体体系得到证明
- 时间尺度 $T\sim O(e^N)$ 远远超出测量可能! 因此在实际中和物理体系不相关.
- 时间平均



各态历经 ≠ 涨落可忽略. 可能存在周期性振荡! 这时平均不变.

希望: $O(t\to\infty)$, 而非 $\langle O\rangle_t$!

- "各态历经" 的层级

"Mixing" ⊂ "Ergodicity"

"相互混合" "揉到一起"

"baker's map": Mixing (面包师)

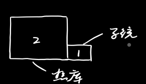
- 热平衡对应系统的"典型"状态.

达到热平衡的过程: "非典型" → "典型". (e^N 增长的概率)

问题: 数学上不严格.

- 正则系综

宏观状态: (T,V,N) ⇒ 允许能量交换.



总能量固定 ⇒ 微正则系综

$E_T = E_1 + E_2$ fixed.

考虑: 系统1处于能量为 E_n 的特定量子态 $|n\rangle$ 的概率.

1+2 的总状态数:

固定微观态 $|n\rangle$

$$\Omega(E_T) = \sum_n \Omega_1(E_n)\,\Omega_2(E_T-E_n)$$

$$= \sum_n 1\cdot\Omega_2(E_T-E_n)$$

对于热库系统, 有 $E_n \ll E_T$. 对其展开:

$$\ln\Omega_2(E_T-E_n) \simeq \ln\Omega_2(E_T) + \frac{\partial\ln\Omega_2}{\partial E}\cdot(-E_n)$$

$$\frac{1}{k_BT} =: \beta.$$

$$\Omega(E_T) = \sum_n \Omega_2(E_T)\,e^{-\beta E_n}$$

$$= \Omega_2(E_T)\cdot\sum_n e^{-\beta E_n}.$$

根据(微正则系综的)等概率原理:

$$P(E_n) = \frac{\Omega_2(E_T)\cdot e^{-\beta E_n}}{\Omega_2(E_T)\cdot\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} =: \frac{1}{Z}e^{-\beta E_n}.$$

定义 $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ 配分函数 partition function

现在不固定量子态 $|n\rangle$, 考虑能量 $E=E_n$ 的概率.

$$P(E) = \frac{\Omega(E)\, e^{-\beta E}}{Z}. \qquad \Omega(E):\ \text{能量为}E\text{的微观状态数.}$$

$$\sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_E e^{-\beta E} \underbrace{\sum_n \delta_{E_n, E}}_{\Omega(E)}$$

$E+\delta E$, E → N很大: $\Omega(E) \sim E^N$, 极其稠密!

配分函数的物理意义

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} = \sum_E e^{\frac{S(E)}{k_B}} e^{-\beta E}$$

$$= \sum_E e^{-\beta(E - TS(E))} = \sum_E e^{-\beta F}.$$

$$\simeq e^{-\beta F^*(E^*)}.$$

E^*: 令自由能 F 取极小值 F^*. (Δ)

— 有限温体系中, 自由能极小! 前面的 $\Omega(E)$ (熵S) 与后面的 $e^{-\beta E}$ 是"竞争"的关系! 其结果为: $Z = e^{-\beta F^*}$.
而不是简单的 $e^{-\beta E}\cdot g$! (与E无关)

— $F \simeq -\frac{1}{\beta}\ln Z$.

• 正则系综中的热力学量

$$\langle E\rangle = \sum_n E_n p(E_n) = \frac{1}{Z}\cdot\sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$

$$= \frac{1}{Z}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\sum_n e^{-\beta E_n} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z.$$

$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$. (注意这里的 E, $\langle E\rangle$ 与 E^*, 某种程度上是 sloppy language.. 但其实在热力学极限下是一样的)

$F = E - TS$, $\quad dF = -SdT - pdV + \mu dN$.

$$F = E + T\frac{\partial F}{\partial T}. \Rightarrow E = F - \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial(\frac{F}{T})}{\partial(\frac{1}{T})} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial\beta}.$$

又: $\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \Rightarrow F = -\frac{1}{\beta}\ln Z$. 和"猜"的结果相同!

$$\begin{cases} \text{ME}:\ \Omega \longleftrightarrow S \\ \text{CE}:\ Z \longleftrightarrow F. \end{cases} \quad (\Delta)$$

其余物理量:

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V}. \qquad \mu = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial N}.$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial(k_B T\ln Z)}{\partial T} = k_B\left(\ln Z + T\frac{\partial}{\partial T}\ln Z\right)$$

$$S = k_B\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right).$$

熵的另一种表达形式:

$$p(E_n) = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_n}$$

$$\ln p(E_n) = -\beta E_n - \ln Z.$$

$$\sum p(E_n)\cdot\ln p(E_n) = -\beta\underbrace{\sum_n E_n p(E_n)}_{\langle E\rangle} - \underbrace{\sum_n p(E_n)}_{1}\ln Z.$$

$$= -\beta E + \beta F = -\frac{S}{k_B}.$$

$\Rightarrow S = -k_B\sum_n p(E_n)\cdot\ln p(E_n)$. 信息熵.

信息: 对于任何概率分布 $p(x)$, 定义 $I = -\sum_x p(x)\cdot\ln p(x)$. 香农熵.

— $p(x) = \delta_{x,x_0}$: 只可能出现在 $x=x_0$ 处 $\Rightarrow I = -1\cdot\ln 1 = 0$. "不确定度"最小.

— $p(x) = \frac{1}{\Delta x}$: 均匀分布, I最大, 最为"混乱".