

统计物理的数学模型及系综理论

Ziyang ZHU

School of Mathematical Sciences, Capital Normal University

<https://ziyangzhu.github.io/home/>

December 25, 2023

Ludwig Boltzmann, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study statistical mechanics.

——Dr. David Louis Goodstein (1939-)

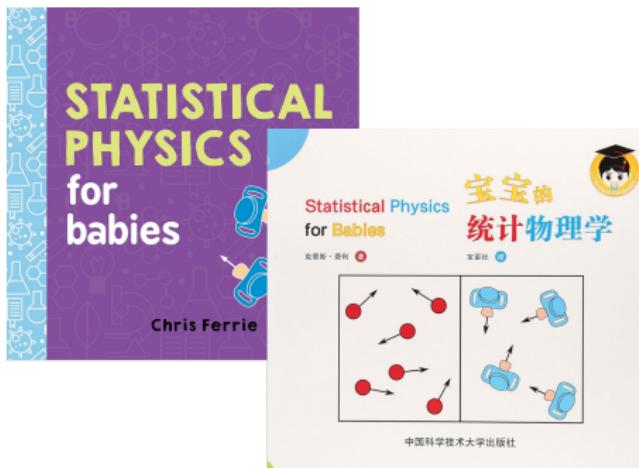


图: Dr. Chris Ferrie 的著作《宝宝的统计物理学》, 中国科大出版

目录

- 待完善的理论——Boltzmann 统计
- 热力学定律及其基本假设
- 正则系综与理想气体的状态方程

1、待完善的理论——Boltzmann 统计

Remark - Warning:

本节的主要目标是介绍经典的 Boltzmann 统计. 之后我们会发现这其实是一个很糟糕的数学模型. 正因如此, 本节不使用任何严肃的数学论证, 只需快速地得到最终现象.



图: Dr. Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906)

考虑固定粒子个数 N 以及总能量 E 的全同粒子作成的系统, 假设每个粒子的能级为 $\{\epsilon_i : i \geq 1\}$. 简单起见, 不考虑简并态和 Pauli 不相容原理. 所谓 Boltzmann 分布是方程组

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N; \quad \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i n_i = E \quad (*)$$

的解集 $\{\mathbf{n} = (n_i \in \mathbb{Z}_{\geq 0})\}$ 中, 使微观状态数

$$\Omega(\mathbf{n}) := \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

达到最大的那个解, 记作 \mathbf{n}_B .

考虑固定粒子个数 N 以及总能量 E 的全同粒子作成的系统, 假设每个粒子的能级为 $\{\epsilon_i : i \geq 1\}$. 简单起见, 不考虑简并态和 Pauli 不相容原理. 所谓 Boltzmann 分布是方程组

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N; \quad \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i n_i = E \quad (*)$$

的解集 $\{n = (n_i \in \mathbb{Z}_{\geq 0})\}$ 中, 使微观状态数

$$\Omega(n) := \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

达到最大的那个解, 记作 n_B .

这里 $\Omega(n)$ 其实是在描述解的对称性, 因为在统计时需要区分这些“全同粒子”. 这来自于统计物理的基本假设——等概率原理. 我们将在后面重新讨论这个假设的合理性.

物理学家求解 n_B 的方式

物理学家求解 n_B 的方式

研究 $\Omega(\mathbf{n})$ 的极值等效于研究 $\log \Omega(\mathbf{n})$ 的极值. 利用 Stirling 公式

$$\log N! \sim N \log N - N,$$

当 N 充分大时 (实际问题中 N 会非常大, 例如 1 mol 单原子气体含有 6.02×10^{23} 个粒子), 将 $\mathbf{n} = (n_i)$ 看成变量对 $\log \Omega$ 求全微分得

$$\begin{aligned} d \log \Omega(\mathbf{n}) &= d \left(\log N! - \sum_i \log n_i! \right) \\ &\sim d \left(- \sum_i n_i \log n_i \right) \\ &= - \sum_i \log n_i dn_i. \quad \left(\text{粒子数守恒: } dN = \sum_i dn_i = 0 \right) \end{aligned}$$

$$d \log \Omega(\mathbf{n}) \approx - \sum_i \log n_i dn_i$$

$$d \log \Omega(\mathbf{n}) \approx - \sum_i \log n_i dn_i$$

Remark:

守恒量:

- 粒子数守恒: $dN = \sum_i dn_i = 0$.
- 能量守恒: $dE = \sum_i \epsilon_i dn_i = 0$.

$$d \log \Omega(n) \approx - \sum_i \log n_i dn_i$$

Remark:

守恒量:

- 粒子数守恒: $dN = \sum_i dn_i = 0$.
- 能量守恒: $dE = \sum_i \epsilon_i dn_i = 0$.

在这两个限制条件下求解全微分方程 $d \log \Omega(n) = 0$ 可以使用 Lagrange 乘子法, 即等式

$$\sum_i \log n_i dn_i + \alpha \sum_i dn_i + \beta \sum_i \epsilon_i dn_i = \sum_i (\log n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) dn_i = 0$$

对任意 $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$ 恒成立, 因此 $n_B = (e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)})$ 成为备选结果.

$$\mathfrak{n}_B = \left(e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \right)$$

$$n_B = \left(e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \right)$$

程序上将此 n_B 代入方程组 (*) 可以解出 α 和 β , 但实际上当 N 很大时我们基本得不到精确解. 若引入 **Boltzmann** 配分函数

$$Z(\beta) := \sum_i e^{-\beta \epsilon_i},$$

则不难计算:

$$\mathfrak{n}_B = \left(e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \right)$$

程序上将此 \mathfrak{n}_B 代入方程组 (*) 可以解出 α 和 β , 但实际上当 N 很大时我们基本得不到精确解. 若引入 **Boltzmann** 配分函数

$$Z(\beta) := \sum_i e^{-\beta \epsilon_i},$$

则不难计算:

Facts:

- $\alpha = \log \frac{Z}{N}; \quad \frac{dZ}{d\beta} = -Ee^\alpha.$
- 当 $N \rightarrow \infty$ 时有近似 $\log \Omega(\mathfrak{n}_B) \sim N \log Z + \beta E.$

若记

$$S := k_B \log \Omega(n_B)$$

(依赖 E, N), 则可近似认为

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E}.$$

这里 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ 为 Boltzmann 常数, 单位是 Joule/Kelvins. 在下一节中我们将解释 $k_B \cdot \beta$ 的物理意义——热力学温度的倒数.

若记

$$S := k_B \log \Omega(n_B)$$

(依赖 E, N), 则可近似认为

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E}.$$

这里 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ 为 Boltzmann 常数, 单位是 Joule/Kelvins. 在下一节中我们将解释 $k_B \cdot \beta$ 的物理意义——热力学温度的倒数.

当然还需要通过求二阶导判断所求得的 n_B 确实是极大值, 即

$$d^2 \log \Omega(n) = - \sum_i \frac{dn_i^2}{n_i} < 0.$$

Definition:

Definition:

我们称求得的

$$n_B = \left(e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \right)$$

为 **Boltzmann 分布**, 即系统在 (*) 的条件下以

“能级 ϵ_i 上有 $e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)}$ 个粒子”

这个状态出现的概率最高.

Definition:

我们称求得的

$$n_B = \left(e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \right)$$

为 **Boltzmann** 分布, 即系统在 (*) 的条件下以

“能级 ϵ_i 上有 $e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)}$ 个粒子”

这个状态出现的概率最高. 我们还称

$$S = k_B \log \Omega(n_B)$$

为 **Boltzmann** 熵 (entropy).

Definition:

我们称求得的

$$n_B = \left(e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \right)$$

为 **Boltzmann** 分布, 即系统在 (*) 的条件下以

“能级 ϵ_i 上有 $e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)}$ 个粒子”

这个状态出现的概率最高. 我们还称

$$S = k_B \log \Omega(n_B)$$

为 **Boltzmann** 熵 (entropy).

Boltzmann 分布是一种变形的正态分布.

$S = k_B \log \Omega(\mathfrak{n}_B)$?

$$S = k_B \log \Omega(\mathfrak{n}_B) ?$$

Warning!

由于接下来将要讨论的原因, 实际上我们会近似地用

$$S := k_B(N \log Z + \beta E)$$

替代 Boltzmann 熵的定义来进行计算. 因此这个近似所需的各种要求导致了 Boltzmann 统计理论的局限性.

$S = k_B \log \Omega(n_B)$?

Warning!

由于接下来将要讨论的原因，实际上我们会近似地用

$$S := k_B(N \log Z + \beta E)$$

替代 Boltzmann 熵的定义来进行计算。因此这个近似所需的各种要求导致了 Boltzmann 统计理论的局限性。

Warning!!

其实真正的 Boltzmann 熵指所有可能的微观状态数的求和的对数

$$S = k_B \log \sum_n \Omega(n),$$

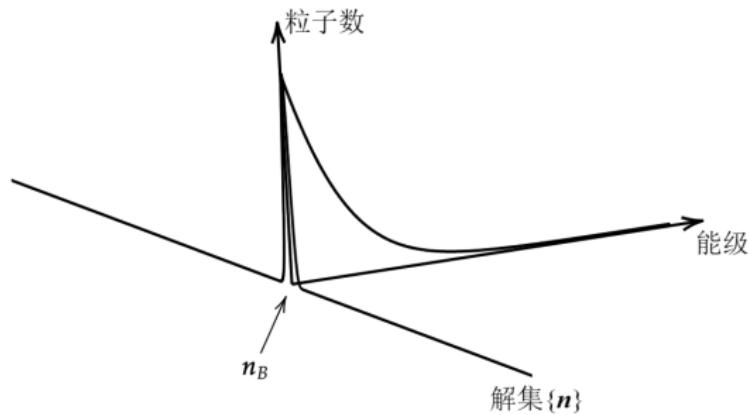
而非 $k_B \log \Omega(n_B)$ ，因为熵应该是系统一切混乱程度的度量。

$$S = k_B \log \Omega(\mathbf{n}_B) ?$$

当 N 很大时, 极值 $\Omega(\mathbf{n}_B)$ 占据了总微观状态数 $\sum_{\mathbf{n}} \Omega(\mathbf{n})$ 中极高的比例, 以至于其它分布 $\{\mathbf{n} : \mathbf{n} \neq \mathbf{n}_B\}$ 可以忽略不计. 换句话说, 当 $N \rightarrow \infty$ 时分布 \mathbf{n} 出现的概率

$$\frac{\Omega(\mathbf{n})}{\sum_{\mathbf{m}} \Omega(\mathbf{m})}$$

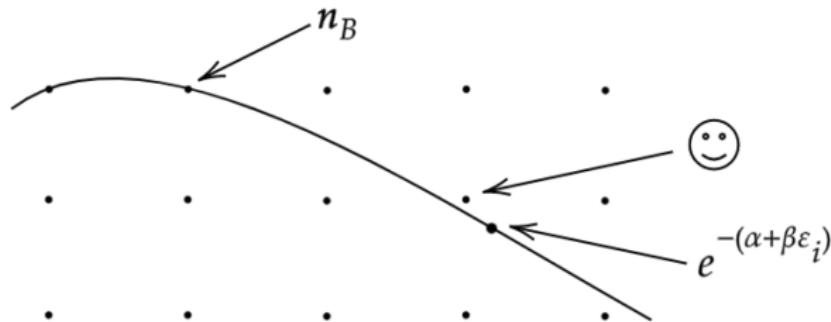
表现为集中在 \mathbf{n}_B 的 Dirac 测度 $\delta_{\mathbf{n}_B}$.



正义审判——Boltzmann 统计的先天性缺陷

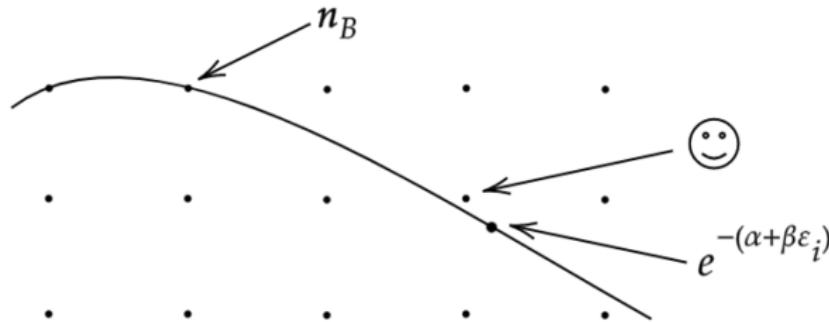
正义审判——Boltzmann 统计的先天性缺陷

这里存在一个很严肃的问题：粒子不能掰开。之前我们求出的 n_B 只是一个实数解，不一定是整数解，甚至 (*) 都不一定有整数解！而且即使 (*) 有整数解，这个解也可能不符合我们对实际问题的期待。



正义审判——Boltzmann 统计的先天性缺陷

这里存在一个很严肃的问题：粒子不能掰开。之前我们求出的 n_B 只是一个实数解，不一定是整数解，甚至 (*) 都不一定有整数解！而且即使 (*) 有整数解，这个解也可能不符合我们对实际问题的期待。



无所谓，系综会出手！

当然也有很多种理由可以堵嘴，譬如都已经用 Stirling 近似了，不差这一点半点...



图: Opera Epicelse: La Cour Suprême de Fontaine

与其它学科交叉的哲学

与其它学科交叉的哲学

- 数学中动力系统的不变量. 由 Kolmogorov 和 Sinai 于 1959 年引入,
例如在拓扑动力系统中可以定义紧致空间 X 上迭代 T 的拓扑熵

$$h(T) := \sup_{\mathcal{A} \text{ 是 } X \text{ 的开覆盖}} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \left(\inf_{\mathcal{S} \text{ 是 } \bigvee_{i=0}^{n-1} T^{-i}(\mathcal{A}) \text{ 的有限子覆盖}} \{\#\mathcal{S}\} \right).$$

与其它学科交叉的哲学

- 数学中动力系统的不变量. 由 Kolmogorov 和 Sinai 于 1959 年引入, 例如在拓扑动力系统中可以定义紧致空间 X 上迭代 T 的拓扑熵

$$h(T) := \sup_{\mathcal{A} \text{ 是 } X \text{ 的开覆盖}} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \left(\inf_{\mathcal{S} \text{ 是 } \bigvee_{i=0}^{n-1} T^{-i}(\mathcal{A}) \text{ 的有限子覆盖}} \{\#\mathcal{S}\} \right).$$

- Boltzmann 统计专注大样本的统计, 统计对象不一定是微观粒子. 在经济学中一些基于 Boltzmann 统计的模型往往会得到惊人的结论. 例如, 我们可以断言: 固定资本下的自由公平竞争必然会出现垄断!

与其它学科交叉的哲学

- 数学中动力系统的不变量. 由 Kolmogorov 和 Sinai 于 1959 年引入, 例如在拓扑动力系统中可以定义紧致空间 X 上迭代 T 的拓扑熵

$$h(T) := \sup_{\mathcal{A} \text{ 是 } X \text{ 的开覆盖}} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \left(\inf_{\mathcal{S} \text{ 是 } \bigvee_{i=0}^{n-1} T^{-i}(\mathcal{A}) \text{ 的有限子覆盖}} \{\#\mathcal{S}\} \right).$$

- Boltzmann 统计专注大样本的统计, 统计对象不一定是微观粒子. 在经济学中一些基于 Boltzmann 统计的模型往往会得到惊人的结论. 例如, 我们可以断言: 固定资本下的自由公平竞争必然会出现垄断!
- 量子版本的统计力学: Bose-Einstein 统计, Fermi-Dirac 统计.

与其它学科交叉的哲学

- 数学中动力系统的不变量. 由 Kolmogorov 和 Sinai 于 1959 年引入, 例如在拓扑动力系统中可以定义紧致空间 X 上迭代 T 的拓扑熵

$$h(T) := \sup_{\mathcal{A} \text{ 是 } X \text{ 的开覆盖}} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \left(\inf_{\mathcal{S} \text{ 是 } \bigvee_{i=0}^{n-1} T^{-i}(\mathcal{A}) \text{ 的有限子覆盖}} \{\#\mathcal{S}\} \right).$$

- Boltzmann 统计专注大样本的统计, 统计对象不一定是微观粒子. 在经济学中一些基于 Boltzmann 统计的模型往往会得到惊人的结论. 例如, 我们可以断言: 固定资本下的自由公平竞争必然会出现垄断!
- 量子版本的统计力学: Bose-Einstein 统计, Fermi-Dirac 统计.
- 涉及较多复杂系统的自然科学领域: 宇宙学, 信息论, 生态学等等.

与其它学科交叉的哲学

- 数学中动力系统的不变量. 由 Kolmogorov 和 Sinai 于 1959 年引入, 例如在拓扑动力系统中可以定义紧致空间 X 上迭代 T 的拓扑熵

$$h(T) := \sup_{\mathcal{A} \text{ 是 } X \text{ 的开覆盖}} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \left(\inf_{\mathcal{S} \text{ 是 } \bigvee_{i=0}^{n-1} T^{-i}(\mathcal{A}) \text{ 的有限子覆盖}} \{\#\mathcal{S}\} \right).$$

- Boltzmann 统计专注大样本的统计, 统计对象不一定是微观粒子. 在经济学中一些基于 Boltzmann 统计的模型往往会得到惊人的结论. 例如, 我们可以断言: 固定资本下的自由公平竞争必然会出现垄断!
- 量子版本的统计力学: Bose-Einstein 统计, Fermi-Dirac 统计.
- 涉及较多复杂系统的自然科学领域: 宇宙学, 信息论, 生态学等等.
- 人文领域: 电影 (如《Tenet》), 游戏 (如《Quantum Break》), 小说 (如《The Last Question》) 等题材.



图：游戏《Quantum Break》剧照

2、热力学定律及其基本假设

本节介绍各种热力学定律，并定义一些热力学函数和热力学不变量。这些假设实际上与统计物理无关。



图: Dr. Henry Louis Le Châtelier (1850-1936)

热力学第零定律

Axiom 0:

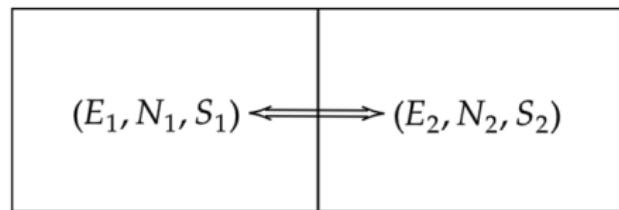
若两个热力学系统均与第三个系统处于热平衡状态, 此两个系统也必互
相处于热平衡. 该定律更随便的说法是可以制造温度计.

热力学第零定律

Axiom 0:

若两个热力学系统均与第三个系统处于热平衡状态, 此两个系统也必互
相处于热平衡. 该定律更随便的说法是可以制造温度计.

考虑第一节中的系统. 假设有两个系统 (E_1, N_1, S_1) 和 (E_2, N_2, S_2) , 这两
个系统进行热交换并处于平衡态之后, 总能量 $E_1 + E_2 = E$ 为定值, 总熵
 $S = S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$ 处于极大值 (最混乱的状态).



热力学第零定律

因此

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0.$$

注意到 $dE_1 + dE_2 = 0$, 故 $\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \text{Constant}$. 根据热力学第零定律, 我们定义这个常数为“温度⁻¹”, 即前文的 β (相差一个 Boltzmann 常数).



图: 利用热力学第零定律测体温体现了科学防控 COVID-19

热力学第一定律

Axiom 1:

孤立系统的能量永远守恒. 具体来讲, 系统内能的变化等于其吸收的热量减去系统对外界所作的功.

热力学第一定律

Axiom 1:

孤立系统的能量永远守恒. 具体来讲, 系统内能的变化等于其吸收的热量减去系统对外界所作的功.

我们以化学反应的平衡移动为例引入一些常用的热力学函数, 它们主要刻画热力学第一定律所涉及的功和热 (化学家还会关心化学能). 它们将被直接类比到统计物理中.

Example:

- 恒温恒压下, 反应 $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$ 熵减且放热 (焓减).
但总的来讲系统对外界做功, 因而反应进行难度小. (功贼)
- 恒温恒压下, 反应 $2H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$ 熵增且吸热 (焓增).
但总的来讲外界对系统做功, 因而反应进行难度大. (躺平)

热力学函数: Helmholtz 自由能

仅凭热力学第一定律无法说明化学反应会向哪个方向进行, 这必须结合化学能. 平衡焓 (enthalpy) 和熵 (entropy) 的热力学量即各种自由能. 也就是说, 自由能可以用来判断化学反应进行的方向或难易程度, 以及系统对外界做功的潜力. 此处我们给出 Helmholtz 自由能的定义 (它与化学反应本身无关, 事实上前面化学反应的例子应该使用 Gibbs 自由能):

热力学函数: Helmholtz 自由能

仅凭热力学第一定律无法说明化学反应会向哪个方向进行, 这必须结合化学能. 平衡焓 (enthalpy) 和熵 (entropy) 的热力学量即各种自由能. 也就是说, 自由能可以用来判断化学反应进行的方向或难易程度, 以及系统对外界做功的潜力. 此处我们给出 Helmholtz 自由能的定义 (它与化学反应本身无关, 事实上前面化学反应的例子应该使用 Gibbs 自由能):

Definition:

系统经历恒温恒体积的热力学过程时, 定义 **Helmholtz 自由能** 为

$$A := U - TS,$$

其中 S 为熵, T 为温度, U 为内能 (总能量 E 在所有微观状态的平均值).

Helmholtz 自由能的变化量等于一个系统在等温条件下能做的最大的功.

热力学函数: 压力 (压强)

依靠 Helmholtz 自由能可以定义一些其它的热力学函数:

Definition:

系统经历恒温恒体积的热力学过程时, 定义压力 (压强) 为

$$P = -\frac{\partial A}{\partial V}$$

这个定义是那么的自然: 自由能的变化量等于一个系统在等温条件下能做的最大的功!

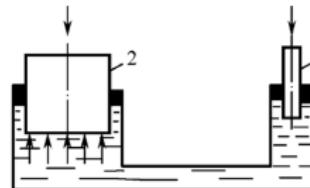


图: 液压机的工作原理

热力学函数: 内能的定义与 Legendre 变换

之前我们说: 内能 U 定义为总能量 E 关于所有微观状态的平均值. 事实上, 基于第一节中的系统, 利用 Legendre 对偶还可以将它定义为

$$U(\beta) := -\frac{d \log Z(\beta)}{d\beta} = \sum_i \epsilon_i \cdot \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \epsilon_j}}.$$

此处我们采用 $\beta = (k_B \cdot T)^{-1}$. 这真的是个平均值 (期望)!

热力学函数: 内能的定义与 Legendre 变换

之前我们说: 内能 U 定义为总能量 E 关于所有微观状态的平均值. 事实上, 基于第一节中的系统, 利用 Legendre 对偶还可以将它定义为

$$U(\beta) := -\frac{d \log Z(\beta)}{d\beta} = \sum_i \epsilon_i \cdot \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \epsilon_j}}.$$

此处我们采用 $\beta = (k_B \cdot T)^{-1}$. 这真的是个平均值 (期望)!

Remark:

回顾 Legendre 对偶:

广延量 (与总量成比例, 例如能量) \rightleftharpoons 强度量 (与总量无关, 例如温度).

数学上,

$Tangent : (x, \text{凸 (凹) 函数 } f(x)) \rightleftharpoons (\text{斜率 } k, \text{切线的截距 } \Phi(k)) : Envelope.$

热力学函数: 内能的定义与 Legendre 变换

Examples:

热力学函数: 内能的定义与 Legendre 变换

Examples:

- 经典力学中, Lagrange 力学和 Hamilton 力学互为 Legendre 对偶:

$(\text{配置空间}(\mathcal{T}an), \text{广义速度} v) \rightleftharpoons (\text{相空间}(\mathcal{C}ot), \text{广义动量} p)$.

热力学函数: 内能的定义与 Legendre 变换

Examples:

- 经典力学中, Lagrange 力学和 Hamilton 力学互为 Legendre 对偶:

$$\left(\text{配置空间}(T\alpha), \text{广义速度 } v\right) \rightleftharpoons \left(\text{相空间}(C\alpha), \text{广义动量 } p\right).$$

- 热力学 (的正则系综, N 是常数) 中, 熵和 $\log(\text{配分函数})$ 互为 Legendre 对偶:

$$\left(\text{能量 } E, \text{熵 } S(E)\right) \rightleftharpoons \left(\text{温度}^{-1} \beta, (k_B N) \cdot \log Z\right),$$

即 $S = k_B(N \log Z + \beta E)$, 此即第一节中对熵的刻画. 作为一个推论, 定义内能就是对右边进行 Legendre 变换.

热力学第二、第三定律

Axiom 2:

孤立系统自发地朝着热力学平衡方向, 即最大熵状态演化. 换句话说, 第二类永动机不可能存在.

Axiom 3:

热力学系统的熵在温度趋近于绝对零度时将趋于定值. 换句话说, 不可能通过有限的步骤使物体温度降低到绝对零度.

2017 年, Jonathan Oppenheim & Lluis Masanes (University College London) 用统计力学首次证实绝对零度不可能达到.

entropy

3、正则系综与理想气体的状态方程

综模型是跟 Boltzmann 统计完全不同的两类模型, 它基于 Hamilton 力学的假设, 并不是部分人认为的“系综是 Boltzmann 统计的补充和完善”这种说法. 它是完全严肃的数学模型.

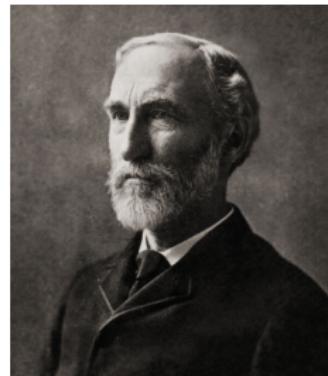


图: Dr. Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

正则系综

本节研究一个固定粒子数 N 且固定体积 V 的系统. 之前对热力学不成熟的思考将启发我们对各种热力学函数进行统计力学的定义. 首先, 假设单个粒子 (质量为 m) 具有的自由度用相空间

$$\Lambda \times \mathbb{R}^d$$

刻画, 其坐标为 (位置, 动量). 这里 $\Lambda \subseteq \mathbb{R}^d$ 体积有限. 整个系统的相空间是

$$\Gamma_\Lambda := (\Lambda \times \mathbb{R}^d)^N.$$

定义一个不带势能项 (且不考虑内部相互作用) 的 Hamilton 量

$$H : \Gamma_\Lambda \rightarrow \mathbb{R}; \quad x = (q, p) \mapsto \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2.$$

正则系综

Definition:

考虑固定体积的系统如上. 定义其对应的正则系综 (canonical ensemble) 为相空间上的概率

$$\rho(x) := \frac{e^{-\beta H(x)}}{\int_{\Gamma_\Lambda} e^{-\beta H(x)} dx}$$

这里 dx 为典范辛形式诱导的体积形式. (这几乎就是一个正态分布!)

任何可观测量的实际观测值将表现为该可观测量在上述概率下的期望.

正则系综

Definition:

考虑固定体积的系统如上. 定义其对应的正则系综 (canonical ensemble) 为相空间上的概率

$$\rho(x) := \frac{e^{-\beta H(x)}}{\int_{\Gamma_\Lambda} e^{-\beta H(x)} dx}$$

这里 dx 为典范辛形式诱导的体积形式. (这几乎就是一个正态分布!)

任何可观测量的实际观测值将表现为该可观测量在上述概率下的期望.
上述定义中的分母即配分函数

$$Z(\beta) := \int_{\Gamma_\Lambda} e^{-\beta H(x)} dx.$$

第一节的 Boltzmann 统计在此处的作用只是提供定义配分函数的方案.

优势: 不需要再使用微观状态数 $\Omega(n)$ 了, 它被相空间完全记录!

配分函数 Z

配分的哲学: 有了配分函数便可以利用它直接获得其它热力学函数.

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \int_{\Gamma_\Lambda} e^{-\beta H(x)} dx \\ &= \int_{\Lambda^N \times \mathbb{R}^{dN}} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2\right) dx \\ &= \left(\int_{\Lambda} 1 dq \right)^N \cdot \left(\int_{\mathbb{R}} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p^2\right) dp \right)^{Nd} \\ &= V^N \cdot \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{Nd/2}. \end{aligned}$$

因此

$$\log Z = N \log V + \frac{Nd}{2} \log \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right).$$

热力学函数

- 正则系综熵

$$S := k_B \log Z + \frac{E}{T},$$

其中总能量

$$E := U = \int_{\Gamma_A} H(x) \frac{e^{-\beta H(x)}}{Z(\beta)} dx = -\frac{d \log Z}{d \beta}$$

即内能. 这里 $\beta = (k_B T)^{-1}$.

热力学函数

- 正则系综熵

$$S := k_B \log Z + \frac{E}{T},$$

其中总能量

$$E := U = \int_{\Gamma_\Lambda} H(x) \frac{e^{-\beta H(x)}}{Z(\beta)} dx = -\frac{d \log Z}{d \beta}$$

即内能. 这里 $\beta = (k_B T)^{-1}$.

- Helmholtz 自由能

$$A := U - TS = -\frac{1}{\beta} \log Z.$$

热力学函数

- 正则系综熵

$$S := k_B \log Z + \frac{E}{T},$$

其中总能量

$$E := U = \int_{\Gamma_\Lambda} H(x) \frac{e^{-\beta H(x)}}{Z(\beta)} dx = -\frac{d \log Z}{d \beta}$$

即内能. 这里 $\beta = (k_B T)^{-1}$.

- Helmholtz 自由能

$$A := U - TS = -\frac{1}{\beta} \log Z.$$

- 压力

$$P := -\frac{\partial A}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial V}.$$

应用: 理想气体的 Clapeyron 方程

上述热力学函数满足关系式:

应用: 理想气体的 Clapeyron 方程

上述热力学函数满足关系式:

Theorem:

$$PV = Nk_B T.$$

Proof. 回顾

$$\log Z = N \log V + \frac{Nd}{2} \log \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right),$$

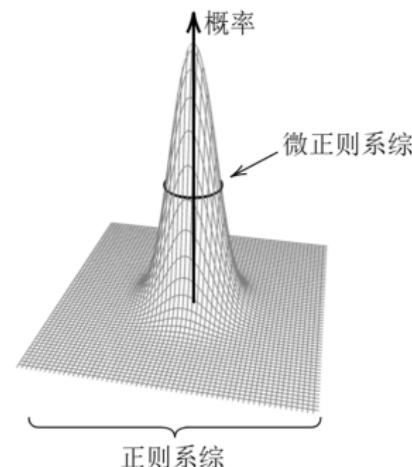
因此

$$\beta P = \frac{\partial \log Z}{\partial V} = \frac{N}{V}.$$

注意到 $\beta = (k_B T)^{-1}$ 即可!

微正则系综

正则系综与微正则系综的区别在于后者还额外要求固定能量 E . 具体来讲, 微正则系综 (microcanonical ensemble) 是相空间中指定能量 E 之后由 H 的原像划出的闭 (因此紧, 因此体积有限, 这个体积就是将要定义的熵) 子集 $\Sigma_E := H^{-1}(E)$ (上由正则系综诱导的常值概率). 我们称 Σ_E 为等能量曲面.



微正则系综

为何是常值概率？这是由于 Hamilton 力学中的 Liouville 定理：

Theorem:

Hamilton 量 H 自然诱导一个 Hamilton 系统，记 $\Psi = \{\psi_t : t \in \mathbb{R}\}$ 为它的 Hamilton 流，则任何形如 $F = f \circ H : \Gamma_\Lambda \rightarrow \mathbb{R}$ 的函数均满足

$$F \circ \psi_t = F, \quad \forall t \in \mathbb{R}.$$

特别地，该流的 Jacobian 满足 $|\det \psi'_t| \equiv 1$.

微正则系综

为何是常值概率？这是由于 Hamilton 力学中的 Liouville 定理：

Theorem:

Hamilton 量 H 自然诱导一个 Hamilton 系统，记 $\Psi = \{\psi_t : t \in \mathbb{R}\}$ 为它的 Hamilton 流，则任何形如 $F = f \circ H : \Gamma_A \rightarrow \mathbb{R}$ 的函数均满足

$$F \circ \psi_t = F, \quad \forall t \in \mathbb{R}.$$

特别地，该流的 Jacobian 满足 $|\det \psi'_t| \equiv 1$.

作为一个推论，我们可以得到等概率原理：由能量守恒有 $\psi_t(\Sigma_E) = \Sigma_E$ ，使 Σ_E 上的动力学总满足 Hamilton 系统的条件，这意味着微正则系综中系统的各微观状态出现的概率相等。

微正则系综

具体计算出这个常值概率需要使用“Curvelinear 坐标”，实际上：

Proposition - Definition:

前述常值概率为

$$\rho|_{\Sigma_E} = \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|},$$

这里余 1 维微分形式 $d\sigma_E$ 来自基于 Σ_E 和其法方向的坐标替换.

微正则系综

具体计算出这个常值概率需要使用“Curvelinear 坐标”，实际上：

Proposition - Definition:

前述常值概率为

$$\rho|_{\Sigma_E} = \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|},$$

这里余 1 维微分形式 $d\sigma_E$ 来自基于 Σ_E 和其法方向的坐标替换。并且

$$\int_{\Sigma_E} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|} = \frac{V^N \cdot (2\pi m E)^{Nd/2}}{E \cdot \Gamma(Nd/2)}.$$

微正则系综

具体计算出这个常值概率需要使用“Curvilinear 坐标”，实际上：

Proposition - Definition:

前述常值概率为

$$\rho|_{\Sigma_E} = \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|},$$

这里余 1 维微分形式 $d\sigma_E$ 来自基于 Σ_E 和其法方向的坐标替换。并且

$$\int_{\Sigma_E} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|} = \frac{V^N \cdot (2\pi m E)^{Nd/2}}{E \cdot \Gamma(Nd/2)}.$$

我们定义该微正则系综的 **Boltzmann** 熵为

$$S := k_B \log \int_{\Sigma_E} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|}.$$

Proof. 我们来计算一下这个体积. 首先需要一个事实:

Fact:

k 维 Euclid 空间中半径为 r 的球面 $S_k(r) := \{x \in \mathbb{R}^k : |x| = r\}$ 的面积为

$$\text{Vol}(S_k(r)) = \frac{2\pi^{k/2} r^{k-1}}{\Gamma(k/2)}.$$

直接计算得 $|\nabla H| = \sqrt{2E/m}$, 并且注意到 $\Sigma_E = \Lambda^N \times S_{Nd}(\sqrt{2mE})$, 因此

$$\int_{\Sigma_E} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|} = \left(\frac{m}{2E}\right)^{1/2} \cdot V^N \cdot \frac{2\pi^{Nd/2} (2mE)^{\frac{Nd-1}{2}}}{\Gamma(Nd/2)} = \frac{V^N \cdot (2\pi mE)^{Nd/2}}{E \cdot \Gamma(Nd/2)}.$$

所以

$$S = k_B \left(N \log V + \frac{Nd}{2} \log(2\pi mE) - \log \Gamma\left(\frac{Nd}{2}\right) E \right).$$

有了熵, 就有了一切!

Thank You!