

第六章 统计物理基本假设

6.1 引言

6.2 Coarse graining

6.3 Coarse graining 的一个简单例子

6.4 统计基本假设

参考资料

- 周子舫 & 曹烈兆, 《热学、热力学与统计物理》(下), 科学出版社
- H. B. Callen, “Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics”, 2nd ed, Willey
- R. K. Pathria & P. D. Beale, “Statistical Mechanics”, 3rd ed, Academic Press
2021 年第四版

统计物理研究对象

- 研究对象：和热力学相同 - - 包含大量微观粒子的宏观体系
 - 热力学关注宏观物理量及其关系
 - 统计物理试图从微观力学角度理解这些宏观量和规律
- 力学、统计力学和热力学的关系

学科	热力学	统计物理	力学
对象	多体	多体	单体或少体
描述方法	宏观参量描述	分布函数	微观参量： $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$
关系	$dU = TdS - pdV$	$\stackrel{??}{\Longleftarrow}$	正则方程 $\dot{\mathbf{r}}_i = \partial_{\mathbf{p}_i} H$

统计物理的出发点：还原论

- 宏观物体由微观粒子组成
分子；原子；电子、原子核；质子、中子；夸克...
- 微观粒子服从力学规律
单粒子体系如此，两粒子体系如此，...
- 宏观性质/过程可以从相应的微观性质/过程构造出来
 - ☞ 求和或者求平均
- ☞ 还原论目前基本上没有太大异议，但在 Boltzmann 建立统计物理时，由于原子论还没有确立，很多科学家持反对意见。

还原论的难点

● 复杂

$N \sim 10^{23}$ 无法求解，即便可以求解也无法理解

- 完全求解有 1000 个粒子的系统的运动需要的经典计算机的体积比宇宙还大
- 即便我们可以借助量子计算机来模拟，在不做简化的情况下，如果我们最多不过是重现自然，对理解自然没有帮助。

☞ 借助统计规律来简化

● 概念上的困难

- 宏观和微观性质和过程非常不同

微观：小、快、混乱

宏观：大、慢、均匀

- 孤立的微观系统是决定性的，不具备随机性

经典系统里，完全被初态和方程决定

量子系统里，不涉及测量时，也是被初态和方程决定

☞ 为何可以使用统计方法？

- 可逆性

微观力学规律是可逆的：时间反演对称性 $\nu \rightarrow -\nu, t \rightarrow -t$

宏观热力学规律是不可逆的：孤立系统中的熵不减小

☞ 如何在微观和宏观之间搭桥？

6.2 Coarse graining

P. W Anderson, “More is different”, Science **177**, 393 (1972)

- 不同尺度/分辨率下，对物理的描述和规律不同
不同空间分辨率：黑板/电脑屏幕/手机屏幕

- 肉眼： $\sim 1\text{mm}$ ，平整的平面
- 显微镜： $\sim 1\mu\text{m}$ ，不平整、但连续
- 电子显微镜： $\sim 1\text{\AA}$ ，不连续

路灯：地面 $\sim 1\text{m}$ ，离散；从山上、飞机上 $\sim 100\text{m}$ ，连续

不同时间分辨率：24 帧/秒，电影/视频 vs 连环画/漫画

- 不同尺度下的物理

物理分支	空间尺度	时间/能量尺度
核	$l \sim 10^{-15}\text{m}$	$\tau \sim l/c \sim 10^{-23}\text{s}$ $E \sim \hbar/\tau \sim 1\text{MeV}$
原子	$l \sim 1\text{\AA}$	$\tau \sim l/c \sim 10^{-18}\text{s}$ $E \sim 10\text{eV}$
固体	$l \geq 10\text{\AA}$	$\tau \sim l/v \sim 10^{-12} - 10^{-15}\text{s}$ $E \sim 1\text{meV}-1\text{eV}$
化学		
流体	$l \sim 1\mu\text{m}$	$\tau \sim 1\text{ms}$
弹性体		

Coarse graining

P. W Anderson, “More is different”, Science **177**, 393 (1972)

- 不同尺度/分辨率下，对物理的描述和规律不同
- 大尺度物理是小尺度物理在长时间、大空间下的平均结果
忽略无法观测的细节 ⇔ Coarse graining
 - 密度的 coarse graining

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] = \frac{1}{\tau} \frac{1}{\Delta V} \int_t^{t+\tau} \frac{\Delta N(t')}{\Delta V} dt'$$

体积元: $\Delta V \gg a^3$ —单个原子占据体积; 时间间隔 $\tau \gg a/v$ —微观特征时间

- 压强的 coarse graining

$$p = \frac{F}{\Delta A} = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} \frac{\sum_i d\mathbf{p}_i/dt}{\Delta A} dt'$$

$$\Delta A \gg a^2, \quad \tau \gg a/v$$

Coarse graining

☞ 经过 coarse graining 之后，会涌现出（emerge）和微观现象、规律完全不同的宏观现象和规律

- 涨落很大的物理量变为空间上和时间上均平缓变化的物理量。
- 快速、无规运动变为缓慢、有规律的运动。
- 微观性质不同的系统可以表现出相同或者类似的宏观性质。
- 描述这些宏观性质的参数之间可能满足相同的关系，不同的微观性质可能仅仅体现在宏观参数的不同。

例如：热力学关系

决定性和随机性

$$O = O(S) = O(S(t))$$

只依赖于（微观）状态的物理量

$$\bar{O}(t) = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} O(S(\tau)) d\tau = \frac{1}{\tau} \sum_{i=1, M} O(S(t + i\tau/M)) \frac{\tau}{M}$$

测量值 = 平均值

$$= \frac{1}{M} \sum_{i=1, M} O(S(t + i\tau/M))$$

单个系统多次测量

$$= \frac{1}{M} \sum_S O(S) n_S(t)$$

$n_S(t)$: 测量到状态 S 的次数

$$= \sum_S O(S) \tilde{\rho}(S, t)$$

$\tilde{\rho}(S, t) = n_S(t)/M$: t 时刻测量到状态 S 的“几率”。 $\tilde{\rho}(S, t)$ 由系统和初态严格确定，没有任何随机性。

🔍 如果我们找到某个 $\rho(S, t)$, 使得计算得到的 $\bar{O}(t)$ 和实验测量值（在宏观尺度下）无法区分, 则可以用 ρ 来取代 $\tilde{\rho}$ 。

🔍 用随机系统的 ρ 代替决定性的 $\tilde{\rho}$ 来简化计算

⇒ Laplace 观点

决定性和随机性

$$\bar{O}(t) = \sum_S O(S) \tilde{\rho}(S, t) \simeq \sum_S O(S) \rho(S, t)$$

- 用随机系统的 ρ 代替决定性的 $\tilde{\rho}$ 来简化计算
- 在一般情况下 ρ 的形式如何我们并不清楚，并不简化太多问题
- 在特殊的孤立系统中（处于热力学平衡态下），可以假设所有可能的微观态等几率出现 $\Leftarrow$ 等几率假设
- 利用这一假设，计算得到的物理量和平衡态热力学得到的结果相同
- 很多人并不喜欢这种引入几率的方法 $\Rightarrow$ 为了得到更加严格的理论（以及回避当时对分子论的反对意见），Gibbs 引入了系综理论

时间平均和系综平均

$$\bar{O}(t) = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} O(S(\tau)) d\tau = \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^M O(S(t + i\tau/M)) \frac{\tau}{M}$$

$$= \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M O(S(t + i\tau/M))$$

单个系统多次测量

$$= \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M O(S_i(t))$$

假想有 M 个系统 (这些系统的集合称为系综), t 时刻 $S_i(t) = S(t + i\tau/M)$ 。单个系统的多次测量平均 = 系综总多个系统一次测量的平均

$$= \sum_S O(S) \tilde{\rho}(S, t)$$

系综中系统处于 S 的几率

- 从正则方程可以得到 $\tilde{\rho}(S, t)$ 随时间的演化 $\Rightarrow$ Liouville 方程
- 求某个时刻下系统状态需要知道初态
- 但初态无法准确获得 $\Rightarrow$ 对所有可能的初态按照某种权重求平均

决定性和随机性

- 孤立系统的演化是决定性的
- 宏观可测量量是 coarse graining 之后的结果，是在长时间、大尺度下的平均结果
- 无法也没有必要严格、准确地跟踪系统变化，但可以用统计方法来近似得到结果
 - ☞ 统计结果和实验测量值在宏观尺度下无法区分
- 两种统计方法：时间平均、以及系综平均

6.3 Coarse graining 的一个简单例子

- 系统

体积为 V 的方形盒中的理想气体, N 个粒子, $t = 0$ 时刻粒子都在容器左边

- 微观描述

$x_i(t), v_i(t)$: $t = 0$ 是 $x_i(0) < 0$

粒子在左右壁 ($x_i = \pm L$) 碰撞后速度反向, 其它时间匀速运动

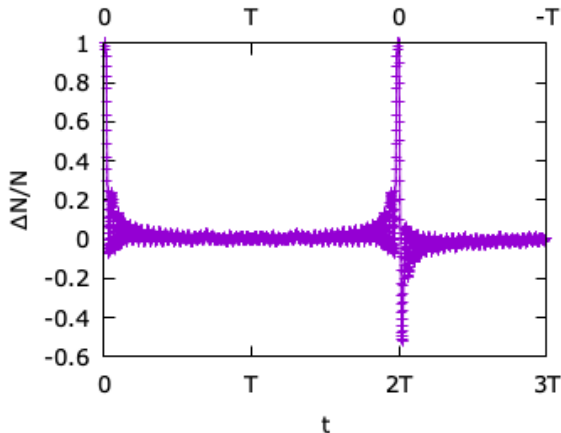
- 宏观描述: 粒子数密度 $n(x)$, 能量密度 $u(x)$, $\dots$

- 更加粗糙一点, 只考虑容器左右两边的粒子密度:
左边容器中的粒子数 N_L , 和右边容器中的粒子数 N_R
- 热力学平衡时密度均匀 $N_L = N_R = N/2$
- $t = 0$ 时刻, $N_L = N, N_R = 0$, 非平衡

宏观状态随时间演化

N 个粒子, $v_i(0)$ 随机分布。每个粒子遵守微观运动规律。

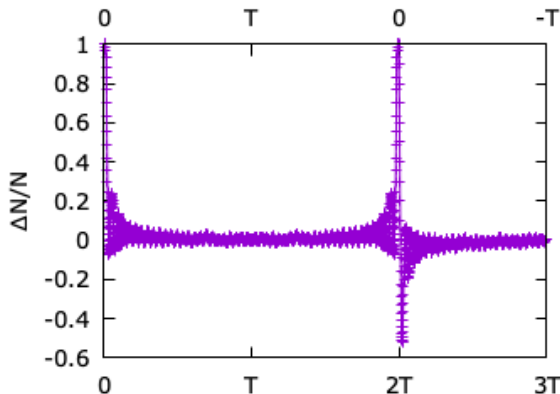
- 左右两边的粒子数（密度）很快趋于相同 $\Rightarrow$ 平衡
- 长时间后，两边粒子数差 ΔN 在零附近有小的涨落



宏观状态随时间演化

- 系统可逆，在 $t = T$ 时刻，把所有粒子速度反号，微观态反向演化： $x_i(T+t) = x_i(T-t), v_i(T+t) = -v_i(T-t)$
- 在大多数情况下，我们无法从宏观上区分正向演化和反向演化，除了在 $t = 0$ 和 $t = 2T$ 附近之外。

在 $t = 2T$ 附近宏观朝非平衡方向演化，直到 $2T$ 时达到最大的非平衡： $N_L = N, N_R = 0$



宏观状态随时间演化

- 从宏观尺度上看，反演态仍然朝平衡态方向演化
- 🔍 Loschmidt's paradox: 如果某个系统朝熵变大的方向演化，那么其时间反演态朝着熵减小的方向演化。这样，我们应该等几率地观察到熵变大和变小的现象，而不是只看到熵变大的现象发生。

我们的简单模型表明 Loschmidt 想法过于简单，对于绝大多数微观态来说，时间正向演化和反向演化都导致熵增加。

- 🔍 Poincaré recurrence theorem: 经典的孤立系统可以无限接近初态。

Boltzmann: 回归时间 $\sim e^{N\tau}$ ，对宏观系统而言是不可能看到回归的。

时间方向

微观可逆和宏观不可逆

- 二者并非不可兼容
宏观不可逆并不意味着微观不可逆
可逆的微观过程从宏观上仍然可以体现出不可逆性
- 宏观熵减小过程并非完全不可能发生
几率非常小，可以忽略不计
宏观不可逆现象主要原因是初态为低熵态

时间方向的三种意义

- 心理学意义：我们知道过去，但是只能猜测未来
- 热力学意义：宇宙（孤立系统）的熵增加
- 宇宙学意义：宇宙有个起点
- 👉 在我们这个宇宙中，目前这三个时间方向是一致的
- 👉 前两个时间方向总是一致的，但是和第三个反向则未必一致

有关时间的一些读物

- R. Landauer, “Irreversibility and Heat Generation in the Computing Process,” IBM J. Res. Dev. 5, 183 (1961)
- D. H. Wolpert, “Memory Systems, Computation, and the Second Law of Thermodynamics,” Int. J. Theor. Phys. 31, 743 (1992)
- L. Mlodinow and T. A. Brun, “Relation between the psychological and thermodynamic arrows of time”, Phys. Rev. E 89, 052102 (2014); P. Ball, “Why We Can’t Remember the Future”, Physics 7, 47 (2014)
- J. Barbour, T. Koslowski, and F. Mercati, “Identification of a Gravitational Arrow of Time”, Phys. Rev. Lett. 113, 181101 (2014); S. Carlip, “Arrow of Time Emerges in a Gravitational System”, Physics 7, 111 (2014)

有关时间的一些读物

- J. Barbour, “The Janus Point: A New Theory of Time, Order and Chaos”, Basic Publishing, (2020)
- S. Carroll, “From Eternity to Here: The Quest for the Ultimate Theory of Time”, Dutton, (2010)
- H. Price, “Time’s Arrow and Archimedes’ Point: New Directions for the Physics of Time”, Oxford University Press, (1996); 肖巍 (译), 《时间之矢与阿基米德之点》, 上海科技出版社 (2001)
- P. Coveney and R. Highfield, “The Arrow of Time : A Voyage Through Science to Solve Time’s Greatest Mystery”, Fawcett, (1991); 江涛, 向守平 (译), 《时间之箭》, (2002) 第一推动丛书系列。

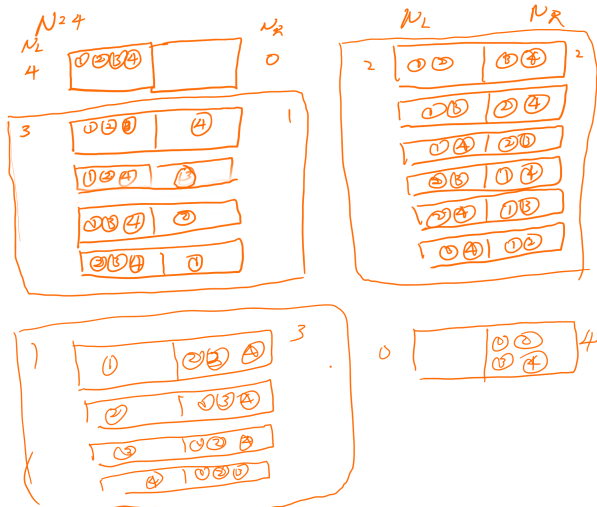
微观态与宏观态

- 微观态描述: $\{x_i(t), v_i(t)\}$
经过长时间演化后, 每个粒子位置基本没有关联, 每个粒子在任意点的几率相同
- 将状态空间离散化: 坐标空间分成左右两个格子, 速度空间一个格子 (即不区分速度)
微观描述: 每个粒子处在左边还是在右边 $\{s_i(t) | s_i \in \{L, R\}\}$
- ☞ 经过长时间演化后, 每个例子处在左右两边的几率相同, 并且相互独立
- 宏观态描述: $N_L(t), N_R(t)$
 - ☞ 微观态决定宏观态
 - ☞ 一个宏观态可以对应很多种不同的微观态
 - ☞ coarse graining: 不需要确切的位置和速度信息, 只要粒子在左边还是右边这个粗糙的结果, 也不需要知道哪个粒子处在左右边, 只要知道处在左边 (或者右边) 的粒子总数
- 宏观态中包含了平衡和非平衡态
 - ☞ 平衡态 $N_L \simeq N_R$
 - ☞ 非平衡态 $N_L \neq N_R$

微观态和宏观态

微观态 $\{x_i(t), v_i(t)\} \Rightarrow$ 离散化后微观态 $\{s_i(t)\} \Rightarrow$ 宏观态 $N_L(t), N_R(t)$

例: $N = 4$



微观态和宏观态

微观态 $\{x_i(t), v_i(t)\} \Rightarrow$ 离散化后微观态 $\{s_i(t)\} \Rightarrow$ 宏观态 $N_L(t), N_R(t)$
N 个粒子,

- 离散化的微观态的总数 $= 2^N$
 $\{s_1 = L, s_2 = R, \dots\}$
每个微观态出现的几率相同 $= 1/2^N$
- 宏观态的总数 $= N + 1$
 $N_L = 0, 1, 2, \dots, N - 1, N$
每个宏观态出现的几率 $\propto$ 可能微观态的数目
- 🔗 宏观态 $N_L, N_R = N - N_L$ 出现的几率

$$p(N_L) = \frac{C_N^{N_L}}{2^N} = \frac{N!}{2^N N_L! (N - N_L)!}$$

平衡态物理量 = 平均值 = 最可几值

- 平衡态下密度均匀: $\Rightarrow N_L = N_R = N/2$
- 平均值: $\overline{N_L} = N/2$

$$\begin{aligned}\overline{N_L} &= \sum_{N_L} N_L p(N_L) = \sum_{N_L=0}^M N_L \frac{N!}{2^N N_L! (N - N_L)!} \\ &= \frac{N}{2} \sum_{N_L-1=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{2^{N-1} (N_L-1)! [(N-1) - (N_L-1)]!} \\ &= N/2\end{aligned}$$

- 最可几值: $N_L = N/2$

Stirling 公式: $\ln N! \simeq N \ln N - N$
 $\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i \simeq \int_0^N \ln x \, dx$
 $= (x \ln x - x)|_0^N = N \ln N - N$

$$\ln N! = N \ln N - N + O(N^0)$$

$$\ln p(N_L) = \ln N! - \ln N_L! - \ln(N - N_L)! - N \ln 2$$

$$\simeq N(\ln N - 1) - N_L(\ln N_L - 1) - (N - N_L)[\ln(N - N_L) - 1] - N \ln 2$$

$$= f(N) - f(N_L) - f(N - N_L) - N \ln 2$$

平衡态物理量 = 平均值 = 最可几值

- 平衡态下密度均匀: $\Rightarrow N_L = N_R = N/2$
- 平均值: $\overline{N_L} = N/2$
- 最可几值: $N_L = N/2$

$$f(x) = x \ln x - x \quad f'(x) = \ln x \quad f''(x) = \frac{1}{x}$$

$$0 = \frac{\partial \ln p}{\partial N_L} = -\ln N_L + \ln(N - N_L) \Rightarrow N_L = N_R = N - N_L = \frac{N}{2}$$

$$\begin{aligned} \ln p\left(\frac{N}{2} + \Delta N\right) &= f(N) - f(N/2 + \Delta N) - f(N/2 - \Delta N) - N \ln 2 \\ &= N \ln N - N \ln \frac{N}{2} - N \ln 2 - 2 \times \frac{1}{2!(N/2)} \Delta N^2 \end{aligned}$$

$$p(\overline{N_L} + \Delta N) = C \exp\left(-\frac{\Delta N^2}{N/2}\right)$$

☞ 中心在 $\overline{N_L}$ 的高斯分布

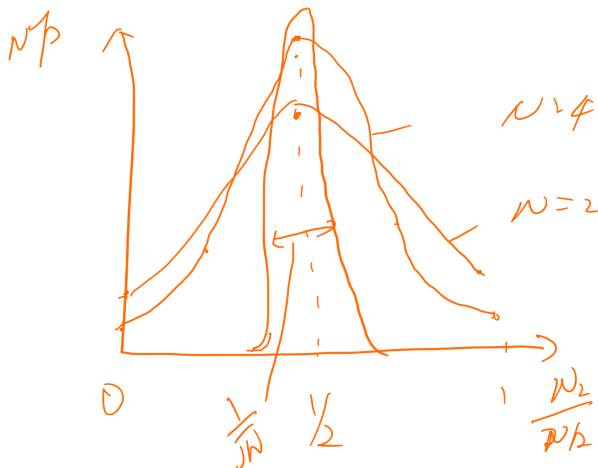
$$\exp[-(x - \bar{x})^2 / (2\sigma^2)]$$

☞ 偏差 $\delta N / \overline{N_L} = \sqrt{1/N}$

大数定理

平衡态物理量 = 平均值 = 最可几值

- 平衡态下密度均匀: $\Rightarrow N_L = N_R = N/2$
- 平均值: $\overline{N_L} = N/2$
- 最可几值: $N_L = N/2$



6.4 统计基本假设

【一】 等几率假设

孤立系统中，每个可能的微观态出现几率相同

【二】 系综理论：直接计算热力学量（宏观物理量）

宏观物理量 = 长时间、大尺度的平均 $\Leftrightarrow$ 系综平均

【二'】 Boltzmann 几率法：构造热力学平衡态，由此计算热力学量 热力学平衡态是最可几态

🔗 热力学理论成立时【二】和【二'】等价

🔗 等几率假设的理论依据

- 遍历性：在测量时间里，系统跑遍或者几乎跑遍了所有可能的微观态

- Bayes 理论：最客观的主观预设

在没有其它任何信息的时候，最客观的假设是所有可能性处于同等地位，出现几率相同

- 正则典型性

任何一个典型系统得到的结果和统计方法得到的结果基本相同

🔗 等几率假设是独立于力学之外的规律，不能从力学规律推导出来