一、统计物理与系综理论

1. 统计物理的背景

对于宏观系统，求解其组成满足的动力学方程组不现实；因此我们更关注宏观系统的统计学性质，例如某种物理量在系统内的分布、期望、涨落

概率统计的基本概念：概率分布，期望，方差

（1）期望 $\langle X \rangle$

（2）方差 $\langle (X-\langle X\rangle)^2\rangle = \langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2$

（3）涨落（标准差）$\Delta X := \sqrt{\langle (X-\langle X\rangle)^2\rangle}$

（4）相对涨落 $\frac{\Delta X}{\langle X\rangle}$

2. 中心极限定理与宏观量的可预测性

I. 中心极限定理 （CLT）

中心极限定理（CLT）：大量独立、同分布随机变量 X_i 的和 S 也是随机分布，且当 $N\to\infty$ 时，$S\sim\mathcal{N}(N\mu, N\sigma^2)$ ，其中 $\mu := \langle X_i\rangle$ 且 $\sigma^2 := \langle X_i^2\rangle - \langle X_i\rangle^2$

CLT 的直接推论：$\frac{S}{N}\sim\mathcal{N}(\mu, \frac{\sigma^2}{N})$ ，其中 μ, σ 取与 CLT 中相同的定义

II. CLT 的物理意义

由于物理系统的宏观量往往要么可以理解为 $\sum_i^N X_i$ 要么可以理解为 $\frac{1}{N}\sum_i^N X_i$ ，且 $X_i, i=1,\ldots,N$ 服从相同的分布，因此宏观量的概率分布服从中心极限定理描述的 Gauss 分布

可以将 CLT 的两种表述分别对应广延量（extensive quantity）$S_n = \sum_i^n X_i$ 和强度量（intensive quantity）$S_n/n := \frac{1}{n}\sum_i^n X_i$

（1）广延量的期望和方差都随系统规模线性增长；但相对涨落（也就是标准差与期望之比）$\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ 与系统规模的方根成反比

（2）强度量的期望与系统规模无关，方差与系统规模成反比；同样地，相对涨落 $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ 与系统规模的方根成反比

不论是广延量还是强度量，其相对涨落（relative fluctuation）都与系统规模的方根成反比，因此平衡态宏观热力学量是“确定的”或者说“可预测的”

热力学的确定性就被解释为：大体系的统计平均值几乎不随微观涨落而变

3. 系综的基本观念

直观理解：系综 (ensemble) 是许多虚拟系统的集合，每个系统代表在相同宏观条件下可能出现的某一种微观状态

数学定义：系综就是一个概率空间 (Γ, Σ, ρ)

（1）相空间 Γ：系统所有可能微观态（相）的集合（相空间，phase space），相空间中的任意点可以用相空间坐标 $(p,q) = (p_1, \ldots, p_n; q_1, \ldots, q_n)$ 描述，相空间中的一个点（相）就代表系统一个可能的微观态

（2）可测集族 Σ：相空间上的 σ 代数 （可测集族，即系统的可及态集合，accessible region）

（3）概率分布函数 $\rho(p,q,t)$： 其中 (p,q) 是相空间坐标 （因为一组确定的 (p,q) 即确定了系统中所有粒子的广义坐标和广义动量，即对应系统的一个微观态），$\rho(p,q)\, dp\, dq$ 表示在相空间微元 $dp\, dq$ 找到系统的概率

我们关心的是，对于不同的物理情景，概率分布函数 $\rho(p,q)$ 取什么样的形式

4. 平衡态统计物理的最小公理集

I. 等概率原理（Principle of Equal A Priori Probability）

等概率原理（Principle of Equal A Priori Probability）：在一个孤立系统的平衡态中，所有满足宏观约束条件（如能量、粒子数、体积）的微观状态等概率出现

（1）孤立系统：与外界没有能量和粒子数交换

（2）这意味着平衡态孤立系统的每个微观态的概率都为 $\frac{1}{\Omega}$，其中 Ω 表示系统的所有可及微观态总数

等概率原理是构造“微正则系综”的起点，也是后续构造所有热力学系综的起点

II. 遍历性或等效性假设（Ergodic Hypothesis / Typicality）

遍历性假设：长时间平均 = 系综平均；或者说，几乎所有微观轨迹在长时极限下都会“均匀覆盖”相空间上满足能量约束的区域