Day 23-31

当我们测量系统的某个物理量时，实际上我们在一个宏观短而微观长的时间内对系统进行观测。 $\bar{B}(t_0) = \frac{1}{\tau}\int_{t_0}^{t_0+\tau} B(q(t), p(t))\, dt$ （时间平均）

若我们采取所谓"遍历假设"。→ 系统在相空间的每个"小格子"上停留相同时间

此时我们有 $\bar{B}(t_0) = \int dq\, dp\, \rho(q, p, t_0)\, dt$ （系综平均）。→ 大量同样宏观性质的系统的集合

* 实际上遍历假设是一个信念，对于大部分系统不可被证明。统计物理的正确性仍是由实验保证的。

下面简介量子统计和经典统计的关系。量子力学主要带来了两点：

(1). 物理量是可量子化的。按规定只取分立值的。并且系统的所有变量数不可同时被确定。（能同时确定的变量数＝自由度）。

由不确定关系，我们有 $\Delta q_i \cdot \Delta p_i \approx h$。才相空间被"像素"化了。对于一个 $f = N n$ 个自由度的系统，它的相空间由大 h^{Nr} 体积的小区组成。

于是，系综平均值可以由这些小"像素"的和写出。 $\bar{B}(t_0) = \sum_{\text{px}} \Delta q\, \Delta p\, \rho(p, q, t_0) B(q, p)$。

(2). 粒子是全同不可分辨的。在全同粒子组成的力学系统中，若将两个粒子所处的状态对换，则系统的量子态（运动状态）不会发生改变。

或者说，交换任意两粒子时，对于玻色和费米子，有：$\psi(\xi_1, \xi_2, \cdots \xi_N) = \pm\psi(\xi_2, \xi_1, \cdots \xi_N)$。

粒子在任意两方向上的角动量不可被同时确定。但 L^2 与任一方向角动量可同时确定。 $J^2 = j(j+1)\hbar$。 $J_z = m\hbar$。 $m = -j, -j+1, \cdots j$。

若粒子没有相对取定的运动，它仍有自旋角动量。 $S^2 = s(s+1)\hbar$， $S_z = m_z\hbar$。

微观粒子自旋角动量与其磁矩的关系： $\mu = \mu_B(g_s S + g_e L)$。 $H_{zeeman} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}$。

半整数自旋 → Fermi子。→ 一个微观量子态上只能有 0 / 1 个粒子。

整数自旋 → Bose子。→ 可以有任意多粒子。

* 非定域系：任意两个全同粒子的"粒子云"重叠，从而要使用全同性假设。定域系则相反。

经典统计 → 忽略量子带来的物理量分立，忽略量子的全同性，→ M-B统计。 量子统计 → F-D / → B-E。

量子统计向经典统计过渡的条件：1). 准连续条件：$\Delta E \ll k_B T$，从而使得能量的分立性不再重要。

2). 非简并条件：可占据的量子态数远远多于粒子数，从而使玻色/费米子的区分不再重要。

2) 微观状态：和相空间对应的状态。

我们直接考虑量子统计带来的结果：对于自由度 $f = Nr$ 的系统，在相空间中的"一个状态"是体积为 h^{Nr} 的小区域。由等概率原理：对于处于平衡态的孤立

亦即，各个可能的微观态出现的概率相同，则系综的概率密度写为：$\rho(p,q,t) = C\delta(H(p,q)-E)$

然而，曲面 $H(p,q)=E$ 上有0个微观态，所以做近似，系综往往使用下面的表述：

*系统的能量并非一个确定常数，而是可以分布在一个小区间内，于 $\rho(q,p,t)=C$，$E \le H(q,p,t) \le E+\Delta E$

若使用准经典近似，即认为 p,q 都是连续的，则微观状态数：

$$\Omega(E, E+\Delta E) = \frac{1}{N!\,h^{Nr}} \int_{E\le H(q,p)\le E+\Delta E} d\vec{p}\cdot d\vec{q}$$

若有两个粒子，则 $H(q_1,p_1,q_2,p_2)\cdot dq_1\cdot dp_1\cdot dq_2\cdot dp_2$ 在上面的积分中被重复计数。

$H(q_2,p_2,q_1,p_1)\cdot dq_2\cdot dp_2\cdot dq_1\cdot dp_1$

而据全同性假设，以上两个状态应被视作同一个状态，从而应当除以重复计数。

举个例子，对于理想气体，$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}$，则它的状态数

$$\Omega(N,E,V) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int_V d^3\vec{q}_1 \int_{E\le H\le E+\Delta E} d^3\vec{p}_1 \int_V d^3\vec{q}_2 \int_{E\le H\le E+\Delta E} d^3\vec{p}_2 \cdots$$

$$= \frac{V^N}{N!\,h^{3N}} \underbrace{\int_{2mE\le\sum_i p_i^2\le 2m(E+\Delta E)} d^3\vec{p}_1\cdot d^3\vec{p}_2\cdots d^3\vec{p}_N}_{\sum_j x_j^2}$$

3N维空间中半径为 $\sqrt{2mE}$ 和 $\sqrt{2m(E+\Delta E)}$ 的两球之间的体积。

→先计算N维空间中球体的体积 $\mathcal{V}_N$

$$\mathcal{V}_n = \int_{x^2\le R} d^n x = \int_0^R r^{n-1}\,dr\,d\Omega_n = \frac{R^n\Omega_n}{n}$$

而 $I_n = \int d^n x\cdot\exp(-x^2) = \int_0^\infty r^{n-1}\exp(-r^2)\,dr\,d\Omega_n \Rightarrow \Omega_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)}$，$\mathcal{V}_n = \frac{R^n\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2+1)}$

定义系统的Boltzmann熵：$S = k_B\cdot\ln\Omega(N,V,E)$ $\Rightarrow S = N\cdot k_B\cdot\ln\left[\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{3/2}\frac{V}{N}\right]+\frac{5}{2}Nk_B$

*注意，这里已略去了 $o(N)$ 以下的项。若认为 ΔE 是某一大于0的常数，则 $\ln(\Delta E/E) \sim o(\ln N)$，则这一项随 $N\to+\infty$ 影响也忽略。

考虑熵的定义的可加性，若有两个系统，可分相互独立，合起来成为新系统。

$\exists\ \Omega(N,E,V) = \Omega_1(N_1,E_1,V_1)\cdot\Omega_2(N_2,E_2,V_2)$,

由熵判据. $S_{tot} = \ln\Omega_1 + \ln\Omega_2 = S_1+S_2$ $\Rightarrow$ 这就得熵为广延量.

$$\Rightarrow \frac{\partial S_{tot}}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S_1(N_1,E_1,V_1)}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1}\Bigg|_{E_1=\bar{E}_1} = \left(\frac{\partial S_2(N_2,E_2,V_2)}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2}\Bigg|_{E_2=\bar{E}_2=E_0-\bar{E}_1}$$

$\left(\frac{\partial S(N,E,V)}{\partial E}\right)_{N,V}$ 是两个系统达到平衡时具有的量. 与熵的微分表达式相比, 我们可以将其定义为 $1/T$.

同理, 我们不仅可以允许两个系统能量交换, 还可以允许系统体积变化和粒子交换, 在两个系统达到平衡时, 我们自然有:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{N,E} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{N,E} \overset{\text{Def}}{=} \frac{p}{T} \qquad \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E,V} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E,V} \overset{\text{Def}}{=} -\mu$$

从而我们可以依靠平衡时的熵定义出化学势和压强. 从而我们有热力学基本微分方程: $dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$

作为例子, 我们计算上面理想气体的情形:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial\left\{Nk_B\ln\left[\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{3/2}\frac{V}{N}\right]\right\}}{\partial E}$$

$$= N\cdot k_B\cdot\frac{\frac{3}{2}\left(\frac{4\pi m}{3Nh^2}\right)^{3/2}E^{1/2}\cdot\frac{V}{N}}{\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{3/2}\frac{V}{N}} \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{3}{2}\cdot Nk_B\frac{1}{E} \Rightarrow E = \frac{3}{2}Nk_BT.$$ 这正是理想气体内能.

从另外两个定义也可以计算出: $pV = Nk_BT$. $\mu = k_BT\cdot\ln\left[\frac{p}{k_BT}\cdot\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{3/2}\right]$.

因此, 系统的各种热力学量实际上是与其微观状态数目直接联系在一起的. 对于微正则系综(E,V,N 都不变的系统), 我们可以通过计数其总态数.

然而要求系统的N,E都不变似乎太"苛刻"了, 一般的系统都不是这样要求. 若我们要研究一个允许与外界交换能量的系统, 我们的思路还是一样的:

将这个系统与一个巨大的热库接触, 二者之间交换E. 但整个系统被视作一个孤立系.

现在我们想求出目标系统处于某一能量为E_s的量子态 s 的概率, 由于目标系统的状态已被指定, 于是我们有:

p(目标系统位于状态s) $= p_s \propto \Omega_{total} = \Omega_{res}(E_0-E_s) = \exp(\ln\Omega_{res}(E_0-E_s))$

由于热库很大, $E_s \ll E_0$ 于是可以在E_0处将 $\ln\Omega(E_0-E_s)$ Taylor展开.

$$\ln\Omega(E_0-E_s) = \ln\Omega(E_0) - E_s\cdot\left(\frac{\partial \ln\Omega(E)}{\partial E}\right)_{E=E_0} + \cdots$$

由之前对温度的定义 $\left(\frac{\partial \ln\Omega(E)}{\partial E}\right)_{E=E_0} = \frac{1}{k_B T} = \beta$.

⇒ 目标系统处于状态 s 的概率: $p_s = \frac{1}{Z}\cdot\exp(-\beta E_s)$. 其中 Z 为配分函数. $Z(N,V,T) = \sum_s \exp(-\beta E_s)$.

*注: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(N,E,V)}{\partial E}\right)$, 则可以解出 $E = E(N,V,T)$. 于是 $Z = Z(N,V,T)$.

类似地，我们可以再度"放松"，要求粒子数可变. 从而我们将一个具有固定的温度、化学势的热库/粒子库与目标系统接触，从而研究大系统的平衡态. 仿照之前的讨论，我们有 p(目标系统位于 s 态，且其粒子数为 N) $= p_{s,N} \propto \Omega_{tot} = \exp(\ln\Omega(E_0-E_s^{(N)}, N_0-N))$.

从而同样 Taylor 展开有 $p_{N,s} = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E_s^{(N)} - \alpha N)$. 其中 $Z(T,V,\mu) = \sum_N\sum_s \exp(-\alpha N)\cdot\exp(-\beta E_s^{(N)})$.

若系统和热(粒子)库之间可交换 k 个化学组分，则 $p_{N_1\cdots N_k,s} = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E_s^{(\{N_i\})})\cdot\exp(-\alpha\sum_i N_i)$.

在之前 E,N 均固定的情形下，计算系统的状态数是简单的，从而我们可以直接算熵的计算，再用熵给出我们关心的物理量. 但现在不行了. (而作为替代的是) 我们知道了系统位于各态的概率，从而可以直接算均值了.

★ 注意: 我们并不知道状态数，也无法直接算 S. 上面的 $S = k_B \ln\Omega$ 的定义源自于所有态等概率出发的! 而我们现在将多个微观态打包在一起.

$$Z = \sum_s \exp(-\beta E_s)$$

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\sum_s \exp(-\beta E_s)\right) = \frac{E_s\cdot\exp(-\beta E_s)}{\sum_s \exp(-\beta E_s)} = \frac{1}{Z}\cdot E_s\cdot\exp(-\beta E_s) = \mathbb{E}[E_s] = U$$

广义力的均值 $Y = \mathbb{E}[Y_s] = \mathbb{E}\left[\frac{\partial E_s(y)}{\partial y}\right] = \frac{1}{Z}\cdot\frac{\partial E_s}{\partial y}\cdot\exp(-\beta E_s)$.

而 $\frac{\partial}{\partial y}\ln Z(\beta,y) = \frac{\partial}{\partial y}\ln\sum_s\exp(-\beta E_s) = \frac{\sum_s\frac{\partial}{\partial y}\exp(-\beta E_s)}{\sum_s\exp(-\beta E_s)} = \frac{1}{Z}\sum_s\frac{\partial}{\partial y}\exp(-\beta E_s) = \frac{1}{Z}\cdot\sum_s(-\beta)\cdot\exp(-\beta E_s)\cdot\frac{\partial E_s}{\partial y}$.

从而可看出: $Y = -\frac{1}{\beta}\cdot\frac{\partial}{\partial y}\ln Z$. 例如: 理想气体的压强公式 $p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z$.

下面，我们来求正则系综的熵. 在正则系综中熵由热力学基本方程定义: $\frac{1}{k_B}\cdot dS = \beta(dU - Y\,dy) = \beta\left(-d\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) + \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z\cdot dy\right)$

$= -d\left(\beta\cdot\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right) + \frac{\partial\ln Z}{\partial y}dy + \frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}d\beta = -d\left(\beta\cdot\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right) + d(\ln Z)$. ⇒ $S = k_B\left(\ln Z - \beta\cdot\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)$.

看一下 S 是 $S = k_B\cdot\ln\left(\sum_s\exp(-\beta E_s)\right) + \beta\cdot k_B\cdot\frac{1}{Z}\cdot\sum_s E_s\cdot\exp(-\beta E_s)$

$$= k_B\cdot\ln\left(\sum_s\exp(-\beta E_s)\right) + \beta\cdot k_B\cdot\frac{\sum_s E_s\cdot\exp(-\beta E_s)}{\sum_s\exp(-\beta E_s)}$$

$$=k_B\frac{\ln\left(\sum_s \exp(-\beta E_s)\right)\sum_s \exp(-\beta E_s)+\beta\sum_s E_s\cdot\exp(-\beta E_s)}{\sum_s \exp(-\beta E_s)}$$

$$=k_B\frac{\sum_s\left[\ln\left(\sum_s \exp(-\beta E_s)\right)+\beta E_s\right]\exp(-\beta E_s)}{\sum_s \exp(-\beta E_s)}$$

而 $\ln\left(\frac{\exp(-\beta E_s)}{\sum_s \exp(-\beta E_s)}\right)=-\beta E_s-\ln\left(\sum_s \exp(-\beta E_s)\right)$ $\Rightarrow S=-\sum_s\frac{\exp(-\beta E_s)}{Z}\cdot\ln\left(\frac{\exp(-\beta E_s)}{Z}\right)=-\sum_s p_s\ln p_s$ 其所谓信息熵

因此在微正则系综中所取的 Boltzmann 熵是等概率相等的特殊形式

对于巨正则系综，可以推出类似结论：巨配分函数：$\Xi(T,V,\mu)=\sum_N\exp(-\alpha N)\sum_s\exp(-\beta E_s^{(N)})$

$N=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi$ $\quad U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi$ $\quad Y=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln\Xi$ $\quad S=k_B\left(\ln\Xi-\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)$. 以及所谓巨势 $J=F-\mu N=-k_BT\ln\Xi$

由于系统与大热源交换能量，所以它的能量不是恒定的，而是在均值附近有所涨落，我们算标准差：

$$\mathbb{E}[(E-U)^2]=\mathbb{E}[E^2]-U^2=\frac{1}{Z}\sum_s E_s^2\exp(-\beta\cdot E_s)-\left(\frac{1}{Z}\sum_s E_s\exp(-\beta E_s)\right)^2$$

考虑 $$\frac{\partial U}{\partial\beta}=\frac{\partial\left(\frac{1}{Z}\cdot\sum_s E_s\cdot\exp(-\beta E_s)\right)}{\partial\beta}=\frac{\partial\left(\frac{1}{\sum_s\exp(-\beta E_s)}\sum_s E_s\exp(-\beta E_s)\right)}{\partial\beta}=\frac{\left(-\sum_s E_s^2\cdot\exp(-\beta E_s)\right)\left(\sum_s\exp(-\beta E_s)\right)-\left(-\sum_s E_s\cdot\exp(-\beta E_s)\right)\left(\sum_s E_s\exp(-\beta E_s)\right)}{\left(\sum_s\exp(-\beta E_s)\right)^2}$$

$$=\frac{-Z\cdot\sum_s E_s^2\exp(-\beta E_s)+\left(\sum_s E_s\exp(-\beta E_s)\right)^2}{Z^2}$$

$\Rightarrow\mathbb{E}[(E-U)^2]=-\frac{\partial U}{\partial\beta}=-\frac{\partial U}{\partial(k_B^{-1}T^{-1})}=-k_B\frac{\partial U}{\partial(T^{-1})}=-k_B\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial T^{-1}}\right)=k_BT^2C_V$. 而相对涨落 $\frac{\mathbb{E}[(E-U)^2]}{U^2}=\frac{k_BT^2C_V}{U^2}\sim\frac{1}{\sqrt{N}}$

对于巨正则系综有类似结论：$\frac{\mathbb{E}[(N-\bar N)^2]}{\bar N^2}=\frac{k_BT}{\bar N^2}\left(\frac{\partial\bar N}{\partial\mu}\right)_{T,V}=\frac{k_BT}{V}\kappa_T$.

从而粒子数、能量的涨落都很小。在N很大的时候，熵平均值附近的状态格外集中，从而可认为系统的E、N都是固定的，从而各种系综走向统一的结果。

下面我们讨论任一热力学量的涨落。考虑系统与一个(T,p)热源达到力学热学平衡。由于整个大系统是个孤立系，我们有：$\Delta E+\Delta E_{res}=0$, $\Delta V+\Delta V_{res}=0$.

设大系统在平衡时停留在最大熵$\bar S^{(0)}$处，现在发生了一些涨落（系统的能量、体积发生了一些变化），从而熵变成了$S^{(0)}$，则在新的能量、体积下的微观状态数为$\exp\left(\frac{S^{(0)}}{k_B}\right)$。

故它发生这个涨落的概率 $W\propto\exp\left(\frac{S^{(0)}-\bar S^{(0)}}{k_B}\right)$. 由于 $\Delta S^{(0)}=S^{(0)}-\bar S^{(0)}=\Delta S+\Delta S_r$. 而 $\Delta S_r=\frac{(\Delta E_r+p\Delta V_r)}{T}=-\frac{(\Delta E+p\cdot\Delta V)}{T}$

从而有：$W\propto\exp\left(\frac{T\Delta S-\Delta E-p\Delta V}{k_BT}\right)$. 在平衡点附近有分子上的展开：一阶近似为0，所以必须向更高阶展开

$$\Delta E-T\Delta S+p\cdot\Delta V=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2E}{\partial S^2}(\Delta S)^2+2\cdot\frac{\partial^2E}{\partial S\partial V}(\Delta V\Delta S)+\frac{\partial^2E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right)\Big|_0$$

$$=\frac{1}{2}\Delta S\left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)\Delta S+\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)\Delta V\right)+\frac{1}{2}\Delta V\left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)\Delta S+\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)\Delta V\right).$$

$T=T(S,V)$ $\quad p=p(S,V)$ $\quad S=S(p,T)=S(p,V)=S(T,V)$

$$=\frac{1}{2}\Delta S\left(\frac{\partial}{\partial S}(T)\Delta S+\frac{\partial}{\partial V}(T)\Delta V\right)+\frac{1}{2}\Delta V\left(\frac{\partial}{\partial S}(-p)\Delta S+\frac{\partial}{\partial V}(-p)\Delta V\right)=\frac{1}{2}(\Delta S\Delta T-\Delta V\Delta p)$$

不依赖于涨落方式. 平衡态附近的涨落强度

从而有涨落的一般表达式. $W\propto \exp\left(-\frac{\Delta S\Delta T-\Delta p\Delta V}{2k_BT}\right)$

我们可以改写上式, 使得它变成只有两个独立变量的表达式.

$$\Delta S=\frac{C_V}{T}\Delta T+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\Delta V$$
$$\Delta p=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\Delta T+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\Delta V$$
$$\Rightarrow W\propto \exp\left(-\frac{C_V}{2k_BT^2}(\Delta T)^2+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\frac{(\Delta V)^2}{2k_BT}\right)$$

下面, 我们考虑近独立子系的统计分布. 从而导出一些主要的统计分布.

近独立子系: 由无相互作用的子系(粒子)构成的宏观系统, 其总能量写为: $E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i$

首先, 我们考虑可分辨的N个粒子. 则系统的状态由编号 $i=1,2,\cdots N$ 的每个粒子的状态决定.

每一个括号中的求和都相同

$$\Rightarrow Z=\sum_S\exp(-\beta E_S)=\sum_{s_1\cdots s_N}\exp(-\beta\varepsilon_{s_1})\cdots\exp(-\beta\varepsilon_{s_N})=\left(\sum_{s_1}\exp(-\beta\varepsilon_{s_1})\right)\cdots\left(\sum_{s_N}\exp(-\beta\varepsilon_{s_N})\right)=\left(\sum_s\exp(-\beta\varepsilon_s)\right)^N$$

$\Rightarrow$ 定义 $Z=z^N$ $\Rightarrow$ $z=\sum_s\exp(-\beta\varepsilon_s)$

从而, 一个粒子处于单粒子态 s 上的概率. $p_s=\frac{1}{z}\exp(-\beta\varepsilon_s)$ $\Rightarrow$ 单粒子态 s 上的粒子数. $\bar{a}_s=N\cdot p_s=\exp(-\alpha)\cdot\exp(-\beta\varepsilon_s)$, $\exp(-\alpha)=\frac{N}{z}$.

从而可以计算系统的各种热力学参数. $U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=-N\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}$

为考虑全同粒子系统的全同性后, 系统的状态不再由$(s_1\cdots s_N)$完全决定. 注意到在同一能量上的粒子都是全同而不可分辨的(换言之, 同一能级上两个粒子对调一下也没有任何影响, 同一个微观状态), 从而系统状态由各能级上粒子数完全决定. 设这一组粒子数为$\{a_s\}$.

则: $N=\sum_s a_s$, $E=\sum_s\varepsilon_s a_s$. 此时, 维持固定粒子数N, 来求出正则系综配分函数. 不如让它粒子数允许变, 搞巨正则系综.

$$\Xi=\sum_{\underset{\text{粒子数}}{N}}\ \sum_{\underset{\text{定粒子数, 对态求和}}{S(N)}}\exp(-\beta E_S^{(N)})\cdot\exp(-\alpha N)$$

$\Rightarrow$ 相当于对所有粒子数分布求和. e.g. 2个态, 求和 $\{0,1\}$ $\{1,0\}$ $\{1,1\}$ $\{1,2\}$ $\{2,1\}\cdots$ 一路求上去.

$$\Rightarrow\Xi=\sum_{\{a_s\}}\exp\left[-\beta\left(\sum_s\varepsilon_s a_s\right)-\alpha\left(\sum_s a_s\right)\right]=\sum_{\{a_s\}}\prod_s\exp(-\beta a_s\varepsilon_s-\alpha a_s)=\prod_s\sum_{a_s}\exp[-(\beta\varepsilon_s+\alpha)a_s]$$

例子: 设只有2个状态, 取 $\{0,0\}$ $\{0,1\}$ $\{1,0\}$ $\{1,1\}$. 4个.

第一种求和方式: (一组一组地看).

$\exp(a_0=0)\cdot\exp(a_1=0)$
$+\exp(a_0=0)\cdot\exp(a_1=1)$
$+\exp(a_0=1)\cdot\exp(a_1=0)$
$+\exp(a_0=1)\cdot\exp(a_1=1)$.

第二种求和方法: (一个一个状态地看).

$(\exp(a_0=0)+\exp(a_0=1))\cdot(\exp(a_1=0)+\exp(a_1=1))$

由于我们的求和范围 $a_0=0,1,\cdots,+\infty$; $a_1=0,\cdots,+\infty$

$\Rightarrow$ 两种求和方式等价.

玻色: $a_s=0,1,\cdots+\infty$. 费米: $a_s=0$ or 1.

玻色求和. $\sum_{a_s=0,1,\cdots+\infty} \exp[-(\beta\varepsilon_s+\alpha)a_s]$. ⇒几何级数求和. $=\frac{1}{1-\exp(-(\beta\varepsilon_s+\alpha))}$

费米求和. 只有2项. $1+\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_s)$

从而,我们统一地将巨正则配分函数写成 $\ln\Xi=\pm\sum_s\ln(1\pm\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_s))$. 其中"+","−"分别表示Fermi、Bose气体.

下面求解各态上的平均粒子数. 我们将巨配分函数写成这样: $\Xi=\prod_s\sum_{a_s}\exp[-(\beta\varepsilon_s+\alpha)a_s]$, 意味着我们算求和的方式发生变化: 我们不再先一组$\{a_s\}$算一个概率,再将它们加起来. 而是认为各态上的粒子数分别是一个随机变量,并且这些随机变量相互独立、那么我们可以很简单地给出s态上粒子数的期望.

对于费米子/玻色子. $\mathbb{E}[a_s]=\frac{1}{\pm1+\exp(+\alpha+\beta\varepsilon_s)}$.

因此,无论对于经典的/量子的近独立子系统,单粒子态上的粒子数目只与ε_s有关. 若一个能级简并度为w_ℓ, 则可以直接乘上去推出能级分布律.

若 $e^{\alpha}\gg1$ ($\alpha=-\mu/k_BT$). 则对于Fermi和Bose统计,分母上"1"无效,可退化至经典Boltzmann统计. 在 $e^{\alpha}\gg1$ ⇒ $\frac{1}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon_s)\pm1}\ll1$. ⇒ $w_\ell\gg\mathbb{E}[a_\ell]$、各粒子可区分.

前面我们已说过,系统的涨落随 $N^{-1/2}$ 而趋于0. 故在现实中($N\gg1$), 系统的分布是一个"尖峰". 尖峰的位置是系统的最概然分布,同时也是系统平均值(观测值)出现的位置. 因此我们只要计算系统的最概然分布. 具体而言,我们以系统在各能级上的粒子数来代表系统的状态. 看看哪个状态最可能出现,就可以获得各能级上平均数.

(排列组合,启动!). 先考虑经典Boltzmann统计: 先将粒子插能级间,将N个粒子按$\{a_\ell\}$分组的方法有 $\frac{N!}{\prod a_\ell!}$ 种. ⇒ $\Omega_{MB}=\frac{N!}{\prod_\ell a_\ell!}\prod_\ell w_\ell^{a_\ell}$.

再看能级内: 若有w_ℓ的简并 则有 $w_\ell^{a_\ell}$ 种.

再考虑 Bose-Einstein. 由于从一个能级中的一个态取一个粒子,与另一个能级的另一个态调换,这个操作实际相当于没操作(全同性), ⇒ 我们省略"分组"的过程.

对于能级: a_ℓ个球放在w_ℓ个盒里. ⇒ a_ℓ个球由w_ℓ个隔板隔开. 且最左侧必为隔板. ⇒ $\frac{(w_\ell+a_\ell-1)!}{a_\ell!(w_\ell-1)!}$种 → 把第一块板减去 ⇒ $\Omega_{BE}=\prod_\ell\frac{(w_\ell+a_\ell-1)!}{a_\ell!(w_\ell-1)!}$

最后. Fermi-Dirac. ⇒从w_ℓ个态上选a_ℓ个来占. ⇒ $\Omega_{FD}=\prod_\ell\frac{w_\ell!}{a_\ell!(w_\ell-a_\ell)!}$

可以证明,在非简并条件下: $\Omega_{BE}=\Omega_{FD}=\Omega_{MB}/N!$ 之后,我们可以在总粒子数与能量满足约束的情形下,求解最概然状态.

例子: Maxwell-Boltzmann统计. (乘子法,启动!)

$\ln\Omega=\ln N!-\sum_\ell\ln a_\ell!+\sum_\ell\ln w_\ell^{a_\ell}$. 用斯特林公式展开阶乘. 保留 $O(n\log n)$. ⇒ $\ln\Omega=N\ln N-\sum_\ell a_\ell\ln a_\ell+\sum_\ell a_\ell\ln w_\ell$.

⇒ $\delta\ln\Omega-\alpha\delta N-\beta\delta E=0$ ⇒ $\sum_\ell(\ln\frac{a_\ell}{w_\ell}+\alpha+\beta\varepsilon_\ell)\delta a_\ell=0$. ⇒ $a_\ell=w_\ell\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_\ell)$. $\alpha.\beta$由约束条件给出.

*在本方法中,实际上我们在使用微正则系综分析问题. 由于 $Var(E)\sim0$. $Var(N)\sim0$. 实际上 $N\gg1$ 时. 三个系综视角是一致的!

最后我们略微介绍近独立子系的涨落. 对BE或FB统计. 可验证: $\mathbb{E}[(a_s-\mathbb{E}[a_s])^2]=-\frac{\partial\overline{a_s}}{\alpha}=\overline{a_s}(1\pm\overline{a_s})$.

而对于经典的MB分布，精有多系，我们有：$P\{a_s\} = \dfrac{N!}{\prod_s a_s!} \prod_s (p_s)^{a_s}$

从而 s 态上粒子期望：$\mathbb{E}[a_s] = \sum_{\{a_s\}} a_s P\{a_s\} = p_s \dfrac{\partial}{\partial p_s}\left(\sum_{\{a_s\}} P\{a_s\}\right)$。 配分函数 $Z = \sum_{\{a_s\}} P\{a_s\} = \left(\sum_s p_s\right)^N$。

从而 $\mathbb{E}[(a_s - \mathbb{E}[a_s])^2] = \mathbb{E}[a_s^2] - \mathbb{E}[a_s]^2 = \left(p_s \dfrac{\partial}{\partial p_s}\right)^2 \left(\sum_s p_s\right)^N - \left[p_s \dfrac{\partial}{\partial p_s}\left(\sum_s p_s\right)^N\right]^2 = \mathbb{E}[a_s]$。