习题 III

截止时间：2021. 3. 23（周二）

姓名：陈 稼 霖
学号：45875852
成绩：________

第 1 题 得分: ________. 证明大整数 N 阶乘的 Sterling 公式

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + O(\ln N)$$

其中 $O(\ln N)$ 表示误差与 $\ln N$ 同阶. （一个简单的证明方法是考虑用矩形法近似积分 $\int_1^N \mathrm{d}x\,\ln x$.）

证: 对于大整数 N，

$$\ln N! = \sum_{n=1}^{N} \ln n \approx \int_1^N \mathrm{d}x\,\ln x = (x\ln x)_1^N - \int_1^N x\,\mathrm{d}(\ln x) = N\ln N - \int_1^N \mathrm{d}x = N(\ln N - 1) + 1 \approx N(\ln N - 1). \tag{1}$$

以上证明了 $\ln N!$ 的近似值，下面来讨论 $\ln N!$ 与其近似值之间的误差 $\ln N! - N(\ln N - 1)$. 由于对 $\forall N \geq 4$，

$$\left(\frac{N+1}{N}\right)^{N+1} = \left(1 + \frac{1}{N}\right)^{N+1} = \left(1 + \frac{1}{N}\right)\left(1 + \frac{1}{N}\right)^{N} \leq \left(1 + \frac{1}{N}\right)e \leq N \tag{2}$$

$$\Longleftrightarrow (N+1)^{N+1} \leq N^{N+2} \tag{3}$$

$$\Longleftrightarrow (N+1)\ln(N+1) \leq (N+2)\ln N \tag{4}$$

$$\Longleftrightarrow (N+1)\ln(N+1) - N \leq (N+2)\ln N - N \tag{5}$$

$$\left[\text{利用} \ln N! = \sum_{n=1}^{N} \ln N \leq \int_1^{N+1} \mathrm{d}x\,\ln x = (N+1)\ln(N+1) - N\right] \tag{6}$$

$$\Longleftrightarrow \ln N! \leq (N+2)\ln N - N \tag{7}$$

$$\Longleftrightarrow \ln N! - N(\ln N - 1) \leq 2\ln N, \tag{8}$$

即对 $\forall N \geq 4$，存在 $M = 2$，使得 $\ln N! - N(\ln N - 1) \leq M\ln N$，即误差与 $\ln N$ 同阶.

综上，

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + O(\ln N). \tag{9}$$

□

第 2 题 得分: ________. 考虑由 M 个相同的 S 系统，M' 个相同的 S' 系统等等组成的一个正则系综. 系综中的系统处在不同的位置但相互热接触. 令系统 $S, S', \cdots$ 的 Hamiltonian 为 $H, H', \cdots$，其本征态和本征能量由下列方程给出

$$H\psi_i = E_j\psi_j$$
$$H'\psi'_j = E'_j\psi'_j$$
$$\cdots$$

证明：找到某一特定系统 S 处于 ψ_j 状态的几率是

$$P_j = \frac{1}{Q}e^{-\beta E_j}.$$

找到某一特定系统 S' 处于 ψ'_j 状态的几率是

$$P'_j = \frac{1}{Q}e^{-\beta E'_j}$$

……

其中 $Q = \sum_j e^{-\beta E_j}$，$Q' = \sum_j e^{-\beta E'_j}$，$\cdots$.

证: 整个系综的 Hamiltonian 为

$$\mathcal{H}=\sum_{a=1}^{M}H_a+\sum_{a=1}^{M'}H_a'. \tag{10}$$

整个系综的波函数为

$$\Psi=\prod_{a=1}^{M}\psi^{(a)}\prod_{a=1}^{M'}\psi'^{(a)} \tag{11}$$

其中 $\psi^{(j)}$ 为系综中第 j 个 S 系统的本征态，$\psi'^{(j)}$ 为系综中第 j 个 S' 系统的本征态. 假设系综内系统按能量的分布为 $\{M_j,M_j'\}$，其中 M_j 为处于 H 的本征态 j 的系统数目，M_j' 为处于 H' 的本征态 j' 的系统数目，则系综内 S 系统的总数可表为

$$\sum_j M_j=M, \tag{12}$$

$$\sum_j M_j'=M'. \tag{13}$$

系综的总能量可表为

$$\sum_j M_jE_j+\sum_j M_j'E_j'=\varepsilon. \tag{14}$$

对应于分布 $\{M_j,M_j'\}$ 的系综状态数为

$$\Omega(\{M_j,M_j'\})=\frac{M!}{\prod_j M_j!}\frac{M'!}{\prod_j M_j'!}. \tag{15}$$

对应于不限定 S' 系统分布，而 S' 系统分布为 $\{M_j\}$ 的系综的状态数为

$$\Omega(\{M_j\})=\sum_{\{M_j'\}}\Omega(\{M_j,M_j'\}). \tag{16}$$

对应于不限定 S' 系统分布，而 S' 系统分布为 $\{M_j\}$ 的系综的状态数为

$$\Omega(\{M_j'\})=\sum_{\{M_j\}}\Omega(\{M_j,M_j'\}). \tag{17}$$

给定 M, M' 和 ϵ 下系综状态总数为

$$\Omega=\sum_{\{M_j,M_j'\}}\Omega(\{M_j,M_j'\}). \tag{18}$$

求 $\Omega(\{M_j,M_j'\})$ 关于 $\{M_j,M_j'\}$ 在固定 M, M', ε 条件下的最大值：

$$\frac{\partial}{\partial M_j}\left[\ln\Omega(\{M_j,M_j'\})-\alpha_1\sum_j M_j-\alpha_2\sum_j M_j'-\beta\left(\sum_j M_jE_j+\sum_j M_j'E_j'\right)\right]=0, \tag{19}$$

$$\frac{\partial}{\partial M_j'}\left[\ln\Omega(\{M_j,M_j'\})-\alpha_1\sum_j M_j-\alpha_2\sum_j M_j'-\beta\left(\sum_j M_jE_j+\sum_j M_j'E_j'\right)\right]=0, \tag{20}$$

其中 α 和 β 为 Lagrangian 不定乘子. 当 $M\to\infty$ 时，$M_j\to\infty$，利用 Sterling 公式，有

$$\ln\Omega(\{M_j\})\approx M(\ln M-1)-\sum_j M_j(\ln M_j-1)+M'(\ln M'-1)-\sum_j M_j'(\ln M_j'-1). \tag{21}$$

上两式分别代入式 (19) 和 (20)，得

$$-\ln M_j-\alpha_1-\beta E_j=0, \tag{22}$$
$$-\ln M'_j-\alpha_2-\beta E'_j=0. \tag{23}$$

故该系综的最可几分布为

$$M_j=e^{-\alpha_1-\beta E_j}, \tag{24}$$
$$M'_j=e^{-\alpha_2-\beta E'_j} \tag{25}$$

找到某一特定系统 S 处于 ψ_j 状态的几率约等于最可几分布内系统处于本征态 ψ_j 的几率

$$P_j=\frac{M_j}{M}=\frac{e^{-\alpha_1-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\alpha_1-\beta E_j}}=\frac{1}{Q}e^{-\beta E_j}, \tag{26}$$

其中 $Q=\sum_j e^{-\beta E_j}$. 找到某一特定系统 S' 处于 ψ'_j 状态的几率约等于最可几分布内系统处于本征态 ψ'_j 的几率

$$P'_j=\frac{M'_j}{M}=\frac{e^{-\alpha_2-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\alpha_2-\beta E'_j}}=\frac{1}{Q'}e^{-\beta E'_j}, \tag{27}$$

其中 $Q'=\sum_j e^{-\beta E'_j}$. □

第 3 题 得分: ________. 证明巨正则系综的最可几分布内粒子数的涨落为

$$\frac{\Delta N}{\langle N\rangle}=\sqrt{\frac{kT\rho\kappa_T}{\langle N\rangle}}$$

其中 $\rho=\langle N\rangle/V$ 为密度，$\Delta N^2=(N-\langle N\rangle)^2$ 的平均值（均方偏差），κ_T 为等温压缩系数. 由此可见 $\kappa_T>0$.

证: 巨正则系综的最可几分布的平均粒子数为

$$\langle N\rangle=\sum_N\sum_{j(N)}P_{j(N)}N=\frac{\sum_N\sum_{j(N)}Ne^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}}{\sum_N\sum_{j(N)}e^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}}. \tag{28}$$

注意到

$$\begin{aligned}\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\gamma}=&\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{\sum_N\sum_{j(N)}Ne^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}}{\sum_N\sum_{j(N)}e^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}}\right) && (29)\\ =&-\frac{\sum_N\sum_{j(N)}N^2e^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}}{\sum_N\sum_{j(N)}e^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}}+\frac{\left(\sum_N\sum_{j(N)}Ne^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}\right)}{\left(\sum_N\sum_{j(N)}e^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}\right)} && (30)\\ =&-\langle N^2\rangle+\langle N\rangle^2. && (31)\end{aligned}$$

巨正则系综的最可几分布内粒子数的均方偏差

$$(\Delta N)^2=\langle(N-\langle N\rangle)^2\rangle=\langle N^2\rangle-\langle N\rangle^2=-\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\gamma}. \tag{32}$$

由于

$$\gamma=-\frac{\mu}{kT}, \tag{33}$$

故有

$$(\Delta N)^2=-\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\gamma}=kT\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \tag{34}$$

巨正则系综的最可几分布内粒子数的涨落为

$$\frac{\Delta N}{\langle N\rangle}=\sqrt{\frac{kT}{\langle N\rangle^2}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}}. \tag{35}$$

由于 Gibbs 势的全微分为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G=&-S\,\mathrm{d}T+V\,\mathrm{d}P+\mu\,\mathrm{d}N=-(\langle N\rangle s)\,\mathrm{d}T+(\langle N\rangle v)\,\mathrm{d}P+\mu\,\mathrm{d}\langle N\rangle\\=&\mathrm{d}(\langle N\rangle\mu)=\langle N\rangle\,\mathrm{d}\mu+\mu\,\mathrm{d}(\langle N\rangle),\end{aligned} \tag{36}$$

其中 $s=\frac{S}{\langle N\rangle}$, $v=\frac{V}{\langle N\rangle}$ 分别是单粒子对应的熵和体积, 化学势的全微分为

$$\mathrm{d}\mu=v\,\mathrm{d}p-s\,\mathrm{d}T. \tag{37}$$

由上式得，

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T=v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \tag{38}$$

同时由于 $v=\frac{V}{\langle N\rangle}$，在保持 V 不变而 $\langle N\rangle$ 发生变化的情况下，上式可表为

$$\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial v}\left(\frac{\partial\mu}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial v}{\partial\langle N\rangle}\right)^{-1}\left(\frac{\partial\mu}{\partial\langle N\rangle}\right)=-\frac{\langle N\rangle^2}{V}\left(\frac{\partial\mu}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}=v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \tag{39}$$

$$\Longrightarrow\frac{1}{\langle N\rangle^2}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}=\frac{1}{V}\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{40}$$

上式代入式 (35) 得

$$\frac{\Delta N}{\langle N\rangle}=\sqrt{kT\frac{1}{V}\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}=\sqrt{kT\frac{\rho}{\langle N\rangle}\kappa_T}, \tag{41}$$

其中 $\rho=\frac{\langle N\rangle}{V}$ 为粒子数密度，$\kappa_T=\frac{1}{v}\left(\frac{v}{p}\right)_T$ 为等温压缩系数. □