2. 正则系综和广义系综

2.1 正则系综

2.1.1 正则系综和配分函数

所谓正则系综，就是固定了 N, V, T 作为状态参量的系综。一般来说，我们可以将正则系综看作微正则系综的一个子系统。让正则系综与热库接触（reservoir）。当正则系综和环境达到热平衡的时候，两者就构成了一个微正则系综。

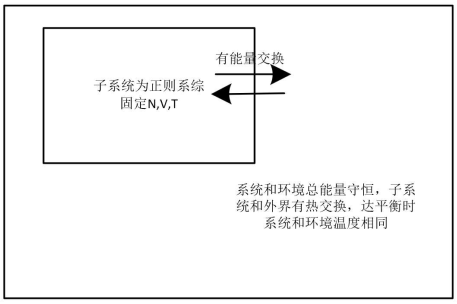

图 2.1: 正则系综

系统和环境的总能量是一个定值

$$E_{sys} + E_{envir} = E_0 \tag{2.1.1}$$

所以 $E_{envir} = E_0 - E_{sys}$，考虑系统处于能量 E_{sys} 时的概率，显然，应该正比于这个时刻系统和环境的状态数之积

$$p(E_{sys}) \propto \Omega_{sys}(E_{sys})\Omega(E_0 - E_{sys}) \tag{2.1.2}$$

我们可以直接考虑系统处于某一个状态的概率，于是

$$\begin{aligned} p(E_{sys}) &\propto \Omega(E_0 - E_{sys}) \\ &= e^{\ln\Omega(E_0 - E_{sys})} \end{aligned} \tag{2.1.3}$$

假设 $E_0 \ll E_{sys}$，因此

$$\ln\Omega(E_0 - E_{sys}) = \ln\Omega(E_0) - E_{sys}\left.\frac{\partial\Omega}{\partial E}\right|_{E=E_0} \tag{2.1.4}$$

Definition 2.1 定义

$$\beta = \left.\frac{\partial\Omega}{\partial E}\right|_{E=E_0} \tag{2.1.5}$$

因为对于微正则系综 E_0 是一个常数，因此 $\Omega(E_0)$ 也是一个常数，所以

$$p \propto e^{-\beta E_{sys}} \tag{2.1.6}$$

归一化之后可以得到

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_{sys}}}{\sum e^{-\beta E_{sys}}} \tag{2.1.7}$$

其中，求和是对所有可能的状态求和。

Definition 2.2 我们记

$$Q = \sum e^{-\beta E_{sys}(N,V)} = Q(N,V,T) \tag{2.1.8}$$

为系统的配分函数。

当然，对系统的所有状态的求和也可以变换成对能级的求和

$$\begin{aligned} Q &= \sum e^{-\beta E_{sys}(N,V)} = \sum_E \Omega(E)e^{-\beta E} \\ &= \int_0^{+\infty} \overline{\Omega}(E)e^{-\beta E}\mathrm{d}E \end{aligned} \tag{2.1.9}$$

2.1.2 均值与涨落

首先我们来考虑能量的均值

$$\begin{aligned} \langle E\rangle &= \sum_v p_v E_v = \sum_v \frac{e^{-\beta E_v}E_v}{Q} \\ &= -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} \end{aligned} \tag{2.1.10}$$

然后我们就可以来考虑能量的涨落

$$\Delta E^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 \tag{2.1.11}$$

对于 $\langle E^2\rangle$，我们有

$$\begin{aligned}\langle E^2\rangle &= \sum_v p_v E_v^2 = \sum_v \frac{e^{-\beta E_v}E_v^2}{Q} \\ &= \frac{1}{Q}\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2}\end{aligned} \tag{2.1.12}$$

因此

$$\begin{aligned}\Delta^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 &= \frac{1}{Q}\frac{\partial^2 Q}{\partial\beta^2} - \frac{1}{Q^2}\left(\frac{\partial^1 Q}{\partial\beta^1}\right)^2 \\ &= \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial\beta}\right) \\ &= -\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\beta}\end{aligned} \tag{2.1.13}$$

一个有用的微分关系：

$$\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial\beta} = -kT^2\frac{\partial}{\partial T} \tag{2.1.14}$$

因此就有了

$$\Delta E^2 = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\beta} = kT^2\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = kT^2 C_V \tag{2.1.15}$$

Definition 2.3 定义涨落的相对值为

$$\sigma_E = \frac{\sqrt{\Delta E^2}}{\langle E\rangle} = \frac{\sqrt{kT^2C_V}}{\langle E\rangle} \sim O(\frac{1}{\sqrt{N}}) \tag{2.1.16}$$

这里的 C_V 和 $\langle E\rangle$ 都是广延量与 N 成线性关系。这个结果表明，当 N 很大的时候，能量的涨落非常小的，于是在平衡时，正则系综趋于零的能量涨落并不和微正则系综固定的能量相矛盾。

2.1.3 能量的正则分布

我们知道系统处于某一个特定的能级的概率为

$$p(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Q}\Omega(E) \tag{2.1.17}$$

所以

$$\ln p(E) = \ln\Omega(E) - \beta E - \ln Q \tag{2.1.18}$$

现在我们关心的是它在 $\langle E\rangle$ 附近的分布，于是我们对他做 Taylor 展开

$$\ln p(E) = \ln p(\langle E\rangle) + \left.\frac{\partial \ln p}{\partial E}\right|_{E=\langle E\rangle}(E-\langle E\rangle) + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2\ln p}{\partial E^2}\right|_{E=\langle E\rangle}(E-\langle E\rangle)^2 + \cdots \tag{2.1.19}$$

我们通常写的热力学关系式中的热力学量实际上都是他们的均值，实际上

$$\left(\frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E}\right)_{N,V} \neq \beta. \tag{2.1.20}$$

而是

$$\left(\frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E}\right)_{N,V}\Bigg|_{E=\langle E\rangle} = \beta. \tag{2.1.21}$$

我们有

$$\frac{\partial \ln p}{\partial E}\Bigg|_{E=\langle E\rangle} = \left(\frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E}\right)_{N,V}\Bigg|_{E=\langle E\rangle} - \beta = 0 \tag{2.1.22}$$

与此同时

$$\frac{\partial^2 \ln p}{\partial E^2}\Bigg|_{E=\langle E\rangle} = \frac{\partial^2 \ln(\Omega(E))}{\partial E^2}\Bigg|_{E=\langle E\rangle} = \frac{\partial \beta}{\partial \langle E\rangle} = -\frac{1}{\Delta E^2} < 0 \tag{2.1.23}$$

所以 $E = \langle E\rangle$ 时 $p(E)$ 取极大值, 于是我们有

$$\ln p(E) = \ln p(\langle E\rangle) - \frac{1}{2}\frac{1}{\Delta E^2}(E-\langle E\rangle)^2 + O(E^2) \tag{2.1.24}$$

也即

$$p(E) = p(\langle E\rangle)\exp\left(-\frac{1}{2\Delta E^2}(E-\langle E\rangle)^2\right) \tag{2.1.25}$$

$p(E)$ 形式上满足高斯分布，我们可以做一个简单的估算，$N \sim 10^{22}$，$\sigma_E \sim 10^{-11}$，$\left|\frac{\delta E}{\langle E\rangle}\right| \sim 10^{-10}$ 于是就有

$$\frac{p(E)}{p(\langle E\rangle)} = e^{-\frac{1}{2}\frac{10^{-20}}{10^{-22}}} = e^{-50} \sim 10^{-22} \tag{2.1.26}$$

所以这个分布实际上非常地尖锐，接近 $\delta(\langle E\rangle)$。也就有

$$Q = \sum \omega(E)e^{-\beta E} \sim \omega(\langle E\rangle)e^{-\beta\langle E\rangle} \tag{2.1.27}$$

2.1.4 其他热力学关系

回顾我们的热力学基本关系式，我们有

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \tag{2.1.28}$$

对 E 做一个勒让德变换，我们可以得到 Helmholtz 自由能

Definition 2.4 (Helmholtz 自由能)

$$A = E - TS \tag{2.1.29}$$

我们可以得到

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}E - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S = \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S \tag{2.1.30}$$

所以就有

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{2.1.31}$$

由 Gibbs-Helmholtz 关系

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{A}{T}\right)_{N,V} &= \frac{1}{T}\frac{\partial A}{\partial T} - \frac{A}{T^2} \\ &= -\frac{S}{T} - \frac{E-TS}{T^2} = -\frac{E}{T^2}\end{aligned} \tag{2.1.32}$$

回顾前面提到的数学关系

$$\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2}\frac{\partial}{\partial \beta} \tag{2.1.33}$$

于是我们有

$$\frac{\partial(\beta A)}{\partial \beta} = E \tag{2.1.34}$$

回顾正则系综中的结论

$$\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} \tag{2.1.35}$$

因此

$$\frac{\partial(\beta A)}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} \tag{2.1.36}$$

所以 βA 和 $-\ln Q$ 只能相差一个关于 N,V 的常数，于是我们有

$$A = -kT\ln Q + kTf(N,V) \tag{2.1.37}$$

我们考虑 $T\to 0$ 的情形，于是我们有

$$\lim_{T\to 0} A = \lim_{T\to 0} E - TS = E_0 - k_B T\log\Omega(E_0) \tag{2.1.38}$$

这个时候的配分函数

$$Q = \Omega(E_0)e^{-\beta E_0} + \Omega(E_1)e^{-\beta E_1} + \cdots \tag{2.1.39}$$

当 $T\to 0$ 的时候，$e^{-\beta E_1}$ 会远远小于 $e^{-\beta E_0}$，于是我们有

$$\lim_{T\to 0} A = -kT\ln Q + kTf(N,V) = E_0 - kT\log\Omega(E_0) + kTf(N,V) \tag{2.1.40}$$

与上式对比可知 $f(N,V)=0$，这个结果对任意的 N,V 都应该成立，因此 $f(N,V)\equiv 0$。于是我们有

$$A = -kT\ln Q \tag{2.1.41}$$

从而

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} = k\ln Q + kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = k\ln Q - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} \tag{2.1.42}$$

结合正则系综的结论2.1.10，我们就可以得到

$$S = k\ln Q + \frac{\langle E\rangle}{T} \tag{2.1.43}$$

所以对于热力学极限情形就有

$$Q = \Omega(\langle E\rangle)e^{-\beta\langle E\rangle} \tag{2.1.44}$$

即

$$A = -kT\ln Q = -kT\left(\ln\Omega(\langle E\rangle) + \beta\langle E\rangle\right) = E - TS \tag{2.1.45}$$

这就又回到了我们最初的定义，这表明我们的理论是自洽的。

再结合我们的热力学基本公式

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N - kT\mathrm{d}\ln Q - k\ln Q\mathrm{d}T \tag{2.1.46}$$

移项整理后可以得到

$$\ln Q = \beta\left[(S - k\ln Q)\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V - \mu\mathrm{d}N\right] \tag{2.1.47}$$

即有

$$\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} = \beta(S - k\ln Q), \quad \left(\frac{\partial\ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} = -\beta p, \quad \left(\frac{\partial\ln Q}{\partial N}\right)_{T,V} = \beta\mu \tag{2.1.48}$$

到目前为止，正则系综配分函数与宏观热力学量之间的主要关系均已导出。

2.1.5 Gibbs 熵公式

前面我们提到的 Boltzman 公式 $S = k_B\ln\Omega$ 是熵的一种表述形式，这种表述形式一般只对平衡态有效。熵还有另外一种更加普适的表述——Gibbs 熵

Definition 2.5 (**Gibbs 熵**)

$$S = -k\sum_v p_v\ln p_v \tag{2.1.49}$$

这个结果看起来有点像 $\ln p_v$ 的系综平均，不过当然不存在 $S_v = -k\ln p_v$，因为熵建立在大量统计的基础上，单个微观态不能够有熵。

我们可以看到，对于我们之前讨论的微正则系综和正则系综，Gibbs 熵和 Boltzman 熵是等价的。对于微正则系综，我们有

$$S = -k\sum_v p_v\ln p_v = -k\sum_{i=1}^{\Omega}\frac{1}{\Omega}\ln\frac{1}{\Omega} = k\ln\Omega \tag{2.1.50}$$

对于正则系综，则有

$$\begin{aligned} S &= -k\sum_v p_v\ln p_v = -k\sum_v\frac{e^{-\beta E_v}}{Q}\ln\left(\frac{e^{-\beta E_v}}{Q}\right) \\ &= -k\sum_v\frac{e^{-\beta E_v}}{Q}\left(-\beta E_v - \ln Q\right) \\ &= k\ln Q + \frac{\langle E\rangle}{T} \end{aligned} \tag{2.1.51}$$

2.1.6 总结

相比于微正则系综，正则系综的能量变成了一个变量，因此我们可以比较方便的讨论有关能量的问题。我们现在对正则系综的研究范式做一个总结。

正则系综的研究范式

1. 明确系统的状态参量为 N, V, T；
2. 构建一个系统和环境的总体微正则系综，将系统作为对环境的微扰得到任意一个微观态的概率 $p_v \propto e^{-\beta E_v}$，并引入正则配分函数

$$Q = \sum_v e^{-\beta E_v} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \tag{2.1.52}$$

3. 从使用配分函数表达的概率触发，导出有关能量的均值、方差以及概率分布等基本规律；
4. 引入 $A = E - TS$，结合热力学关系进一步推出 S, p, μ 等其他宏观热力学量。

Example 2.1 假设一个长宽高均为 L 的立方体中有 N 个理想气体分子，尝试求这个体系的熵。

解：如果两个系统之间的相互作用很弱，那么它们的总能量近似满足

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tag{2.1.53}$$

对于配分函数 Z，我们就有

$$\begin{aligned} Z &= \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} \\ &= \sum_{s_1} \sum_{s_2} e^{-\varepsilon_{s_1}/\tau} e^{-\varepsilon_{s_2}/\tau} \\ &= \sum_{s_1} e^{-\varepsilon_{s_1}/\tau} \sum_{s_2} e^{-\varepsilon_{s_2}/\tau} \\ &= Z_1 Z_2 \end{aligned} \tag{2.1.54}$$

这个结论可以直接推广到多个弱相互作用的系统的组合，于是对于一个粒子数为 N 的理想气体系统就有

$$Z_N = Z_1^N \tag{2.1.55}$$

因此，只要了解了一个粒子的配分函数，就可以了解这个系统的配分函数，而理想气体中的一个粒子可以看作三维势箱中的粒子，因此就有

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{2.1.56}$$

于是配分函数 Z_1 就满足

$$Z_1 = \sum_n \exp(-\frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2m\tau L^2}) = \left[\sum_{n_x} \exp(-\frac{\hbar^2\pi^2 n_x^2}{2m\tau L^2})\right]^3 \tag{2.1.57}$$

对于 L 很大的情形，这里的求和可以转换成积分

$$Z_1 = \left[\int_0^{+\infty} \mathrm{d}n_x \exp(-\frac{\hbar^2\pi^2 n_x^2}{2m\tau L^2})\right]^3 = \left(\frac{L}{\sqrt{2\hbar^2\pi/m\tau}}\right)^3 = V\cdot\left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{2.1.58}$$

定义

$$n_Q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{2.1.59}$$

于是

$$Z_1 = V\cdot n_Q \tag{2.1.60}$$

于是

$$Z = Z_1^N = V^N \cdot n_Q^N \tag{2.1.61}$$

看起来到目前为止我们的推导是没有问题的，不过
Gibbs 给出的修正是

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \tag{2.1.62}$$

尽管它还不够正确，但是它已经可以给出比较正确的答案。而

$$F = -\tau\ln Z = -N\tau\ln Z_1 + \tau\ln N! \tag{2.1.63}$$

而

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial\tau}\right)_V = N\left[\ln\left(\frac{Z_1}{N}\right)+\frac{5}{2}\right] = N\left[\ln\left(\frac{n_Q}{n}\right)+\frac{5}{2}\right] \tag{2.1.64}$$

这就是大名鼎鼎的 Sackur-Tetrode 方程。

2.2 广义系综

我们将巨正则系综和等温等压系综统称为广义系综。这两个系综很类似，它们都是通过正则系综进一步释放一个变量得到的。

系综	状态参量	相比正则系综	引入变量
巨正则系综	μ, V, T	释放 $X = N$，保留 $Y = V$	$\zeta = -\beta\mu$
等温等压系综	N, p, T	释放 $X = V$，保留 $Y = N$	$\zeta = \beta p$

表 2.1: 巨正则系综和等温等压系综的比较

我们可以借鉴从微正则系综过渡到正则系综的办法，进一步将新引入的变量也作为参量，从而将广义系综也视作微正则系综的子系统。目标系统的 E_ν 和 X_ν 都允许涨落。状态参量为 X, Y, T。

对于每一个微观态 $\{E_v, X_v\}$，由等概率原理，我们知道其出现的概率等于

$$\begin{aligned}p_v &\propto \Omega_v(\text{Total}) \\ &= \Omega_B(E_B, X_B)\Omega_s(E_s, X_s) = \Omega_B(E-E_s, X-X_s) \\ &= e^{\ln\Omega_B(E-E_s,X-X_s)}\end{aligned} \tag{2.2.1}$$

假设我们的环境充分地大，因此可以吧 E_v 和 X_v 看作一阶微扰

$$\ln\Omega_B(E-E_s, X-X_s) = \ln\Omega_B(E,X) - \left(\frac{\partial\ln\Omega_B}{\partial E}\right)_{X,Y} E_v - \left(\frac{\partial\ln\Omega_B}{\partial X}\right)_{E,Y} X_v \tag{2.2.2}$$

对于微正则系综，我们有

$$\left(\frac{\partial\ln\Omega_B}{\partial E}\right)_{X,Y} = \beta, \quad \left(\frac{\partial\ln\Omega_B}{\partial X}\right)_{E,Y} = \zeta. \tag{2.2.3}$$

于是就可以得到

$$p_v \propto e^{-\beta E_v - \zeta X_v} \tag{2.2.4}$$

于是我们定义广义配分函数

Definition 2.6 (广义配分函数)

$$\Xi = \sum_v e^{-\beta E_v - \zeta X_v} \tag{2.2.5}$$

显然

$$\Xi = \Xi(\beta, \zeta, Y) \tag{2.2.6}$$

因此任意一个状态出现的概率为

$$p_v(E_v, X_v) = \frac{e^{-\beta E_v - \zeta X_v}}{\Xi} \tag{2.2.7}$$

因此类似前面在正则系综中的推导，我们就可以得到能量和 X 的均值和涨落分别为

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= \sum_v p_v E_v = -\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)_{Y,\zeta}, \\ \langle\Delta E^2\rangle &= \sum_v p_v E_v^2 - \langle E\rangle^2 = \left(\frac{\partial^2\ln\Xi}{\partial\beta^2}\right)_{Y,\zeta}, \\ \langle X\rangle &= \sum_v p_v X_v = -\left(\frac{\partial^2\ln\Xi}{\partial\zeta^2}\right)_{Y,\beta}, \\ \langle\Delta X^2\rangle &= \sum_v p_v X_v^2 - \langle X\rangle^2 = \left(\frac{\partial^2\ln\Xi}{\partial\zeta^2}\right)_{Y,\beta}.\end{aligned} \tag{2.2.8}$$

有了广义配分函数，我们就可以在此基础上使用 Gibbs 熵公式来求解熵

$$\begin{aligned}S &= -k_B\sum_v p_v\ln p_v \\ &= -k_B\sum_v p_v(-\beta E_v - \zeta X_v - \ln\Xi) \\ &= k_B(\beta\sum_v p_v E_v + \zeta\sum_v p_v X_v + \ln\Xi)\end{aligned} \tag{2.2.9}$$

所以

$$S = k_B(\ln \Xi + \beta E + \zeta X) \tag{2.2.10}$$

当然我们也可以利用基本热力学关系

$$\mathrm{d}E = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N \tag{2.2.11}$$

从而

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S &= \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \frac{p}{T}\mathrm{d}V + \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N \\ &= k_B(\beta\mathrm{d}E + \beta p\mathrm{d}V - \beta\mu\mathrm{d}N) \end{aligned} \tag{2.2.12}$$

对于广义系综，应该有 $\mathrm{d}Y = 0$，所以上式就化为了

$$\mathrm{d}S = k_B(\beta\mathrm{d}E + \zeta\mathrm{d}X) \tag{2.2.13}$$

不过这还不是全微分的形式，没有办法直接积分，注意到

$$\mathrm{d}\ln \Xi = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{Y,\zeta}\mathrm{d}\beta + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \zeta}\right)_{Y,\beta}\mathrm{d}\zeta = -E\mathrm{d}\beta - X\mathrm{d}\zeta. \tag{2.2.14}$$

于是就有

$$k_B\mathrm{d}(\ln \xi + \beta E + \zeta X) = k_B(\beta\mathrm{d}E + \zeta\mathrm{d}X) = \mathrm{d}S \tag{2.2.15}$$

因此就有

$$S = k_B(\ln \Xi + \beta E + \zeta X) \tag{2.2.16}$$

完成了上面的讨论之后，我们来具体地看这两个系综。

2.2.1 巨正则系综

巨正则系综的热力学关系

巨正则系综的状态参量为 μ, V, T，所以 $\zeta = -\beta\mu$ 因此有配分函数为

$$\Xi = \sum_{v} e^{-\beta E_v - \mu N_v} \tag{2.2.17}$$

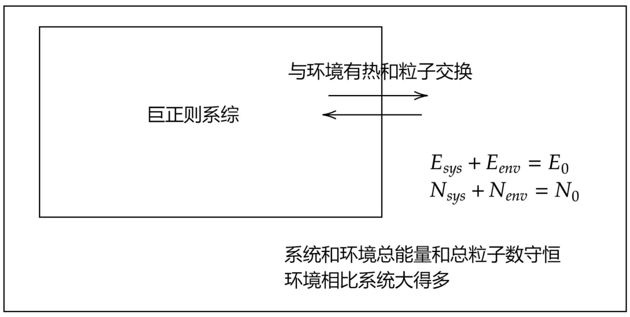

图 2.2: 巨正则系综

和任一微观态的概率 p_v 为

$$p_v = \frac{e^{-\beta E_v - \mu N_v}}{\Xi} \tag{2.2.18}$$

其熵的表达式为

$$S = k_B(\ln\Xi + \beta E - \beta\mu N) = k_B \ln\Xi + \frac{E - \mu N}{T} \tag{2.2.19}$$

从其熵的表达式我们不难得到

$$k_B T \ln\xi = TS - E + \mu N = -A + G = pV \tag{2.2.20}$$

即 $pV = k_B T \ln\Xi$，因此就有

$$\mathrm{d}(pV) = p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = k_B T\mathrm{d}\ln\Xi + k_B \ln\xi \mathrm{d}T \tag{2.2.21}$$

我们已知系统的 μ, V, T，利用 $\ln\Xi$ 可以直接求出

$$E = \langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\beta}\right)_{\zeta,V} \tag{2.2.22}$$

$$N = \langle N\rangle = -\left(\frac{\partial \ln\Xi}{\partial(-\beta\mu)}\right)_{\beta,V} \tag{2.2.23}$$

$$S = k_B \ln\Xi + \frac{E - \mu N}{T} \tag{2.2.24}$$

$$\tag{2.2.25}$$

为了求出其他热力学量，我们利用

$$\mathrm{d}\ln\Xi = \beta p\mathrm{d}V + \beta V\mathrm{d}p - k_B\beta\ln\Xi\mathrm{d}T \tag{2.2.26}$$

而

$$\mathrm{d}G = \mu\mathrm{d}N + N\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N \tag{2.2.27}$$

所以 $V\mathrm{d}p = S\mathrm{d}T + N\mathrm{d}\mu$，于是有

$$\mathrm{d}\ln\Xi = \beta p\mathrm{d}V + \beta(S - K_B\ln\Xi)\mathrm{d}T + \beta N\mathrm{d}\mu \tag{2.2.28}$$

进而有

$$p = k_B T\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial V}\right)_{\mu,T} \tag{2.2.29}$$

接下来我们讨论 E 和 N 的涨落，在正则系综中，我们有结论

$$\Delta E^2 = kT^2\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = kT^2 C_V \tag{2.2.30}$$

对于 N 的涨落，我们有

$$\Delta N^2 = \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial(\beta\mu)}\right)_{\beta,V} = kT\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{V,T} \tag{2.2.31}$$

由数学结论

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{2.2.32}$$

所以就有

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T} \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{\mu,T} = -1 \tag{2.2.33}$$

所以

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{N,T} \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\mu,T} \tag{2.2.34}$$

注意到

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N = \mu\mathrm{d}N + N\mathrm{d}\mu \tag{2.2.35}$$

所以就有

$$N\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \tag{2.2.36}$$

因此有 Maxwell 关系

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial N} \tag{2.2.37}$$

以及

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N} \tag{2.2.38}$$

因此

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,\mu} = \frac{V}{N} \tag{2.2.39}$$

所以

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T} = -\frac{N}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{N,T} = -\frac{N}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{N,T} = -\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{N^2}{V}\kappa \tag{2.2.40}$$

其中

$$\kappa = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{N,T} \tag{2.2.41}$$

我们称为体变模量。所以

$$\Delta N^2 = kT\left(\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \frac{kTN^2\kappa}{V} \tag{2.2.42}$$

N 的巨正则分布

因为任意微观态的概率为

$$p_v = \frac{1}{\Xi}\exp\left(-\frac{E_v - \mu N_v}{kT}\right) \tag{2.2.43}$$

并且

$$N_v = N_v(E_v, V) \tag{2.2.44}$$

所以

$$p(N_v = N) = \sum_{v, N_v = N} p_v = \frac{e^{\beta\mu N}}{\Xi}\sum_{v, N_v = N} e^{-\beta E_v(N,v)} = \frac{e^{\beta\mu N}}{\Xi}Q(N,V,T) \tag{2.2.45}$$

因此

$$\ln p(N) = \beta\mu N - \ln \Xi(\mu, V, T) + \ln Q(N, V, T) \tag{2.2.46}$$

对 $\ln p(N)$ 在 $\langle N\rangle$ 附近做 Taylor 展开，可以得到

$$\ln p(N)=\ln p(\langle N\rangle)+\left.\frac{\partial \ln p(\langle N\rangle)}{\partial N}\right|_{\langle N\rangle}(N-\langle N\rangle)+\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 \ln p(\langle N\rangle)}{\partial N^2}\right|_{\langle N\rangle}(N-\langle N\rangle)^2+o(N^2) \tag{2.2.47}$$

考虑到

$$\frac{\partial \ln p(N)}{\partial N}=\beta\mu+\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{V,T}=\beta\mu-\beta\mu=0 \tag{2.2.48}$$

而

$$\frac{\partial^2 \ln p(N)}{\partial N^2}=\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial N^2}\right)_{V,T} \tag{2.2.49}$$

因此

$$\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 \ln p(\langle N\rangle)}{\partial N^2}\right|_{\langle N\rangle}=\frac{\partial-\beta\mu}{\partial\langle N\rangle}=-\frac{1}{\Delta N^2} \tag{2.2.50}$$

也即

$$\ln p(N)=\ln p(\langle N\rangle)-\frac{1}{2}\frac{(N-\langle N\rangle)}{\Delta N^2} \tag{2.2.51}$$

因此 N 的概率分布为

$$p(N)=p(\langle N\rangle)\exp\left(-\frac{(N-\langle N\rangle)^2}{2\sigma_N^2}\right) \tag{2.2.52}$$

热力学极限情形

考虑 $N=\langle N\rangle$ 的时候

$$\Xi(\mu,V,T)=\sum_{v,N_v=\langle N\rangle}e^{-\beta E_v}=\sum_{v,N_v=\langle N\rangle}e^{-\beta E_v(\langle N\rangle,v)}=e^{\beta\mu\langle N\rangle}Q(\langle N\rangle,V,T) \tag{2.2.53}$$

这个时候

$$k_BT\ln\Xi=pV=\mu N+k_BT\ln Q(\langle N\rangle,V,T)=G-A \tag{2.2.54}$$

是自洽的。

2.2.2 等温等压系综

等温等压系综的状态参量为 N,p,T，有配分函数

$$\mathcal{Z}=(\beta p,N,\beta)=\sum_v e^{-\beta E_v-\beta pV_v} \tag{2.2.55}$$

以及相对应的熵

$$S=k_B\ln\mathcal{Z}+\frac{E+pV}{T} \tag{2.2.56}$$

核心热力学关系

$$k_BT\ln\mathcal{Z}=TS-E-pV=TS-H \tag{2.2.57}$$

即

$$G=-k_BT\ln\mathcal{Z} \tag{2.2.58}$$

其他的推导都是类似的，在这里就不赘述了

Checklist of Concepts

- ❏ 正则系综的定义、状态参量;
- ❏ 配分函数的定义及其应用;
- ❏ 能量的涨落、正则分布;
- ❏ Sackur-Tetrode 方程;
- ❏ Gibbs 熵的定义;
- ❏ Gibbs 熵和与 Boltzman 熵的联系;
- ❏ 广义系综的定义;
- ❏ 广义配分函数;
- ❏ 巨正则系综的定义;
- ❏ 粒子数的巨正则分布;