- 例子：理想气体

$$E=\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$$

实际上的能级是离散的，但能级间隔很小时，可认为连续.

对应的条件：$\underline{k_BT \gg \Delta E}$

计算配分函数：

$$Z=\int\frac{\prod_{i=1}^{N}d^3p_i\,d^3q_i}{h^{3N}N!}\cdot e^{-\beta\cdot\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}}$$

$$=\frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\cdot\left[\int dp\cdot e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}\right]^{3N}$$

$$=\frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\cdot\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}=\frac{V^N}{N!\,\lambda_T^{3N}}.\qquad \lambda_T:=\frac{h}{\sqrt{2\pi mk_BT}}.\ \text{热波长.}$$

注意到实际上我们并不需要计算 $\sum\Omega(E)\cdot e^{-\beta E}$！只需要用 $\{p_i,q_i\}$ 把 E 表示出来.

这里 $\Omega(E)$ 主要用于理清概念.

$$\ln Z=N\cdot\ln\left(\frac{V}{h^3}\cdot\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right)-N\ln N+N$$

$$=N\cdot\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}\right)+N.$$

热力学量：

$$\langle E\rangle=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=-N\cdot\left(-\frac{3}{2}\frac{1}{\beta}\right)=\frac{3}{2}Nk_BT.$$

$$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z=\frac{N}{\beta}\cdot\frac{1}{V}=\frac{Nk_BT}{V}.\quad\Rightarrow\quad PV=Nk_BT.$$

$$S=k_B\left(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)$$

$$=Nk_B\left[\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}\right)+\frac{5}{2}\right].$$

- 例子：二能级系统

伊辛磁体 $\sigma_i=\pm1.\quad\{\sigma_i\}_{i=1}^{N}$

能量 $\varepsilon_i=-\mu B\sigma_i.$

总能量 $E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i=-\mu B\sum_{i=1}^{N}\sigma_i$

$$Z=\sum_{\{\varepsilon_i\}}e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i}\quad\text{（对所有可能性求和）}$$

$$=\sum_{\{\sigma_i\}}e^{\beta\mu B\sum_{i=1}^{N}\sigma_i}$$

$$=\sum_{\{\sigma_i\}}\prod_{i=1}^{N}e^{\beta\mu B\sigma_i}\quad\text{（这一步是把对 }2^N\text{ 项求和恢复成 }N\text{ 个 2 项的积）}$$

$$=\prod_{i=1}^{N}\left(\sum_{\sigma_i=\pm1}e^{\beta\mu B\sigma_i}\right)=\left[2\cosh(\beta\mu B)\right]^N.$$

$$\ln Z=N\cdot\ln(2\cosh(\beta\mu B))$$

热力学量：

$$E=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=-N\mu B\cdot\tanh(\beta\mu B)$$

$$=-N\mu B\cdot\frac{e^{\beta\mu B}-e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B}+e^{-\beta\mu B}}$$

$$=N\cdot\frac{(-\mu B)\cdot e^{-(-\beta\mu B)}+(\mu B)\cdot e^{-\beta(\mu B)}}{e^{-(-\beta\mu B)}+e^{-(\beta\mu B)}}$$

$$=N\cdot\langle\varepsilon\rangle.$$

式中：$\langle\varepsilon\rangle$ 为单个自旋的平均能量.

$$\langle\varepsilon\rangle=P_+\varepsilon_++P_-\varepsilon_-,$$

$$P_\pm=\frac{e^{\mp\beta\mu B}}{z}.\qquad z:=e^{\beta\mu B}+e^{-\beta\mu B}.\ \underline{\text{单自由度配分函数}}.$$

- 注意：这两个例子，都是 N 个无相互作用的自由度！

这种情况下：$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i.$

$$Z=\sum_{\{\varepsilon_i\}}e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i}=\prod_{i=1}^{N}\left(\sum_{\varepsilon_i}e^{-\beta\varepsilon_i}\right)$$

$$=z^N.$$

⇒ 体系总的配分函数，等于单自由度之积！

- 对于全同粒子：$Z = \frac{1}{N!} z^N$.　例：理想气体，$z = \frac{V}{\lambda_T^3}$.

- 能量与平均能量 (Sloppy Language)

  $\langle E \rangle$, E^*, 有多接近？

  看 E 的涨落：$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$.　(记作 $\langle E^2 \rangle_c$)

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z.$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \ln Z = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta} Z\right)$$

$$= \frac{1}{Z}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2} Z - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)^2$$

$$= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$\Rightarrow \langle E^2 \rangle_c = \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \ln Z$$

$$= -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial\beta} \qquad \left(\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial\beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\right)$$

$$= k_B T^2 \cdot \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B T^2 C_V \propto N.$$

相对涨落：$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle_c}}{\langle E \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0$.　$N \to \infty$.

在概率统计当中，Z 为"特征函数"，是"矩"的生成函数，$\ln Z$ 生成的是"中心矩"。

继续求：

$$\langle E^n \rangle_c = (-1)^n \left(\frac{\partial}{\partial\beta}\right)^n \ln Z \propto N.$$

[$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ 和概率统计中矩的生成函数(特性函数)有相同的形式]

中心极限定理：

对于 N 个独立同分布的随机变量 $\{x_i\}$，(x_i 的均值为 0，方差为 1)

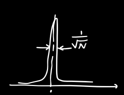
$$X = \sum_{i=1}^{N} x_i, \quad \langle X \rangle = N \cdot \langle x \rangle.$$

$$\langle X^2 \rangle_c = N \cdot \langle x^2 \rangle_c,$$

$$\langle X^n \rangle_c = N \cdot \langle x^n \rangle_c \propto N.$$

定义 $y = \frac{1}{N} X$，则当 $N \to \infty$ 时，

$$p(y) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \frac{\langle x^2 \rangle_c}{N}}} \cdot e^{-\frac{(y - \langle x \rangle)^2}{2 \cdot \frac{\langle x^2 \rangle_c}{N}}}.$$



[定理的证明用到了"特性函数"，核心是说：把 $e^{it\frac{x}{N}}$ 展开，领头阶非0项是 $-\frac{1}{2}\frac{t^2}{N^2} \cdot x^2$，$N \to \infty$ 时只剩这一项了]

[和之前讨论的"鞍点积分"很相似！]

$$p(E_n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$$

$$\langle E\rangle = \frac{1}{Z}\sum E_n e^{-\beta E_n}$$

$$= \frac{1}{Z}\cdot -\frac{\partial}{\partial\beta} Z$$

$$\langle E^2\rangle = \sum (E_n - \langle E\rangle)^2 e^{-\beta E_n}$$

$$\langle E\rangle = \int \Omega(E)\, dE\, (E) \cdot e^{-\beta E}\cdot \frac{1}{Z}$$

$$F(\beta) = \int \frac{\Omega(E)}{Z} e^{-\beta E} dE$$

不完全类比. 但很相似

E.

E. $\varphi_E(t) = \int f(E)\, e^{iEt} dt$.

$$y = \sum x_i$$

$$\langle y\rangle = N\cdot\langle x\rangle$$

$$\langle y\rangle_c = 0$$

$$\langle y^2\rangle_c = \langle \sum_i (x_i - \langle x\rangle)^2\rangle$$

$$= N\langle x^2\rangle + N\cdot\langle x\rangle^2 - 2N\cdot\langle x\rangle^2$$

$$= N(\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2) \propto N.$$

$$\langle \sum_i (x_i - \langle x\rangle)^n\rangle$$

$$= N\cdot\left(\sum_{k=0}^{n} (-1)^{n-k} \langle x^k\rangle \langle x\rangle^{n-k}\right)$$

$$\varphi_y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)\, e^{-ity} dy.$$

卷积 → 乘积. $\mu = 0$. $\sigma^2 = 1$.

$$\varphi_x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, e^{-itx} dx.$$

$x \to x/N$.

$$f(x)dx = f'(\tfrac{x}{N})\, d(\tfrac{x}{N})$$

$$\Rightarrow f'(\tfrac{x}{N}) = N\cdot f(x)$$

$$f(y) = f(x_1) * f(x_2) * \cdots * f(X - \sum x_i)$$

$$\varphi_{\frac{x}{N}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \underline{f'(\tfrac{x}{N})}\cdot e^{-it\frac{x}{N}} \underline{d\tfrac{x}{N}} \Rightarrow \varphi_y(t) = (\varphi_x(t))^N$$

$f(x)\,dx$ ✓

$\hookrightarrow (\varphi_x(t))^N$

$$\int \left(1 - it\frac{x}{N} - \frac{1}{2}t^2\frac{x^2}{N^2} + O(\tfrac{1}{N^2})\right) f(x)\,dx$$

$$= 1 - \frac{1}{2}t^2\cdot\frac{1}{N^2}\sigma^2 = 1 - \frac{t^2}{2N^2} + O(\tfrac{1}{N^2})$$

$$\langle X^n\rangle_c = \langle (X - \langle x\rangle)^n\rangle$$

$$= \left\langle \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} X^k (-\langle x\rangle)^{n-k} \right\rangle$$

$$= \sum_{k=0}^{n}\binom{n}{k}\langle x^k\rangle (-1)^{n-k}\langle x\rangle^{n-k}$$

设 x 的均值为0 ⇒ 中心矩 = $\langle x^n\rangle$.

$\langle x^n\rangle \propto N$?

$\langle x^n\rangle \propto N$.

$f(x)$. $F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, e^{-itx} dx$

$$F^{(n)}(t) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} (-ix)^n f(x)\, e^{-itx} dx$$

$$\underline{F^{(n)}(0)} = (-i)^n \langle x\rangle_n$$

n阶导.

$$\text{Gauss}: \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} e^{-itx} dx$$

$$= \int e^{-\frac{1}{2}(x+it)^2} dx\; e^{-\frac{t^2}{2}}$$

$$\Rightarrow \varphi_y(t) \overset{?}{=} e^{-\frac{t^2}{2}}$$

$$-\frac{x^2}{2\sigma^2} - itx$$

$$-\frac{1}{2\sigma^2}(x + it\sigma^2)^2 - \frac{t^2\sigma^2}{2}.$$

$$(1 - \frac{t^2}{2N^2})^N \to e^{-\frac{t^2}{2N}}. \Rightarrow \sigma = \frac{1}{\sqrt{N}}.\ \sigma^2 = \frac{1}{N}.$$

$$\Rightarrow y \sim e^{-\frac{y^2}{2}\cdot N}$$

$$y \sim e^{-N\cdot\frac{y^2}{2}} \quad e^{\cdots}$$

$O(\frac{1}{N})$