正则配分函数与粒子配分函数关系的证明

正则配分函数： $Z=\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$

其中E_i对应的是正则系综中第i个能级对应系统的能量，假设正则系综的每个系统由N个粒子组成，可以写出E_i的表达形式：

$$E_i=\varepsilon_{j_1}(1)+\varepsilon_{j_2}(2)+\ldots+\varepsilon_{j_N}(N)=\sum_{k=1,\sum j_k=i}^{N} e^{-\frac{\varepsilon_{j_k(k)}}{kT}}$$

这个式子的含义较为明晰：系统处在的能级量子数等于系统中各个粒子处在的能级量子数之和，这也是$\sum j_k=i$这一个约束条件的由来，接下来我们探讨一下系统能级简并度：一个能量为E_i，位于系统第i个能级的系统对应粒子的能级组成状况显然不止一种，即有多种系统粒子的能级排布方式使得系统位于第i个能级，而使得系统位于第i个能级的可能排布数目便是系统第i个能级的简并度，记为g_i，对于有N个粒子的系统，系统第i个能级的简并度为：

$$g_i=\mathrm{C}_{i+N-1}^{N-1}$$

该式可以通过数学归纳法进行证明，具体得到可以先取$N=0,1,2,3$的情况进行分析从而获得通项公式。同时再考虑一个数学模型：

$$(1+x+x^2+\cdots)^N=\prod_{i=1}^{N}(1+x_i+x_i^2+\cdots)$$

对应其中任意一项x^i，其对应展开系数为：

$$x^i=x_1^{j_1}x_2^{j_2}\cdots x_N^{j_N},c_i=\mathrm{C}_{i+N-1}^{N-1}$$

这与上文求简并度的模型其实是一样的，由此可以写出：

$$(1+x+x^2+\ldots)^N=\sum_{i=1}^{N}\mathrm{C}_{i+N-1}^{N-1}x^i$$

对照一下正则系统的配分函数：

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \\
&= \sum_i \mathrm{C}_{i+N-1}^{N-1} e^{-\frac{E_i}{kT}} \\
&= (e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \cdots)^N \\
&= \left(\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \right)^N \\
&= q^N
\end{aligned}
$$

在此处由于E_i是由ε_{j_k}组合而来，因此由第二行到第三行的转化成立。至此正则系统配分函数与粒子配分函数的关系得证（对于定域子而言，如果是离域子的话则为$Z = q^N / N!$）