

热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

第九章 系综理论

Ch.9 Ensemble Theory

刘世东

Shidong Liu

School of Physics and Physical Engineering
Qufu Normal University



April 10, 2023

本章目录

- 1 相空间和刘维尔定理
- 2 微正则系综
- 3 微正则系综的热力学公式 附录
- 4 正则系综
- 5 正则系综的热力学公式
- 6 实际气体的物态方程
- 7 固体的热容
- 8 液 ^4He 的性质和朗道超流理论 附录 *
- 9 伊辛模型的平均场理论 *
- 10 巨正则系综
- 11 巨正则系综的热力学公式
- 12 巨正则系综的简单应用 附录
- 13 附录 统计涨落—最后讲...

前言

7-8 章的玻尔兹曼统计, 玻色统计与费米统计适用于近独立粒子组成的系统, 基础是等概率原理, 使用的是最概然分布/统计. 此情况下, 热力学量的宏观值是最概然分布下计算的值— y ?

当粒子间存在相互作用或者粒子间相互作用不可忽略时, 前面的统计方法不再适用. 此时需要使用更先进的统计方法—系综理论 (系综理论已经包含前面的统计理论—最概然理论, 最概然理论可以认为是系综理论的极限).

系综: 系统的集合/综合.¹

系综的分类

- 1 微正则系综 (Microcanonical Ensemble) — 孤立系统 (N, V, E 均不变)
- 2 正则系综 (Canonical Ensemble) — 闭合系统 (N, V, T 均不变)
- 3 巨正则系综 (Grand Canonical Ensemble) — 开放系统 (μ, V, T 均不变)

¹最概然: 系统是由近独立粒子组成的, 系综理论研究的是 ‘近独立’ 系统组成的 ‘系统’.

系统的微观运动状态的描述—经典描述

粒子间相互作用不可忽略时, 须将所有粒子作为一个整体进行考虑 (不能单独考虑一个粒子). 系统的微观状态由所有粒子的微观状态决定, 当所有粒子的运动状态确定了, 那么系统的微观状态就确定了.

设系统由 N 个全同粒子组成, 每个粒子的自由度为 r , 则整个系统的自由度

$$f = Nr$$

若系统含有多种粒子, 则系统的自由度

$$f = \sum_i N_i r_i$$

系统作为一个个体 (将系统看作一个粒子), 其运动状态可以用广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_f 和广义动量 p_1, p_2, \dots, p_f 描述. $2f$ 个变量可以构成 $2f$ 维相空间, 称之为 Γ 空间 (与 μ 空间有什么区别?), 空间中的一个点可以表示系统的一个微观运动状态.

系统的微观状态的时间演化, 遵循哈密顿正则方程, 即

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1)$$

$i = 1, 2, \dots, f$, H 为系统哈密顿量, 对于保守系统, 其为系统的能量 (动能 + 势能).

系统的微观运动状态的时间演化用相空间中的不同的点的联系表示, 即轨道. 轨道由哈密顿方程决定.

NOTE: 对于保守系统 (能量不显含时间 t), 经过相空间中的一点只能有一条轨道, 因此要求不同轨道不能相交 (能量显含 t 时, 轨道在不同时刻可以相交); 轨道可以是闭合轨道, 也可以是自身永不相交的轨道.

对于孤立系, 有

$$H(q, p) = E \quad (2)$$

此方程表示相空间中的一个广义曲面 (曲面的维度为 $2f - 1$).

分布函数与统计平均值

一个宏观态对应许多微观态, 因此在特定时刻, 无法根据宏观特征判断系统处于哪个微观态, 我们唯一能确定的是系统处于某个微观态的概率.

系统的宏观量是一切满足宏观条件下的微观状态上的微观量的统计平均².

经典理论下所有的过程或者物理量均连续, 因此微观运动状态在相空间即 Γ 空间是连续分布的. 设相空间体积元为 $d\Omega = dqdp$, t 时刻系统的微观状态处在 $d\Omega$ 内的概率为

$$\rho(q, p, t) d\Omega \quad (3)$$

其中 $\rho(q, p, t)$ 称之为³. 其满足归一化条件, 即

$$\int \rho(q, p, t) d\Omega = 1 \quad (4)$$

物理意义: 任何微观状态一定可以在整个相空间找到.

²最概然统计下是这样的吗?

³数学上称之为概率密度函数

设一个微观量 $B(q, p)$, 则 $B(q, p)$ 在所有微观态上的平均值可以表示为

$$\bar{B}(t) = \int B(q, p) \rho(q, p, t) d\Omega \quad (5)$$

因此, 只要确定了分布函数 $\rho(q, p, t)$, 就可以根据上式确定对应的宏观量.

量子理论下, 分布函数是分立/离散的, 用 ρ_s 表示, 描述系统处在微观态 (量子态) 上的概率, 同样满足归一化条件, 即

$$\sum_s \rho_s = 1 \quad (6)$$

相应的平均值为

$$\bar{B} = \sum_s \rho_s B \quad (7)$$

NOTE: 量子 ρ_s 与连续 ρ 之间的区别是: 一个是概率, 一个是概率密度.

刘维尔定理

相空间中的一个点表示系统的一个微观运动状态, 一个系统的所有微观运动状态就是相空间的所有点.

我们从另一种角度出发: 相空间中的一个点对应一个系统, 不同的点对应不同的系统, 这些系统只是运动状态不同而其他性质完全相同.

这样: 一个系统的所有微观运动状态等价于不同运动状态的所有系统.

设相空间的体积元为 $d\Omega = dqdp$, 空间内的相点密度为 $\rho' = \rho'(q, p)$, 则我们有

$$\int \rho' d\Omega = \mathcal{N} \quad (8)$$

其中 \mathcal{N} 是我们假想的系统数, 为一个常量. 可以证明 ρ' 是一个不随时间变化的常量, 即在相空间中, 相点的密度不随时间发生变化—刘维尔定理.

微正则分布

微正则系综理论处理的是孤立系统, 即 N, V, E 保持不变的系统集合.

实际上, 任何系统都不可能完全独立, 它必然与外界发生相互作用, 从而其能量 E 不可能为确定常数, 而是在一个区间内, 设为 $E \sim E + \Delta E$. 系统只能处在 $E \sim E + \Delta E$ 之间的微观态上.

等概率原理基本假设: 在能量区间 $E \sim E + \Delta E$ 内任一微观态出现的概率相等.
经典数学表述

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= c, & E \leq H(q, p) \leq E \sim E + \Delta E \\ \rho(q, p) &= 0, & H(q, p) \leq E, \quad \text{or} \quad H \geq E \sim E + \Delta E \end{aligned} \quad (9)$$

等概率原理又称之为微正则分布. (这里的等概率原理与第六章的等概率原理是一样的.....)

等概率原理的量子表述

$$\rho_s = \frac{1}{\Omega} \quad (10)$$

其中 Ω 表示在 $E \sim E + \Delta E$ 内的微观状态数.

经典统计为量子统计的经典极限, 对于含有 N 个自由度为 r 的全同粒子系统, 微观状态的自由度为 Nr , 则在能量区间 $E \sim E + \Delta E$ 内的微观状态数可以表示为

$$\Omega = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} dq dp \quad (11)$$

对于含有多种粒子的系统, 上式变为

$$\Omega = \frac{1}{\prod_i N_i! h^{N_i r}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} dq dp \quad (12)$$

微正则分布与最概然分布

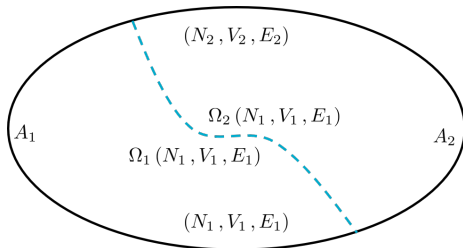
微正则分布与最概然分布都已等概率原理为基础.

但是两者有所不同:

微正则分布认为宏观量是一切微观量在所有微观态上的平均值; 而最概然分布理论认为最概然分布对应的微观状态数是整个系统的所有微观状态数, 宏观量为最概然分布下的数值.

玻尔兹曼关系/公式

设一孤立系统 A_0 , 为两个系统 A_1, A_2 构成, 二者之间作用很弱, 宏观状态分别为 (N_1, V_1, E_1) , (N_2, V_2, E_2) , 微观状态数分别为 Ω_1, Ω_2



整个系统的微观状态数

$$\Omega_0 = \Omega_1(N_1, V_1, E_1) \cdot \Omega_2(N_2, V_2, E_2) \quad (13)$$

假设, A_1, A_2 之间只发生热量交换, 而没有体积功和粒子数交换, 因此 N_1, N_2 以及 V_1, V_2 均为常量, 只有 E_1 和 E_2 变换, 但是满足约束条件

$$E_1 + E_2 = E_0 \quad (14)$$

为方便, 将变量 N_i 和 V_i 省略不写, 从而有

$$\Omega_0(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2) \quad (15)$$

根据能量约束条件, 上式的两个变量 E_1, E_2 中只有一个独立, 选 E_1 , 从而

$$\Omega_0(E_1, E_0 - E_1) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_0 - E_1) \quad (16)$$

因此孤立系统的总微观状态数取决于能量 E_0 在两个子系统间的分配, 不同的分配, 不同的微观状态数. 设存在一个能量 \bar{E}_1 使得 Ω_0 具有极大值, 即能量分配 $(\bar{E}_1, E_0 - \bar{E}_1)$ 是最概然能量分配方式.

\bar{E}_1 由下式确定

$$\frac{\partial \Omega_0}{\partial E_1} = 0 \quad (17)$$

根据(15)得

$$\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \Omega_2 + \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \quad (18)$$

根据(14)得 $\partial E_2 / \partial E_1 = -1$, 则

$$\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \Omega_2 = \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \quad (19)$$

两边同时除以 $\Omega_1 \cdot \Omega_2$ 得

$$\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \quad (20)$$

上式说明两系统达到热平衡时具有相同的一个参量, 设参量为 β , 即

$$\beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial E} \right]_{N, V} \quad (21)$$

第三章中的热动平衡判据可知, 达到热平衡时, 两系统具有相同的温度, 根据开系的热力学基本方程

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (22)$$

可知

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V} = \frac{1}{T} \quad (23)$$

通过比较(21)和(23)知

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{1}{kT} \\ S &= k \ln \Omega\end{aligned}\tag{24}$$

必须清楚地在内心说服自己:

这里的公式是在微正则系统理论框架下得到的, 普适性更强, 而七八章得到的公式是通过一个特殊情况——近独立全同粒子体系得到的, 虽然结果完全一样, 但是在不知道前者的情况下, 将一个特殊情况推广至任意情况, 是很冒险的.

可以方便地将上述结论推广至任意平衡的孤立系统, 也可以推广至非平衡孤立系统 (将其分割成若干小系统, 系统之间作用很弱, 各个小系统可以看作平衡态, 从而利用微正则分布进行处理).

同理上述求玻尔兹曼关系推导过程

保持 N_i, E_i 不变, 我们有

$$\gamma = \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial V} \right]_{N, E} \quad (25)$$

保持 V_i, E_i 不变, 我们有

$$\alpha = \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial N} \right]_{N, E} \quad (26)$$

据此,

$$d \ln \Omega = \beta dE + \gamma dV + \alpha dN \quad (27)$$

根据开系的基本热力学公式, 即(22)得

$$\gamma = \frac{p}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad (28)$$

微正则分布对理想气体的应用

对于经典理想气体系统, 其微观状态数满足下列关系

$$\Omega(N, V, E) \propto V^N \quad (29)$$

物理理解: 经典理想气体分子的位置互不关联, 分子处在空间某一位置的概率与其他分子的位置无关; 一个分子在容积 V 的容器中的可能微观状态数正比于体积 V , N 个分子位置不关联, 故 N 分子的可能微观状态数与 V^N 成正比.

根据式(25)和(28)得

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \ln V^N = \frac{N}{V} \quad (30)$$

微正则系综理论求热力学函数的过程

先求出微观状态数, 然后根据玻尔兹曼关系求得熵函数 S . 有了熵函数, 可以反解出内能函数 U 或者 E , 且此时它以 V, S 为自变量, 为特性函数. (其实 $S(U, V)$ 就是一个特性函数)

附录, 爱咋咋, 今年, 我不讲, 数学那么难, 感觉讲不...l...i...a...o...

正则分布

正则系综: 具有确定的粒子数 N , 体积 V 和温度 T 的系统的集合.

正则分布: 正则系综的分布函数.

正则系综相当于恒温系统. 建立如下模型: 与大热源接触而达到平衡的系统可以看作恒温系统. 此时热源与系统作为一个整体可以看作孤立系统.

设系统能量为 E , 热源能量为 E_r , 复合系统的能量为 E_0 , 他们之间满足

$$E + E_r = E_0 \quad (31)$$

且有 $E \ll E_0$.

下面讨论正则系综的量子表达式.

正则系综的量子表达式

设系统处在某个量子态 s , 其能量为 E_s , 则热源可能处在能量为 $E_0 - E_s = E_r$ 的任一微观态. 以 $\Omega_r(E_0 - E_s)$ 表示热源可能的微观状态数, 则系统处于 s 态时, 复合系统可能的微观状态数为 $\Omega_r(E_0 - E_s)$. 因复合系统是孤立系统, 因为其微观态出现的概率相等, 即有

$$\rho_s \propto \Omega_r(E_0 - E_s) \quad (32)$$

上式取对数, 有

$$\ln \rho_s \propto \ln [\Omega_r(E_0 - E_s)] \quad (33)$$

因 $E_s \ll E_0$, 故将 $\ln [\Omega_r(E_r)]$ 泰勒级数展开有

$$\ln [\Omega_r(E_r)] = \ln [\Omega_r(E_0)] + \left. \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right|_{E_r=E_0} \cdot (-E_s) \quad (34)$$

根据微正则分布的结果 $\partial \ln \Omega / \partial E = \beta = 1/(kT)$, 得

$$\ln [\Omega_r(E_r)] = \ln [\Omega_r(E_0)] - \beta E_s \quad (35)$$

联立(33)和(35)s 式得

$$\ln \rho_s \propto \ln [\Omega_r(E_0)] - \beta E_s \quad (36)$$

于是有

$$\rho_s \propto e^{-\beta E_s} \quad (37)$$

为简单起见, 上式可以写为 $\rho_s = C e^{-\beta E_s}$. 再根据归一化有

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \quad (38)$$

其中 $Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$, 称之为配分函数. 式(38)表示具有确定得粒子数 N , 体积 V 和温度 T 的系统处在微观态 s 上的概率, 即正则分布. 易知能量 E_s 越大, 概率越小.

同样的能量 (能级) E_ℓ , 系统可能具有不同的微观态 s , 假设 E_ℓ 下有 Ω_ℓ 个微观态, 则 Ω_ℓ 为能级 E_ℓ 的简并度 (注意与原子能级简并度区别对待).

能级 E_ℓ 下的微观态, 具有相同的能量 E_s , 根据式(38)可知他们的概率相同, 也就是说这 Ω_ℓ 个微观态具有相同的地位, 故系统处于能级 E_ℓ 上的概率

$$\rho_\ell = \frac{1}{Z} \Omega_\ell e^{-\beta E_\ell} \quad (39)$$

其中 $Z = \sum_\ell \Omega_\ell e^{-\beta E_\ell}$.

配分函数 $Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$ 与配分函数 $Z = \sum_\ell \Omega_\ell e^{-\beta E_\ell}$ 一模一样, 只是两个求和不一样, 一个是对微观态求和, 一个是对能级求和.

这里的配分函数 Z 与之前的配分函数 Z_1 有什么区别与联系.....,

正则分布的经典表达

还是与先前的变换类似

$$\Sigma \rightarrow \int, \quad \Omega_{\ell} \rightarrow \frac{dqdp}{N!h^{Nr}}$$

故系统能量为 $E(q, p)$ 时, 处在 $dqdp$ 区间内的概率

$$\rho(q, p) dqdp = \frac{dqdp}{N!h^{Nr}} \cdot \frac{e^{-\beta E(q, p)}}{Z} \quad (40)$$

其中配分函数 Z 的表达式为

$$Z = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q, p)} dqdp \quad (41)$$

内能

再次强调：正则系综理论处理的是具有确定的粒子数 N ，体积 V 和温度 T 的系统。

同上，宏观量是微观量的统计平均。故

内能

$$\begin{aligned}
 U = \bar{E} &= \sum_s \rho_s E_s = \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z
 \end{aligned}
 \tag{42}$$

之前的玻尔兹曼统计，为什么是

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

如果愿意，思考以下为什么一个有 N 一个没有 N

物态方程/广义力

广义力

$$Y_s = \frac{\partial E_s}{\partial y} \quad (43)$$

从而其平均值

$$\begin{aligned} Y &= \sum_s \rho_s \frac{\partial E_s}{\partial y} = \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z \end{aligned} \quad (44)$$

特殊情形, 压强

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (45)$$

熵

熵的推导过程与玻尔兹曼统计中熵的推导过程一样, 得

$$S = k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \quad (46)$$

以 N, V, T 为变量的特性函数为自由能 F , 根据 $F = U - TS$ 可得

$$F = -kT \ln Z \quad (47)$$

对于正则系综, 只要通过式(47)求得自由能函数 F , 就可以求得系统的所有的热力学性质/物理量.

求自由能 F , 必须先求配分函数 Z , 因此正则系综的关键是利用(38)(39) (41)式求得配分函数.

配分函数

理想气体：除碰撞瞬间外，不考虑分子间的相互作用。

实际气体：考虑分子间的相互作用。

以下以单原子分子气体为例：

设系统含有 N 个分子，气体的能量为

$$E = E_k + E_p = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \phi(r_{ij}) \quad (48)$$

配分函数 Z 的表达式

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta E} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \cdot dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \cdots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} \quad (49)$$

上式可以分离变量——位置空间和动量空间分离.

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_i^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m}} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \cdots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} \quad (50)$$

$$\cdot \int e^{-\beta \sum_{i \neq j}^N \phi(r_{ij})} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N$$

第一项积分结果为 $(2\pi m/\beta)^{3N/2}$, 于是 Z 可以表示为

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \cdot Q \quad (51)$$

其中

$$Q = \int e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \phi(r_{ij})} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \quad (52)$$

且 $d\tau_i = dx_i dy_i dz_i$, 即位置空间体积元; 称 Q 为位形积分.

分子间作用势

$$Q = \int e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \phi(r_{ij})} d\tau_1 d\tau_2 \cdots \tau_N$$

如上式, 位形积分与分子间作用势有关.

对于理想气体, 作用势 $\phi(r_{ij}) = 0$; 而对于实际气体, $\phi(r_{ij})$ 有如下特征

$$\phi(r_{ij}) = \begin{cases} 0, & r_{ij} > L (\text{interaction range}) \\ \text{SomeValues}, & 0 < r_{ij} < L \end{cases} \quad (53)$$

简单分析:

1. L 很小, $L \rightarrow 0$, 则相当于气体为理想气体, 则 $Q = V^N$;
2. L 为其他值时 (分子作用力程一般为分子直径的 $2 \sim 4$ 倍, 也很小), 则 Q 可以用级数形式进行展开计算, 此时 $Q = V^N (1 + o_1 + o_2 + \cdots)$, o_k 表示 k 级无穷小.

对于第二种情形, 简单半定量分析出形式

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q \\
 &= kT \frac{\partial}{\partial V} \ln [V^N (1 + o_1 + o_2 + \cdots)] \\
 &= kT \frac{N}{V} + \frac{\partial}{\partial V} \ln (1 + o_1 + o_2 + \cdots)
 \end{aligned} \tag{54}$$

红色部分是不是可以写成其他形式的级数, 是, 咱们就可以得到很熟悉的物态方程形式

$$pV = NkT (1 + \mathcal{A} + \mathcal{B} + \mathcal{C} + \cdots)$$

若能知道不同的势函数, 可以精确计算得到相应的物态方程.

固体原子运动模型

一般, 凝聚系 (液, 固) 的原子密度远远大于气体的原子密度, 前者原子 (分子紧挨着, 原子紧挨着, 可以把原子看成个体) 可以认为是紧挨着排列, 后者的分子 (分子是个体, 原子构成分子) 间距一般为分子直径的 10 倍量级. 故前者原子的运动主要是热振动, 而后者的分子运动有平动, 振动以及转动.

分子之间的相互作用力程一般为分子直径的 2 至 4 倍, 对于固体而言, 原子之间的相互作用很强, 原子主要在平衡位置做振动, 不能随意 '游动'. 因此, 对于固体, 原子运动模型—**简谐运动**.

固体各原子简谐运动 (分子之间有相互作用) 有两种理论模型:

1. 爱因斯坦理论: 认为所有原子的简谐运动具有相同的频率 (p214, 7.7);
2. 德拜理论: 原子的简谐运动频率不同, 振动频率有 $3N$ 个.

固体原子之间必须考虑相互作用—若不考虑相互作用, 又原子间因为紧挨着, 原子不能 '游动', 则固体不能吸热..... 因为此时原子没有热运动.....

固体热容—经典物理—能均分定理

原子振动看作简谐运动, 一个原子对应三个简谐运动 (3 个振动自由度), 每个简谐运动的平均能量为 kT (振动能 + 势能), 故 N 个振动原子的总能量 (内能) 为

$$U = 3NkT \quad (55)$$

因此 (离子) 定容热容

$$C_V^i = 3Nk \quad (56)$$

经典物理暴漏的缺陷:

- 1 没有考虑电子对热容的贡献;
- 2 实验观察到热容在低温时, 随温度增高而增大, 并非恒值 (0 K 时热容为 0).

固体热容—量子物理—电子热容

定性解释:

电子能级离散, 能级间隔量级 $1 \sim 1000 \text{ eV}$ (或者 10 eV), 对应温度在 10^4 K 以上, 因此一般情况下, 温度无法激发电子跃迁, 故电子对热容没有贡献.

定量/半定量解释:

电子为费米子, 遵从费米统计/分布, 对温度 ‘敏感’ 的电子数可以估算为

$$N_e \simeq \frac{T}{T_F} N \quad (57)$$

据此, 电子热容遵从

$$C_V^e \propto \frac{T}{T_F} \quad \text{However} \quad C_V^i = 3Nk \quad (58)$$

故通常温度下, 电子热容与离子热容相比可以忽略.

固体热容—量子物理—热容低温行为—爱因斯坦理论

固体原子振动, 振动能级离散, 每个振动的振动频率均为 ω —爱因斯坦理论.

每个振动的能量为

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (59)$$

据此得配分函数

$$Z_1 = \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (60)$$

根据 $U = -N \partial \ln Z_1 / \partial \beta$ 得

$$U = 3N \left(\frac{1}{2} \hbar \omega \right) + \frac{3N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (61)$$

故热容

$$C_V = 3Nk (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \quad (62)$$

固体热容—量子物理—热容低温行为—德拜理论

固体原子振动, 振动能级离散, 每个振动的振动频率均为 ω_i —德拜理论 (与爱因斯坦理论得区别: 振动频率不一样).

振动的能量为 (可以这么写吗? 我目前觉得可以, 没有找到理论根据/权威, 暂且认为可以, 因为一路推导下去很顺畅)

$$\varepsilon_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (63)$$

因此系统能量

$$E = \sum_i^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (64)$$

教材中有一项 ϕ_0 表示所有原子处于平衡位置时, 它们之间的相互作用能. 它只影响能量的基点, 而不影响能量的变化行为, 为方便, 认为它为 0 (暂时的). 据此得正则系综的配分函数

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad (65)$$

上式对微观态 s 求和, 相当于对不同的 n_i 组合求和 (不同的 n_i 组合可以有相同的能量), 故

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i^{3N} (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i} \\
 &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i^{3N} e^{-\beta (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i}
 \end{aligned} \tag{66}$$

求和与连乘是对不同的变量操作, 故二者可以交换次序, 从而有

$$\begin{aligned}
 Z &= \prod_i^{3N} \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i} \\
 &= \prod_i^{3N} \frac{e^{-\beta \hbar \omega_i / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}}
 \end{aligned} \tag{67}$$

根据正则系综内能的统计表达式 $U = -\partial \ln Z / \partial \beta$ 得

$$U = \sum_i^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2} + \sum_i^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \quad (68)$$

因此欲求固体热容, 关键是求得上式第二项的表达式.

离散求和不能用常见级数求和时, 往往用积分求. 物理中, 对离散换积分必须赋予一定的物理条件/物理含义进行转换. 于是德拜认为:

在原子热波长 $\lambda \gg a$ (a 为原子间平均距离), 固体可以看作连续弹性介质(为什么可以看作连续介质). 固体上的任意弹性波可以看作 $3N$ 个简正振动的叠加.

对波的处理, 采用周期性条件, 设波在固体中的传播速度为 c , 则波数 k , 波速 c , 频率 ω 之间满足⁴

$$ck = \omega \quad (69)$$

⁴可以看作光子进行处理, 只是一个声速一个是光速.

波若想稳定存在与空间中, 则必须满足

$$L = n\lambda = n \frac{2\pi c}{\omega} \quad (70)$$

故三维空间波的数量为

$$\begin{aligned} dn_x dn_y dn_z &= \left(\frac{L}{2\pi c} \right)^3 d\omega_x d\omega_y d\omega_z \\ &= \frac{V}{(2\pi c)^3} 4\pi \omega^2 d\omega \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{c^3} \omega^2 d\omega \end{aligned} \quad (71)$$

固体中可以传播纵波和横波, 纵波只能有一个振动方向, 横波有两个, 因此固体空间内的波的数量

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_\ell^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega \quad (72)$$

上述公式描述波密度随频率的变化关系—简称频谱, 由德拜 1912 年首次提出, 故称之为德拜频谱, 上式可以简写为

$$D(\omega) d\omega = B\omega^2 d\omega \quad (73)$$

一个振动对应一个波, 共有 $3N$ 个振动, 故整个固体内波的数量为 $3N$, 因此

$$\int_0^{\omega_D} B\omega^2 d\omega = 3N \rightarrow \omega_D^3 = \frac{9N}{B} \quad (74)$$

ω_D 称之为德拜频率.

因此, (68)式第二项换成积分为

$$\sum_i^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} = \int_0^{\omega_D} B\omega^2 d\omega \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (75)$$

故内能

$$U = C + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega \quad (76)$$

其中 $C = \sum_i^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2}$.

■ 高温: $T \rightarrow \infty$

$$U = C + \frac{9NkT}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = C + 3NkT \quad (77)$$

故热容

$$C_V = 3Nk \quad (78)$$

■ 低温: $T \rightarrow 0$

$$U = C + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega = C + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}} d\omega \quad (79)$$

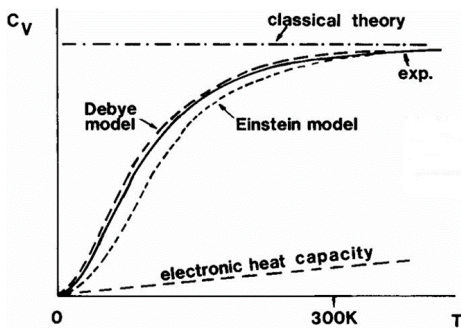
对(79)积分元变换, 可以得到

$$U = C + \xi T^4 \quad (80)$$

故热容

$$C_V \propto T^3 \quad (81)$$

即 T^3 律.



8.5 节中, 低温金属热容可以表述为

$$C_V = \gamma T + AT^3$$

关于声子

声子就是“晶格振动的简正模能量量子”。英文是 phonon.

在晶体中，原子间有相互作用，原子并非是静止的，它们总是围绕其平衡位置在作不断的振动。另一方面，这些原子又通过其间的相互作用力而联系在一起，即它们各自的振动不是彼此独立的。原子之间的相互作用力一般可以很好地近似为弹性力。

在经典理论中，这些谐振子的能量将是连续的，但按照量子力学，它们的能量则必须是量子化的，只能取 $h\nu$ 的整数倍，即 $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$ 其中 $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ 为零点能)。这样，相应的能态 E_n 就可以认为是由 n 个能量为 $h\nu$ 的“激发量子”相加而成。而这种量子化了的弹性波的最小单位就叫声子。声子是一种元激发。

一个简正振动可以看作一个声子，我们暂时可以把声子看作光子，只是速度不一样，光子的速度为 c ，而声子的为 c_{phonon} 。

正则分布例题讲解—1

使用通过正则分布的关键是求得配分函数 Z . (注意与 Z_1 的区别与联系...)

例题 1. 求 N 个全同粒子组成的单原子分子理想气体的热力学函数.

分析: 既然是理想气体, 因此分子之间没有相互作用, 且分子为单原子分子气体, 因此分子内部之间没有势能, 因此气体的能量可以表示为动能之和, 即

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} \quad (82)$$

根据(41)式计算配分函数

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} dq dp \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \cdot V^N (\text{参看实际气体节, 其实就是 } \frac{1}{N!} (Z_1)^N) \end{aligned} \quad (83)$$

对配分函数取对数

$$\ln Z = \frac{3N}{2} [\ln(2\pi m/h^2) - \ln \beta] + N \ln V - \ln N! \quad (84)$$

内能统计表达式 $U = -\partial \ln Z / \partial \beta$, 将 $\ln Z$ 代入得

$$U = N \frac{3}{2} kT \quad (\text{经典物理的结果, 能均分定理}) \quad (85)$$

压强统计表达式 $p = 1/\beta \cdot \partial \ln Z / \partial V$, 将 $\ln Z$ 代入得

$$p = NkT/V \quad (86)$$

熵的统计表达式 $S = k(\ln Z + \beta U)$, 将 $\ln Z$ 代入得

$$\text{content...} \quad (87)$$

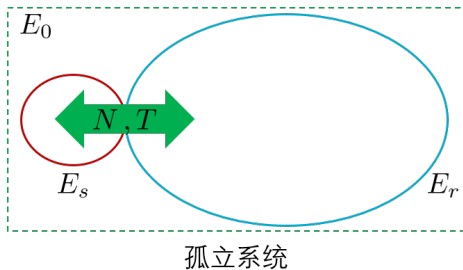
巨正则系综与模型

巨正则系综: 化学势 μ , 体积 V , 温度 T 均不变的系统;

巨正则分布: 巨正则系综的分布函数.

巨正则系综模型讨论: (方法与正则分布类似)

系统与一个大源接触, 系统与源之间可以交换粒子数也可以传热. 系统和源构成一个孤立系统, 整个系统的粒子数和能量保持不变.



满足: $E_s + E_r = E_0$, $N_s + N_r = N_0$, 且 $E_s \ll E_0$, $N_s \ll N_0$

巨正则分布

设系统处于 s 态, 粒子数为 N_s , 能量为 E_s , 此时源可粒子数为 $N_0 - N_s$, 能量为 $E_0 - E_s$ 的任意微观态, 进一步设源的微观状态数为 $\Omega_r(N_r, E_r)$. 因系统和源构成孤立系统, 故系统处于 s 态的概率必正比于源的微观状态数 $\Omega_r(N_r, E_r)$, 即

$$\rho_s \propto \Omega_r(N_r, E_r) \quad (88)$$

因 $E_s \ll E_0, N_s \ll N_0$, 从而对上式取对数并在 (N_0, E_0) 处泰勒级数展开有

$$\ln \rho_s \propto \ln \Omega_r(N_0, E_0) + \left. \frac{\partial \Omega_r}{\partial E_r} \right|_{E_0} \cdot (-E_s) + \left. \frac{\partial \Omega_r}{\partial N_r} \right|_{N_0} \cdot (-N_r) \quad (89)$$

根据微正则分布, 上式可以写为

$$\ln \rho_s \propto \ln \Omega_r(N_0, E_0) - \beta E_s - \alpha N_s \quad (90)$$

其中 $\alpha = -\mu/(kT)$, $\beta = 1/(kT)$

由此

$$\rho_s \propto e^{-\alpha N_s - \beta E_s} \quad (91)$$

上式归一化有

$$\rho_s = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N_s - \beta E_s} \quad (92)$$

其中 Ξ 为巨配分函数, 其表达式为

$$\Xi = \sum_{N_s=0}^{N_0} \sum_s e^{-\alpha N_s - \beta E_s} \quad (93)$$

注意: 与正则分布不一样的是, 巨配分函数为二重求和, 一个是粒子数求和, 一个是态求和. 上式为巨正则分布的量子表达式. 便于理解上式可以改写为

$$\begin{aligned} \rho_{N_s} &= \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \\ \Xi &= \sum_{N=0} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} \end{aligned} \quad (94)$$

巨正则分布的经典表达式

与正则分布类似

$$\rho dqdp = \frac{1}{N!h^{Nr}} \frac{e^{-\alpha N - \beta E(q,p)}}{\Xi} dqdp \quad (95)$$

配分函数

$$\Xi = \sum_{N=0} e^{-\alpha N} \frac{1}{N!h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} dqdp \quad (96)$$

粒子数

巨正则分布

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

一切宏观量都是对应微观量的统计平均.

粒子数平均值

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \sum \sum N \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \\ &= - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \end{aligned} \tag{97}$$

内能, 广义力

内能

$$\begin{aligned}
 U = \bar{E} &= \sum \sum E_s \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \\
 &= - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}
 \end{aligned}
 \tag{98}$$

广义力

$$\begin{aligned}
 Y &= \sum \sum \frac{\partial E_s}{\partial y} \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \\
 &= - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y}
 \end{aligned}
 \tag{99}$$

特殊形式, 压强

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}
 \tag{100}$$

熵与巨正则分布使用说明

$$\begin{aligned}
 S &= k \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \\
 &= k (\ln \Xi - \alpha \bar{N} - \beta U)
 \end{aligned} \tag{101}$$

以 T, V, μ 为自变量的特性函数为巨热力势 J , 即 $J = F - \mu N$, 其统计表达式

$$J = -kT \ln \Xi \tag{102}$$

巨正则分布使用时, 关键是求得巨配分函数 Ξ , 然后求巨热力势, 即可求得系统所有热力学性质/函数.

费米统计/玻色统计配分函数 vs 巨正则系综配分函数

费米统计/玻色统计中的配分函数

$$\Xi = \prod_{\ell} \Xi_{\ell} = \prod_{\ell} \left(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}} \right)^{\pm \omega_{\ell}}$$

$$\ln \Xi = \pm \sum_{\ell} \omega_{\ell} \ln \left(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}} \right)$$

巨正则系综配分函数

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

巨正则系综推导近独立粒子平均分布

巨正则分布

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

设系统由 N 个全同近独立粒子组成, 且粒子能级无简并, 能级分布为 $\{a_\ell\}$, 有

$$N = \sum_{\ell} a_{\ell}, \quad E = \sum_{\ell} a_{\ell} \epsilon_{\ell} \quad (103)$$

巨配分函数表达式中是对系统微观态与粒子数求和, 相当于对所有的能级分布 $\{a_\ell\}$ 求和, 即

$$\Xi = \sum_{\{a_\ell\}} e^{-\sum_{\ell} (\alpha + \beta \epsilon_{\ell}) a_{\ell}} \quad (104)$$

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{\{a_\ell\}} \prod_{\ell} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\ell) a_\ell} \\
&= \prod_{\ell} \sum_{a_\ell} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\ell) a_\ell} \\
&= \prod_{\ell} \Xi_\ell
\end{aligned} \tag{105}$$

其中

$$\Xi_\ell = \sum_{a_\ell} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\ell) a_\ell} \tag{106}$$

上式中只是对 $\{a_\ell\}$ 求和, 并未对 ℓ 求和.

平均分布

$$\begin{aligned}
 \bar{a}_\ell &= \sum_{N=0} \sum_s a_\ell \rho_{Ns} \\
 &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0} \sum_s a_\ell e^{-\alpha N - \beta E_s} \\
 &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{a_\ell\}} a_\ell e^{-\sum_\ell (\alpha + \beta \varepsilon_\ell) a_\ell} \quad (\text{剔除 } a_\ell \text{ 无关项}) \\
 &= \frac{1}{\Xi} \sum_{a_\ell} a_\ell e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\ell) a_\ell} \prod_{\ell \neq m} \sum_{a_m} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_m) a_m} \\
 &= \frac{1}{\Xi_\ell} \sum_{a_\ell} a_\ell e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\ell) a_\ell} \quad (\text{参看 } \Xi \text{ 的表达式}) \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_\ell
 \end{aligned} \tag{107}$$

因此求平均分布, 关键是求解 Ξ_ℓ .

推导玻色分布

对于玻色子, 每个量子态上的粒子数不受限制, 故 a_ℓ 的取值 $0, 1, 2, \dots, \infty$

$$\Xi_\ell = \sum_{a_\ell=0}^{\infty} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\ell)a_\ell} \quad (108)$$

令 $e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\ell)} = x$, 故 $e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\ell)a_\ell} = x^{a_\ell}$, 因此

$$\Xi_\ell = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\ell)}} \quad (109)$$

故

$$\bar{a}_\ell = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_\ell = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \left[\frac{1}{1-e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\ell)}} \right] \quad (110)$$

解得

$$\bar{a}_\ell = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_\ell} - 1} \quad (111)$$

推导费米分布

对于费米子, 每个量子态上的粒子数最多为 1, 故 a_ℓ 的取值为 0, 1. 从而

$$\Xi = 1 + e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\ell)} \quad (112)$$

故

$$\bar{a}_\ell = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_\ell = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \left[1 + e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\ell)} \right] \quad (113)$$

解得

$$\bar{a}_\ell = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell} + 1} \quad (114)$$

教材: 对于简并度 ω_ℓ 的情形, 玻色费米统计变为

$$\bar{a}_\ell = \frac{\omega_\ell}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell} \pm 1} \quad (115)$$

更严格的证明请参看本节附录..., ..., 简直是够了, 为什么用到的好多内容都是不严格的给出

正则系综的能量涨落

系统的平均能量为 \bar{E} , 则能量涨落表示为个微观态能量 E_s 偏离平均能量 \bar{E} 的偏差的平方的平均值, 即 $\overline{(E - \bar{E})^2}$, 数学关系

$$\begin{aligned}
 \overline{(E - \bar{E})^2} &= \sum_s (E_s - \bar{E})^2 \rho_s \\
 &= \sum_s \left[E_s^2 - 2E_s\bar{E} + (\bar{E})^2 \right] \rho_s \\
 &= \sum_s E_s^2 \rho_s - 2\bar{E} \sum_s E_s \rho_s + (\bar{E})^2 \\
 &= \overline{E_s^2} - (\bar{E})^2
 \end{aligned} \tag{116}$$

对于正则分布 (推导下式进行处理的出发点或者思考节点, 可能是因为对配分函数 ρ_s 进行 β 微商时能够出现 E_s)

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = - \left[\overline{E_s^2} - (\bar{E})^2 \right] \tag{117}$$

从而有

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = kT^2 C_V \quad (118)$$

正则系综, N, V, T 不变的系统, 因此用正则分布求得的热力学函数是以 N, V, T 为自变量, 故上式中的偏微分 $\partial \bar{E} / \partial \beta$ 其实是在 N, V 保持不变的情况下进行微分.

根据(118)式, 可知涨落正比于 N , 这是因为表达式中 C_V 是广延量, 正比于 N , 因此相对涨落

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{(\bar{E})^2} \propto \frac{1}{N}$$

巨正则系综的粒子数涨落

粒子数涨落

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \overline{N^2} - (\bar{N})^2 \quad (119)$$

对于巨正则分布, 有

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} = - \left[\overline{N^2} - (\bar{N})^2 \right] \quad (120)$$

故

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = - \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (121)$$

根据上式, 即可判断粒子数涨落正比于 N . 证明如下

根据热力学的知识知, 化学势 $\mu = \mu(p, T)$, 且 $d\mu = vdp - sdT$, 故根据 $\mu(v, T) = \mu[p(v, T), T]$ 得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \quad (122)$$

因

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{T,V} = 0 \quad (123)$$

对于 $V = \bar{N}v$ 有

$$v\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} + \bar{N}\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_{T,V} = 0 \quad (124)$$

所以

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{\bar{N}}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_T = -\frac{\bar{N}}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{N}}{v}\kappa \quad (125)$$

故

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = kT \frac{\bar{N}}{v} \kappa \quad (126)$$

故相对粒子数涨落为

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{(\bar{N})^2} = \frac{k\kappa T}{V} \quad (127)$$

理想气体的几个配分函数 Z_1, Z, Ξ

玻尔兹曼统计下的配分函数 Z_1 — 针对一个粒子, 粒子自由度为 r

$$Z_1 = \int \frac{dq dp}{h^r} e^{-\beta \epsilon} \quad (128)$$

正则分布下的配分函数 Z — 针对一个具有 N 个粒子的系统, 每个粒子的自由度均为 r

$$Z = \int \frac{dq dp}{N! h^{Nr}} e^{-\beta E} \quad (129)$$

巨正则分布下的巨配分函数 Ξ — 针对一个具有 N 个粒子的系统, 每个粒子的自由度均为 r

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E} dq dp \quad (130)$$

对于理想气体

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \frac{2\pi m}{\beta h^2} V \\
 Z &= \frac{Z_1^N}{N!} \\
 \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z = \exp(e^{-\alpha} Z_1)
 \end{aligned} \tag{131}$$

巨正则分布的巨配分函数 Ξ 可以看作是正则分布的配分函数的加权平均, 权重因子与粒子数 N 有关. 正则系统是 (N, V, T) 系统, 巨正则系统是 (μ, V, T) 系统, 正则系统可以看作是巨正则系统的一个子系统. 巨正则系统是由一系列 N 不同的正则系统构成.