

热力学和随机物理的数学基础

(武家熙, 中国科学技术大学, PB22000092)

摘要

随机物理是使用概率论的方法分析热力学系统的物理理论, 其基本假设为等概率原理。本文首先梳理了公理化的热力学理论, 然后简单回顾概率论的基本思想, 将其用于等概率原理的严格数学表述, 并在数学严谨的角度建立了随机物理的基本理论框架, 最后分析了常用的近似方法与其失效行为。

1 随机性与统计

统计物理是自十九世纪诞生以来, 经历了近两个世纪的发展, 已然称为公认的一种描述物理现象的方式。作为最具魅力的物理理论, 其始终存在很多令人困惑的地方——哪怕是统计物理这个名字, 都会令一些人疑惑。一般而言, 在大学本科阶段物理系或化学系开设的“统计物理”课程的主要内容是研究由大量微观单元构成系统(即热力学系统)的宏观状态(粒子与场的统计学), 其基本假设是孤立系统态的等概率假设, 其研究方式是通过微观状态的统计研究推导宏观状态。这仍然是一种还原论的、基于基本假设的形式理论。因此, 有些人称之为“概率论统计物理”, 这是很有说服力的。

从数学的角度看, “统计物理”的重点在于从等概率假设出发研究物理过程, 因此其事实上不是一种统计, 而是一种复杂的概率论。这两者的区别在于: 概率论及其衍生问题, 如随机过程、随机矩阵等, 其本质的数学结构在严格意义上属于一种分析学, 其公理化体系的核心概念是测度论。而统计学是一种基于概率论的现象学研究, 其是一种对数学、特别是概率论的现象学应用, 其重点在于对分布的无知、进而目的在于对分布的推断。简单地说, 概率论是自下而上的、布尔巴基的, 而统计学是自上而下的、现象学的。基于数学中对“随机过程”、“随机矩阵”的命名方法, 我们将在此篇文章中称其为“随机物理”。

另外, 概率论可以完全基于分析与测度论而导出, 而一些对于概率的解释与理解属于统计的范畴, 比如如古典频率学派、Bayes 学派等名词, 谈论的就是概率的解释与理解而非其数学结构本身。这有点像量子力学: 经典量子力学中谈论的是概率(测量假设), 而关于经典量子力学的公理化体系为什么是对的, 则属于数学结构之外的解释, 众多解释中就包含 Copenhagen 学派、量子统计解释等。

我们特别指出: 这种理解混乱的局面, 在很大程度上应归咎于本科阶段数学基础课程开设的问题。诚然, 非数学系的同学不需要学习数学系的专业课程, 他们只需要学习高等数学而非数学分析、线性代数而非高等代数与近世代数、复变函数而非数学系的复分析, 但是很少有老师能清晰地指出概率论与数理统计课程并非数学学院对应的概率论课程的下位替代; 事实上, 该课程也显然没有给需要学统计物理的物理系的同学足够的数学基础。这是相当令人遗憾的。

由于随机物理的研究对象是热力学体系, 我们将首先回顾热力学的基本原理, 而后建立基于测度论的概率理论, 最后将其应用于热力学理论、获得随机物理中我们熟知的形式, 即正则系综

理论。

2 公理化热力学

热力学研究的是包含大量微观粒子的系统在宏观上可以被观测到的行为。热力学是一个可以被几何化的理论。[1]

2.1 热力学的相流形

在经典力学中，一个系统的状态由相流形中的一个点描述 [2]。类似地，一个热力学系统被也广义相空间中的一个点描述。与力学系统不同的是，对于一个包含 n 个粒子的热学系统，我们不会使用一个 $6n$ 维的流形描述其状态，因为热力学研究的是那些宏观可测的东西，而热力学中单个粒子的运动是宏观不可测的。所以，我们选择使用系统的广延量作为流形的自然坐标参数，这使得我们研究的对象的自由度大大降低。

需要注意的是，一般的热学书会声明广延量指正比于系统摩尔数一次方的量，而相应地，强度量指正比于系统摩尔数零次方的量，我们在此不选择这种声明作为理论的基础，而是将其作为一种推论。

我们定义系统的广延量指那些在满足相同平衡条件下多个系统的合并中数值为各个系统之和的量，其包括内能 U 和各组分的摩尔数 N_i 等，在流体系统（如气体）中还包括体积 V 、在磁介质系统中还包括磁化矢量的大小 m 等。

定义中的“满足相同条件”的描述是一件困难的事，严格地说，在数学上是一种循环定义，但是在物理上的逻辑并无问题。我们称那些所有强度量都相同的系统构成一个“同状态系统集合”，这是一个想象的集合，这个集合中不同的点对应了广延量拥有不同值的系统。因此，广延量的可加性对应着这个集合的一个线性结构 [4]，即固定强度量的系统集合是一个 \mathbb{R} 上的一维线性空间。考虑到严格的平衡态热力学下的系统合并应当在两系统达到平衡下进行，这是不难理解的。另一方面，这意味着对于一个均匀的平衡态系统，我们可以自由地将其划分成任意的几个子系统的并，并分别讨论他们的平衡；这将成为我们讨论平衡判据和稳定判据的基础。

通过以上论述可知，考量系统性质时，广延量不起作用；即，当所有强度量确定时，所有广延量均呈正比关系。注意此时我们考虑的是一种假象的视角，其并不是关于某一个给定系统的状态变化，而是关于所有可能的平衡系统的集合；上述讨论同样告诉我们，一个平衡态系统是不可能在不改变任何强度量的情况改变广延量的。

2.2 平衡态和强度量

我们考虑以上讨论中平衡概念合法性，即强度量的存在性。这由推广的热力学第零定律保证：当第一个体系与第二个体系的平衡、第二个体系与第三个体系的平衡分别达到时，第一个体系和第三个体系也达到平衡。根据我们前面的讨论，各种平衡对应于各种强度量的相等，这给了我们强度量的物理对应：平衡对应一种物理上的等价关系，所有物理系统按这种等价关系分为不同的等价类，标记各种等价类的参量即为相应的强度量。例如热学平衡对应着一种名为温度的等价关系，力学平衡对应着一种名为压强的等价关系，化学平衡对应着一种名为化学势的等价关系。这给了我们给予强度量物理意义的依据，其标记了上述等价关系对应的等价类。

另一方面，我们指出各强度量的平衡是相互独立的。以两个参量的系统集合为例，我们考虑这样的一个系统集合和 A 、 B 两个平衡标准。首先我们将集合中所有的系统用 A 标准判断平衡

(平衡中假设只有 A 类接触而隔绝 B 类, 这是假想的平衡判断而不改变系统状态), 这给出了一种等价关系, 我们划分出其等价类, 我们记每个等价类为 X_A ; 其次, 我们在每个等价类中 (注意每个等价类对于 B 标准仍然构成不同状态系统的集合), 我们对其进行 B 类判断, 将在 X_A 的等价类元中给出 B 等价关系, 进而给出等价类 (X_A, X_B) , 每个 (X_A, X_B) 对应一组此二标准都平衡的系统集合。只考虑这两种平衡时, (X_A, X_B) 即我们前面讨论的“满足相同条件的系统集合”, 即广延量的可加性意味着上的线性结构。我们改变上述判断平衡的顺序, 即先判断 B 类平衡, 再判断 A 类平衡, 给出等价类 (Y_B, Y_A) 。我们说平衡是独立的, 就是说:

$$(X_A, X_B) = (Y_B, Y_A)$$

即对各平衡标准的判别是独立的, 具体地说, 热平衡、力学平衡、化学平衡等都是独立的。这就是说, 态流形不是一个平凡的一维的流形。

以上讨论给出了热力学系统平衡态的定义, 但是我们尚未知晓如何描述一个给定的热力学系统状态的变化, 我们接下来关注如何描述一个给定的热力学系统。根据以上讨论, 对于给定所有强度量的系统集合, 其中的一个系统不可能通过仍在这个系统集合中的连续变化变成另一个。这启发了我们: 反过来考虑, 是否任何系统都唯一对应着一个给定强度量的系统集合中的一点呢? 不考虑相变的情况下, 均匀系统的答案是肯定的。也就是说, 我们可以使用广延量来标记一个系统, 而强度量则标记了其上的场。这回到了我们最初的定义, 也说明了这是恰当的。

我们设系统可以达到 n 种平衡, 对应 n 个强度量, 那么我们说这个热力学系统被一个 n 维流形 M 描述。考虑其上的平凡坐标域的映射 ϕ [3], 记 $\phi(M) \subset \mathbb{R}^n$ 的各坐标分量为各广延量, 自然地, 其余切丛为 $T^*(M)$ 。则热力学平衡条件为: 存在一个态空间上的函数熵, 平衡时其取极值:

$$\exists S \in \mathcal{F}(M), \Delta S = 0$$

熵取极值是热力学态空间余切丛空间的一个微分方程。在局域上, 这要求:

$$dS = 0$$

其描述了一个微分 1-形式场: 以双组分流体体系为例:

$$S = S(U, V, N_1, N_2)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, N_2} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, N_2} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_{U, V, N_2} dN_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial N_2}\right)_{U, V, N_1} dN_2$$

注意到偏导数的下标不是必须的, 其在热力学教材中的普遍存在是因为人们在表象变换中总是不记得将熵看作函数; 如总是记得指明每一处的熵是哪一个微分流形上的函数, 则偏导操作的意义由外微分算子严格定义, 也就无需指明下标了。

上式是一个微分 1-形式的方程, 而每个广延量外微分系数是微分 0-形式即流形上的标量场, 按照这种方式获得的标量场被称为强度量:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad -\frac{\mu_i}{T} = \frac{\partial S}{\partial N_i}$$

注意此时左侧整体被称为强度量, 其形式的诡异是由于我们希望那些人们习惯于测量的量拥有简洁的形式。特别注意此时强度量不具有任何物理意义, 其只是具有我们给定的形式。

则平衡条件改写为:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu_1}{T} dN_1 - \frac{\mu_2}{T} dN_2$$

即著名的热力学第一定律。事实上，我们的体系下热力学第一定律的准确表述是：热力学平衡条件确定的强度量场与判断平衡时的强度量相等。因此，我们不区分这两者。

注意到熵是广延量的函数，进一步地，其是一个多重线性函数，则可以对上式积分：

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu_1}{T}N_1 - \frac{\mu_2}{T}N_2 + S_0$$

这被称为 Euler 关系。对上式取外微分再与热力学第一定律相减，即 Gibbs-Duhem 关系：

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - N_1d\left(\frac{\mu_1}{T}\right) - N_2d\left(\frac{\mu_2}{T}\right) = 0$$

其中的每一个强度量外微分都是其作为广延量函数的微分而获得的 1-形式场。

事实上，广延量的选取具有一个任意性：以上以熵作为平衡判据被称为熵表象，而例如可以将熵作为最初的广延量，而内能作为判断平衡的“运动方程”，我们也能发展出一套完全等价的热力学理论，且强度量将具有更为人们所熟知的形式如温度、压强等，这被称为内能表象。但是需要注意的是，熵在非统计的热力学部分令人难以理解的物理学意义，正是这个理论存在的核心：它如同 Lagrangian 一样，表征了广义的“体系的运动”。

热力学的理论框架如上基本建立，其也如同经典力学一样可以进行 Legendre 变换，其中熵表象中变换后的函数（类似 Hamiltonian）被称为热 Massieu 函数，而内能表象在变换的函数后被称为热力学势。

作为一个系统参数是广延量的应用，我们考虑均匀系统的稳定性：对于一个均匀系统，其平衡时意味着熵取极大值。由于系统参数为广延量，可以将系统划分为任意多个子系统之并，使得子系统的所有广延量之和均为原系统的值，且强度量均相等。稳定性条件给出：若系统是稳定的，改变各子系统的广延量值，但保持和不变，则任意的改变一定造成其总熵下降。这说明系统参量是广延量意味着稳定系统倾向于均匀。这个命题的统计版本是：系统分布期望等于最可几值。这使得我们讨论统计成为可能。

3 概率论基础

3.1 朴素的概率思想

什么是概率？如前所述，现代数学认为，概率论是一种特殊的分析学，概率是一种特殊的测度，被称为概率测度。我们在后面将简要地考虑这种思想。但在此之前，我们将首先考虑直觉意义上的概率。事实上，我们在学习很多数学课时都是这样的，而且这是极富启发意味的：很多时候，布尔巴基学派的严谨性并不比直觉的数学对物理学家有更大的意义。

最朴素的想法是，既然概率论描述的是随机性，概率论的核心思想是：某一件事情不一定会发生，但是一定会发生些什么。这句话的前半部分描述了：我们可以选择一个集合，称之为基本事件集，将其中的每一个元素都赋予一个 0 到 1 之间的实数，称之为该事件的概率。后半部分描述了：一个事件集是完备的，即其中的所有元素对应的实数求和结果为 1。

请记住：这就是朴素概率的全部定义。我们目前没有考虑概率的解释，因为在某种意义上那属于物理的范畴，因此请先不要谈论频率之类的词语，我们现在还处于工具的范畴。

另一方面，我们注意到以上定义中使用了求和的字样，这意味着我们的事件集合应当是可数的（因为这样级数求和才有意义）。但是我们也常常谈论所谓“随机变量”，即那些事件集的势大于自然数的情形。又因为连续统假设，一般我们考虑的情况都是变量取实数或其一个联通的开子集（在通常的距离诱导的拓扑下定义的开集，即圆盘开集）。那么此时的概率要如何定义？

如同在 Lebesgue 积分的视角下看 Riemann 积分，在测度论的视角下，这个问题不成为问题。但是在初等的视角下呢？回忆 Riemann 积分的定义：对求和取极限。我们似乎可以用类似的手段处理连续的情况。这样做的动机是我们并不想将概率分为两种定义：离散的与连续的，正如同在量子力学中谈论离散基本征问题（如角动量）和连续基本征问题（如位置）那样，这是很不严谨且很难以理解的。我们需要的是一些普适且容易理解的东西（至少对数学家容易理解）。另一方面，后面我们将会看到，将求和转变为积分是量子流体的基本思想，而其局限性导致了 Bose-Einstein 凝聚等现象的存在。因此，对其有一个完备的认识是很有意义的。

3.2 概率的定义

考虑我们有一个集合 Ω ，其被称为样本空间。概率测度是一个满足完全性的可数可加测度 [5]。一个概率由样本空间、可测集合系与概率测度组成，记为 (Ω, \mathcal{F}, P) 。

可测集合系 \mathcal{F} 是由 Ω 的一些子集构成的一个集合，其严格定义与实变函数中的测度并无太大的区别，即满足：

- 一、 $\Omega \in \mathcal{F}$ 。
- 二、若 $A \in \mathcal{F}$ ，则其补集 $A^c \in \mathcal{F}$ 。
- 三、若 $A_1, A_2, \dots \in \mathcal{F}$ ，则 $\bigcup_i A_i \in \mathcal{F}$ 。

则概率测度是一个 \mathcal{F} 上的函数 $P: \mathcal{F} \rightarrow [0, 1]$ ，满足：

- 一、 $P(\Omega) = 1$ 。
- 二、 $P(A) + P(A^c) = 1, \forall A \in \mathcal{F}$ 。
- 三、对任意 $A_1, A_2, \dots \in \mathcal{F}$ ， $P(\bigcup_i A_i) = \sum_i P(A_i)$ 。

其中“可测”对应的 $[0, 1]$ 中的 Borel 代数由其自然拓扑（即圆盘开集）生成。

我们可以发现，对于前面所说的朴素的可数事件概率，取并集可以理解为“A 或 B”发生，则立即可以将其转化为测度论的语言。

自然地，我们可以在可测空间上谈论可测函数的 Lebesgue 积分。这对物理学家有意义的地方在于：如果一个函数是 Riemann 可积的，那么其一定是 Lebesgue 可积的，且其积分相等。这意味着我们仍然可以熟悉地处理那些我们熟悉的积分。

3.3 随机变量和矩

考虑一个概率 (Ω, \mathcal{F}, P) 。随机变量 X 是一个映射： $X: \Omega \rightarrow [0, 1]$ ，满足：

$$\forall A \in \mathcal{B}([0, 1]), \{\omega \in \Omega | X(\omega) \in A\} \in \mathcal{F}$$

对于一个给定的随机变量，其分布函数是：

$$F: [0, 1] \rightarrow \Omega, F(x) = X^{-1}([0, x])$$

如果我们考虑的 Borel 代数都是由通常拓扑诱导的，则我们可以谈论分布函数的连续性。前面讨论的离散分布显然不是连续的。

基于测度的概率论的理论体系过于庞杂，在此不变详细展开，但是我们已经了解了其基本想法。下面，我们将使用概率论的语言考察随机物理的基本原理。

4 等概率原理

4.1 等概率原理的地位

整个随机物理理论中最重要的一个思想是：比起热力学，其唯一引入的基本假设（或称原理）即等概率原理，除此之外其理论框架不需任何假设，这使得这种理论变得极为简洁与普适。为了厘清理论框架与唯象假设的关系，我们首先再次回顾几何热力学。几何热力学的形式框架的部分包括基本相流形的描述和基本微分关系（热力学第一定律等），这建立了一个普适的几何理论。唯象拟合部分包括各种状态方程（比如理想气体状态方程），这使得我们可以适用这种理论框架去唯象地拟合具体的实验现象。对于不同的系统，唯象拟合部分可能不同，而形式理论框架始终不变。区分清楚这两部分是有益的。

而当我们在热力学的基础上发展随机物理时，我们事实上是在热力学形式理论的基础上继续发展的，而抛弃了唯象的部分，而替代地，随机物理引入了一条新的形式基本假设：等概率原理。因此，等概率原理和热力学形式框架的部分共同组成了随机物理的形式框架。而其唯象部分的选择是多样的，但应当是关于微观层面粒子的描述，比如微观粒子的能量关于动量（波矢）的色散关系。这也是我们最常使用的唯象拟合。最常见的唯象公式包括经典力学近似：其将微观粒子使用 Newton 力学进行描述，从而导出来连续的相空间，比如 Gibbs 在其经典著作中全部使用了相流的做法 [6]（这相当合理，毕竟那本书写于量子力学诞生之前）；量子力学解：其将粒子状态描述为相空间中离散点。

如今我们都知道，量子力学是更合理的描述，而经典力学可以视作量子力学的一个极限（退相干理论的观点）。我们选择使用量子力学作为随机物理的唯象理论（注意其中的关系）。但是问题是，事实上很少有教材指出，我们此处讨论的也不是标准非相对论量子力学，而是某种介于量子力学与量子统计之间的东西；更进一步地，量子统计也不是量子力学加上统计物理，毕竟我们也指出了，统计物理不是一种统计，而量子统计确实是。

首先应当注意的是，探讨一个形式理论的基本假设是否正确、为何正确不属于这个理论之内的问题，这是不同层次的问题。因此我们只在这一段中对其进行讨论。那么问题是什么？经典非相对论量子力学有五条基本假设：态与态矢量假设、力学量与算符假设、测量假设、动力学假设、全同粒子与对称性假设。而随机物理中事实上是选取了其中的一部分作为其需要的理论，最重要的是抛弃了核心的测量假设与动力学假设。动力学假设指出自由态矢量的演化遵循 Schrodinger 方程，而测量假设指出被观测的态矢量坍缩向本征态。而等概率原理可能正确的一个基本思想在于假设系统在各微观态之间迅速跃迁。这和量子力学的假设是不兼容的。事实上，这是因为量子力学的动力学假设针对的是孤立体系，而随机物理处理的系统恰恰相反，因此我们的假设是任何微观粒子的微观状态时时刻刻在各本征态之间跃迁。事实上，这个问题在量子场论中看待是更容易理解的，简单地说，我们处理的是态而非粒子，这是二次量子化的思想。因此，在量子力学的框架中，这使得我们倾向于使用巨正则系综来处理一个看上去应该使用微正则系综处理的问题，尽管它们事实上等价。总之，使用粒子数表象是更方便的。

4.2 经典系统的等概率原理

等概率原理的基本表述是：对于给定宏观态的孤立系统，其一切可能的微观态是等概率的。注意此处讨论的前提条件是孤立体系。设系统可能微观态的集合为 Ω ，则给出概率测度为 (Ω, A, P) ， $P(\omega_i) = \frac{1}{N}$ 。描述该理论与热力学理论之间联系的式子是：系统熵为 $S = k_B \ln(N)$ 。这种描述被称为微正则系综，系统总能量恒定、总粒子数恒定。

我们接下来考虑的情形都是在微正则系综的基础上的，基本思想是通过选取一个更大的孤立体系，来描述其中某一个子系统的非孤立行为。

正则系综描述那些具有一定温度的系统。回忆热力学部分，温度是广延量熵对应的强度量。这通过将系统与一个巨大的热库接触来完成，由于微正则系综给出态数与能量的关系，考虑系统能量处于 E_j 的概率为：

$$P_j = \frac{N_{res}(E_{tot} - E_j)}{N_{tot}(E_{tot})}$$

由于热库远远大于考虑的系统，使用微正则系综改写上式。对系统平均能量 U 做展开：

$$S_{res}(E_{tot} - E_j) = S_{res}(E_{tot} - U) + \frac{1}{T}(U - E_j) + o(1)$$

令 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ，忽略上式的高阶项，回忆 Helmholtz 自由能为 $F = U[T]$ 得到：

$$P_j = e^{\beta F} e^{-\beta E_j}$$

概率测度的第一条要求给出：

$$\sum_i P_i = 1$$

则自由能满足：

$$e^{-\beta F} = \sum_i e^{-\beta E_j}$$

上式即为给定温度系统的基本算法，有时将上式整体记为 Z ，称为配分求和。注意我们并没有引入比等概率假设更多的假设。

类似地，巨正则系综考虑的是给定温度与化学势的系统，考虑到化学势是广延量粒子数的强度量，这意味着我们考虑与巨大热库与粒子库接触的系统。分析方式与上面完全相同，给出巨正则势 $\Psi = U[T, \mu]$ 的巨正则配分求和：

$$\Xi = e^{-\beta \Psi} = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}$$

4.3 量子系统与波矢空间中的等概率原理

事实上，大部分的微观粒子都是由量子力学描述的。考虑全同粒子假设，这使得我们可以将对宏观热力学体系的分析转变为“数微观态”的一个纯粹的组学问题。

我们的核心思想与量子力学中的箱归一化类似：系统内部量子态形式与边界条件无关。因此，我们考虑一个边长为 L 的三维方势阱中的波函数。Hamiltonian 为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

边界条件为：

$$x, y, z = 0 \text{ or } L, \psi(x, y, z) = 0$$

归一化后的波函数的解为：

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

其中 $k_i = \frac{n_i \pi}{L}$ ，对应的本征值为 $\tilde{E}(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ 。

即为单粒子的轨道态。在波矢空间中考虑，即为如同立方堆积一样的均匀分布的点，记这些点的集合为 M 。注意波矢空间应当是一些离散的点，其当然可以被看作一个更大的连续的 \mathbb{R}^3 空间的子集，到那时其中那些非对应整数量子数的点到目前为止是没有意义的。因此， M 是可数的。考虑自旋为 S 的粒子，则全部的态为格点直积上集合 $\mathcal{S} = \{-S, -S+1, \dots, S\}$ ，则 $M \times \mathcal{S}$ 也是可数的。

等概率原理给出一个概率测度：($M \times \mathcal{S}, A, P$)。注意能量在波矢空间中写为 $E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ 。则其巨正则配分求和给出粒子数随能级的分布，考虑到全同粒子的对称性，对于 Fermions，其给出 Fermi-Dirac 分布：

$$f(E) = \overline{N(E)} = \frac{e^{-\beta(E-\mu)}}{1 + e^{-\beta(E-\mu)}}$$

对于 Bosons，其给出 Bose-Einstein 分布：

$$f(E) = \overline{N(E)} = \frac{e^{-\beta(E-\mu)}}{1 - e^{-\beta(E-\mu)}}$$

注意此处虽然写为粒子数关于 E 的函数，但是事实上其是关于波矢空间中离散的点的函数，进而定义域也是离散的。没有任何迹象表明其在那些 n 不取整数的点也成立。

因此，总粒子数为一个求和：

$$N = \sum_{M \times \mathcal{S}} f(E)$$

总能量为求和：

$$U = \sum_{M \times \mathcal{S}} E f(E)$$

这是量子系统的等概率原理给出的精确结果。在任何情况下，我们都可以直接使用这些式子进行计算。但是在大多数情况下，直接计算求和都是几乎不可能的，因为可能的态数远远大于 1。因此，我们考虑其近似结果。

值得注意的是，以上求和可以理解为：将 f 视为一个可测函数，在该概率测度上求其积分。这是一种类似 Lebesgue 积分的做法。如同我们在实变函数中那样做的，Lebesgue 积分主要用于判断可积性，而对于那些 Riemann 可积的函数，实际计算时一般使用 Riemann 积分。那么 f 的 Riemann 可积性如何呢？Riemann 可积考虑那些定义域稠密的情形，因此首先我们将上述波矢空间中离散的点延拓至整个同胚与 \mathbb{R}^3 的波矢空间 \mathcal{M} ，可测集不变，定义新的概率测度 $(\mathcal{M} \times \mathcal{S}, A, P)$ 。显然，此时我们注意到 f 不是黎曼可积的。

因此，我们接下来的想法是：寻找一个 Riemann 可积的函数 F ，使得其积分行为与求和的结果接近。虽然我们在概率论中没有花很多时间讨论矩和母函数，但是我们在这里不加证明地给出一个定理：当两个足够良好（比如解析）分布的任意阶矩都相等时，这两个分布相等。因此，从宏观现象的角度看，这个 Riemann 可积函数的表现应当与原函数一致，如期望、涨落等。另一方面，由于自旋始终是内部自由度，我们是始终可以在最后再处理它们。

定义态密度函数 $G : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R}$ ，其是一个足够光滑的函数（首先，在通常拓扑下连续）。定义黎曼可积函数 $F : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R}$ ，使得其在离散的点上的限制满足 $F|_M = f$ 。它们的行为应当与原函数近似相等，这意味着：

$$\int_X G F dV = \sum_X f(E), \forall X \in \mathcal{F}$$

由于此时的相空间同胚与 \mathbb{R}^3 ，我们相当于计算常义 Riemann 积分。

从此可以导出许多有用的结果；另外注意到这个积分有球对称性，因此使用球坐标计算是更方便的，这等价于使用能量空间积分（能量正比于球坐标 k_r ）。我们在此不多赘述，这见于任何一本教材。我们更关心的是以上行为的适用范围和失效行为。

注意到 f 的可积性由求和的收敛性保证，对于可测函数这是易于控制的。但是当我们进行延拓之后， G 和 F 的存在性无从保证。事实上，绝大多数情况下， G 和 F 都是不存在的，因此我们事实上应当将上式写为：

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \int_X GF dV = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_X f(E), \forall X \in \mathcal{F}$$

对于热力学极限，上式可以很好地保证该 Riemann 可积函数的存在性，但是对于一些极限的情况，上式未必成立。我们指出，正是在低温区 G 和 F 的失效，导致了 Bose-Einstein 凝聚的行为。因此，Bose-Einstein 凝聚是完全可以随机方法处理的一种结果，通常意义下的奇异行为，事实上来自于我们使用了不存在的 G 和 F 进行积分，其自然会导致奇异的结果。当我们使用

$$N = \sum_{M \times S} f(E)$$

则仍然可以得到正确的结果。

参考文献

- [1] Herbert B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd, Ed. University of Pennsylvania.
- [2] Leon A. Takhtajan. Quantum Mechanics for Mathematicians, 1st. Ed. American Mathematical Society.
- [3] 陈省身, 陈维桓, 微分几何讲义, 2nd. Ed. 北京大学出版社, 2001.
- [4] 丘维声, 高等代数学, 2nd. Ed. 清华大学出版社, 2019.
- [5] 程士宏, 概率论与测度论基础, 1st. Ed. 北京大学出版社, 2004.
- [6] J. W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics. Without copyright information.