

# 由配分函数发散想到

squid

2023 年 3 月 26 日

## 目录

1 概述	1
2 正则配分函数的发散	2
2.1 氢原子的正则配分函数	2
2.2 回顾：熵的二阶变分——稳定平衡态对热容的要求	3
2.3 定义疑难：负热容系统的温度？	4
2.4 正温束缚系统的热容：不严格的证明	5
2.5 氢原子如何稳定存在？	6
3 巨配分函数的发散	7
3.1 用巨正则系综推导可分辨系统玻尔兹曼分布：一个错误的证明	7
3.2 发散的级数	8
3.3 吉布斯佯谬与克劳修斯熵的广延性	9
3.4 巨系综理论中的熵	10
3.5 合理的状态数关系与可分辨系统巨正则系综	11
4 总结	14

## 1 概述

配分函数是统计物理中的基本元素，有了配分函数就可以导出各种热力学量。通常而言推导各种热力学公式时我们不会关心求导与求和、积分能不能交换顺序，尽管交换顺序会要求一致收敛。但有时候我们没法回避这个问题，因为配分函数会实打实地发散掉。

本文尝试从两种情况下配分函数的发散现象出发讨论一些问题。注意，在对经典相空间划分相格进行状态计数的推导中，如果让相格尺寸趋于零，那么配分函数自然而然就发散了。但在这里要讨论的不是这种发散。本文希望指出的是，这里所列的两种配分函数发散的现象其实可以引申出着平衡态热力学不适用以及巨正则系综理论需要适当修正的情形。

本文主要内容组织如下：第 2 部分从氢原子正则配分函数出发，讨论束缚系统配分函数的发散问题，希望在一定条件下说明束缚系统配分函数的发散意味着负热容的存在，进而意味着非平衡过程的存在；第 3 部分从一个错误的推导开始，讨论广延性与巨正则系综理论的适用条件，尝试指出教科书上的巨正则系综理论只对不可分辨系统成立，但适当修正后可以适用于可分辨系统。

## 2 正则配分函数的发散

### 2.1 氢原子的正则配分函数

氢原子是我们十分熟悉的系统，它的能级结构可以写为

$$E_n = -\frac{13.6\text{eV}}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (1)$$

不考虑自旋，每个能级的简并度为  $n^2$ 。可能有点让人意外，这样一个简单的体系，它的正则配分函数就是发散的。证明非常简单（假设温度为正）：

$$Z = \sum_n n^2 e^{-\beta E_n} > \sum_n n^2 e^{-\beta E_\infty} = \sum_n n^2 \rightarrow \infty. \quad (2)$$

容易看出  $Z$  是严重发散的，即使是把每个能级的简并度统一改为 1，上述计算还是发散。发散的直接原因是系统在靠近零能附近有越来越密集的能级。以往对这个问题的讨论主要有两种看法，一种是认为室温下氢原子很难处于高激发态，所以将高激发态舍去，只有有限项求和的正则配分函数自然收敛；另一种看法是在  $n$  非常大时，电子与原子核距离的期望会非常大，这个距离足以塞下其他东西（或者说会大于容器的尺寸 [1]），所以需要截断。

这些考虑以计算氢原子正则配分函数为目的，确实能得到收敛的结果，但此处我们希望关注问题的另一个方面，即正则配分函数发散代表了什么？我们想要指出的是，束缚体系的正则配分函数发散或许可以作为该系统在一定能量范围内具有负热容的一个信号。这里的“负热容”指的是，按照系综理论对温度的定义，该系统升高温度需要放出能量。我们将在 2.3 节说明这种定义的合理性。

通过一些简单的推导可以发现氢原子系统确实是负热容的。由于热容（给定约束条件后，如固定体积）是系统的内在属性，我们通过微正则系综来计算热容。注意到在能量趋于 0 的时候，状态分布可以被认为是连续的，态密度有两部分贡献，一部分是能级简并度  $n^2$ ，另一部分是能级密度。由于

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E_{n+1} - E_n = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{E_1}{(n+1)^2} - \frac{E_1}{n^2} \approx \frac{-2E_1}{n^3}, \quad (3)$$

故能级密度为  $n^3/(-2E_1)$ ，从而态密度可以写为

$$g(E) = \frac{n^5}{-2E_1} = \frac{(-E_1)^{3/2}}{2(-E)^{5/2}}, \quad (4)$$

于是在  $E \in [E - \Delta E/2, E + \Delta E/2]$  的能量范围内（ $\Delta E$  为固定的很小的数），温度由下式导出

$$\frac{1}{kT} = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{\partial \ln (g(E)\Delta E)}{\partial E} = \frac{g'(E)}{g(E)} = -\frac{5}{2E}. \quad (5)$$

当  $E \rightarrow 0^-$  时，热容就等于

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = -\frac{5}{2}k < 0. \quad (6)$$

这个式子已经可以说明氢原子体系不能用正则系综理论来分析了，因为正则系综导出的热容总是正的，与能量涨落呈正比

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} = -\frac{\sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} + \frac{(\sum_s E_s e^{-\beta E_s})^2}{(\sum_s e^{-\beta E_s})^2} = -\left[ \overline{E^2} - (\bar{E})^2 \right] = -\overline{(E - \bar{E})^2}, \quad (7)$$

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{1}{kT^2} \overline{(E - \bar{E})^2} > 0. \quad (8)$$

当然了，不只是正则系综理论要求热容是正的，热力学本身就要求热容是正的。因为热量从高温物体向低温物体传递，如果热容是负，那么两个有温差的物体接触后温差会越来越大，无法达到平衡。这一点可以通过熵的二阶变分来严格说明，让我们暂时先忘记氢原子的故事，在 2.2 小节中先回顾一下这一内容。

## 2.2 回顾：熵的二阶变分——稳定平衡态对热容的要求

如上一小节所说，正热容不仅是正则系综理论成立的必要条件，它本身就是（稳定）平衡态成立的条件。下面就参照教科书的证明，对这一内容做一回顾。

首先写出熵的二阶变分

$$\begin{aligned}\delta^2 S &= \left( \delta U \frac{\partial}{\partial U} + \delta V \frac{\partial}{\partial V} \right)^2 S \\ &= \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \right] \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta V \right] \delta V.\end{aligned}\quad (9)$$

将孤立的系统分为两部分，一部分是小系统，另一部分作为“环境”。完整系统的熵  $S$  等于两部分熵  $S_{\text{sys}}, S_{\text{env}}$  之和。达到平衡时，孤立系统的熵达到极大，这要求  $\delta S = 0$  并且  $\delta^2 S < 0$ 。所以

$$\delta^2 S = \delta^2 S_{\text{sys}} + \delta^2 S_{\text{env}} < 0. \quad (10)$$

由于熵、内能、体积是广延量，所以  $\delta^2 S$  将与粒子数成反比。考虑到“环境”比小系统大得多， $\delta^2 S_{\text{env}}$  相对于  $\delta^2 S_{\text{sys}}$  将会非常小，可以忽略。故平衡的条件变为  $\delta^2 S_{\text{sys}} < 0$ 。下面将  $\delta^2 S_{\text{sys}}$  简记为  $\delta^2 S$  继续推导。

由于

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}, \quad (11)$$

所以  $\delta^2 S$  可以化为

$$\begin{aligned}\delta^2 S &= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \right] \delta V \\ &= \left[ \delta \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \delta \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \right].\end{aligned}\quad (12)$$

以  $T, V$  为自变量, 将  $\delta U$  写为如下形式

$$\begin{aligned}\delta U &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \delta V \\ &= C_V \delta T + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] \delta V \\ &= C_V \delta T + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta V.\end{aligned}\quad (13)$$

计算变分

$$\delta \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \right) \delta T + \left( \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \right)_T \delta V = -\frac{1}{T^2} \delta T, \quad (14)$$

$$\delta \left( \frac{p}{T} \right) = \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T} \right)_T \delta V = \frac{1}{T^2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta T + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V, \quad (15)$$

代入  $\delta^2 S$  的表达式中就可以得到

$$\delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2. \quad (16)$$

于是我们看到，如果热容是负值， $\delta^2 S$  将可以大于 0，体系不处于稳定平衡态，平衡态热力学不适用。

### 2.3 定义疑难：负热容系统的温度？

回到我们所谈论的氢原子的问题上，尽管到目前为止推导还算顺利，但其实我们有一个重要的问题并没有澄清，那就是：当我们说一个系统是负热容系统的时候，我们到底在说什么？热容指的是升高单位温度所需要的能量，但温度的定义是依赖于平衡态的，如果一个负热容系统不存在平衡态，它的温度应该如何定义？它又何以称为是负热容的？

我们将按照如下方式来定义负热容。首先考虑两个有接触的系统  $A, B$ ，整个系统熵的二阶变分  $\delta^2 S$  等于

$$\delta^2 S = \delta^2 S^A + \delta^2 S^B. \quad (17)$$

假设两个系统各自的体积固定，但存在能量交换，利用 (16) 式和 (13) 式我们便可以得到

$$\delta^2 S = -\frac{1}{C_V^A T^2} (\delta U^A)^2 - \frac{1}{C_V^B T^2} (\delta U^B)^2 = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{1}{C_V^A} + \frac{1}{C_V^B} \right) (\delta U)^2. \quad (18)$$

可以发现整个系统达到平衡的条件是它们的热容倒数和大于零

$$\frac{1}{C_V^A} + \frac{1}{C_V^B} > 0, \quad (19)$$

这意味着即使  $A$  系统是个负热容系统，如果  $B$  系统是正热容系统并且热容的绝对值满足  $C_V^B < |C_V^A|$ ，那么整个系统依然可以达到平衡 [2]（或者说系统熵极大的假设可以自洽）。

现在，由于  $B$  系统是正热容系统，我们可以用它的温度来定义  $A$  系统的温度，进而就可以定义  $A$  系统的热容，如果是负值，那么它就是负热容系统。我们还可以看出正则系综失效的原因，因为无穷大热源的热容也是无穷大，它不满足上述热容条件。

当然，这里我们忽略了  $A$  系统的内部涨落，不过如果将这一点考虑在内，熵极大的自洽检验其实未必成立。比如将  $A$  系统分为热容为  $\alpha C_V^A, (1-\alpha)C_V^A$  的两个子系统，它们的能量涨落分别为  $\alpha' \delta U, (1-\alpha') \delta U$ ，此时熵的二阶变分写为

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= -\frac{1}{T^2} \left( \frac{1}{C_V^A} \left( \frac{\alpha'^2}{\alpha} + \frac{(1-\alpha')^2}{1-\alpha} \right) + \frac{1}{C_V^B} \right) (\delta U)^2 \\ &= -\frac{1}{T^2} \left( \frac{1}{C_V^A} \left( \frac{\alpha'^2 + \alpha - 2\alpha\alpha'}{\alpha(1-\alpha)} \right) + \frac{1}{C_V^B} \right) (\delta U)^2 \\ &= -\frac{1}{T^2} \left( \frac{1}{C_V^A} \left( 1 + \frac{(\alpha - \alpha')^2}{\alpha(1-\alpha)} \right) + \frac{1}{C_V^B} \right) (\delta U)^2 \\ &= -\frac{1}{T^2} \left( \frac{1}{C_V^A} + \frac{1}{C_V^B} \right) (\delta U)^2 - \frac{(\delta U)^2}{T^2 C_V^A} \frac{(\alpha - \alpha')^2}{\alpha(1-\alpha)} \\ &> -\frac{1}{T^2} \left( \frac{1}{C_V^A} + \frac{1}{C_V^B} \right) (\delta U)^2. \end{aligned} \quad (20)$$

可以发现如果  $\alpha \neq \alpha'$  那么  $\delta^2 S$  将可能变为正数，平衡态不成立。进一步划分系统会让情况更糟糕，所以按照这种方式我们其实只能在系统内部涨落较小的情况下去定义负热容。不过单从理论的角度讲，我们总可以令正热容  $C_V^B$  足够小使得问题得以讨论。

将熵极大的要求换为状态数对数极大的要求我们便可以统计物理中一系列平行的结论，因为

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega(E^A, E - E^A)}{\partial E^{A^2}} = -\frac{1}{kT^2} \left( \frac{1}{C_V^A} + \frac{1}{C_V^B} \right). \quad (21)$$

类似的分析表明我们用 (6) 式计算的负热容（即用微正则系综来定义负热容）是可以成立的。接下来我们就采用负热容的这种定义，在比较特殊的条件下证明正温束缚系统正则配分函数发散时会出现负热容。

## 2.4 正温束缚系统的热容：不严格的证明

束缚系统的意思是系统的能量  $E < 0$  (或者能量有上界), 正温意味着态密度导数  $g'(E) > 0$ 。我们假设系统能量下有界, 最低能量为  $E_{min}$ 。由于

$$Z = \int_{E_{min}}^0 g(E) e^{-\beta E} dE < \int_{E_{min}}^0 g(E) e^{-\beta E_{min}} dE = e^{-\beta E_{min}} \int_{E_{min}}^0 g(E) dE, \quad (22)$$

$$\int_{E_{min}}^0 g(E) dE > e^{\beta E_{min}} Z, \quad (23)$$

故假如正则配分函数  $Z$  发散, 那么总状态数也发散。

进一步假设系统在除能量区间边界以外的能量上具有有限态密度  $g(E)$ , 由于  $g'(E) > 0$ , 所以状态数发散只能源于态密度在能量上界的奇异性。假设这种奇异性可以写为

$$g(E) \sim \frac{1}{(-E)^s}, \quad s > 0. \quad (24)$$

于是  $E \rightarrow 0^-$  时, 容易得到如下结论

$$\frac{1}{kT} = \left( \frac{\partial \ln g(E)}{\partial E} \right)_{N,V} = -\frac{s}{E}, \quad (25)$$

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = -sk < 0. \quad (26)$$

应当可以认为态密度是能量的连续函数, 故在靠近  $E = 0$  的一个小区间  $(E', 0)$  上, (24) 式近似适用, 于是在这个区间上, 系统具有负热容。这样, 我们就在一些特殊的情况下证明了正则配分函数发散可以作为正温束缚系统存在负热容的信号。

我们考察一下此处的负热容会有什么影响。2.2、2.3 节的分析表明系统具有负热容时, 系统在内部涨落下不稳定, 会进入一种非平衡过程。而在这里所考虑的束缚系统的例子中, 这种非平衡过程其实代表着一种束缚态和解离态的“相分离”。由 (24) 式可知  $g(E)$  不会有极大值, 所以两个子系统能量交换时, 其中一个子系统能量会有所下降, 另一个子系统能量会越来越接近于零。前一个子系统继续保持束缚状态, 而后一个子系统会解离。这种情况其实和气液相变类似, 范德瓦斯方程解出一段负等温压缩系数的  $p-V$  曲线, 这是不稳定的, 会被气液两相共存代替。此处的相分离也会带来束缚态和解离态的两相共存, 它们就像液体和气体一样。

现在考虑束缚系统正则配分函数收敛的情况, 我们指出, 如果  $Z$  收敛, 那么总状态数也有限, 因为

$$\int_{E_{min}}^0 g(E) dE < \int_{E_{min}}^0 g(E) e^{-\beta E} dE = Z < \infty. \quad (27)$$

我们可能容易设想, 此时正则配分函数收敛, 那么正则系综应该适用。不过事情其实没有那么简单, 正如 2.2 节所说, 负热容系统无法与无穷大热源达到平衡。但实际上目前这种情况我们确实可以使用正则系综, 要解释这一点我们得先回忆一下微正则系综两个子系统达到平衡的条件, 即完整系统状态数达到极大

$$\frac{\partial \ln \Omega(E_1, E - E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega(E_2)}{\partial E_2} = 0. \quad (28)$$

通常来说这确实是系统达到平衡的条件, 但是其实对于这里总状态数有限的情形它并不成立, 因为完整系统状态数极大可以在边界上取到, 此时未必会有  $\ln \Omega(E_1, E - E_1)$  对  $E_1$  的导数为零, 这样的例子不难构造。另外,  $\ln \Omega(E_1, E - E_1)$  极大值点在边界上时, 两个子系统能量分配往往并不唯一。所以这种情况下  $\ln \Omega(E)$  的导数并不能定义为  $1/kT$ ,  $\ln \Omega(E)$  的二阶导数也不代表正负热容。

所以对于这样的状态数有限的情况，我们其实应该采用求近自由粒子最概然分布的方法来求状态数极大值。假设有  $N$  个彼此之间无相互作用的可分辨系统，它们就是“粒子”，然后使用拉格朗日乘子法在粒子数和总能量确定的情况下求条件极值，这会给出能态占据数的玻尔兹曼分布。我们只能得到能态的分布，这对应这上文中完整系统状态数极大值在边界上取到时，能量在两个子系统分配不唯一。

现在由于系统满足玻尔兹曼分布，所以它热容为正值，可以使用正则系综。于是我们可以说在一些特殊条件下，正温束缚系统的正则配分函数与热容之间存在对应关系，正则配分函数发散时热容为负，收敛时热容为正。

## 2.5 氢原子如何稳定存在？

最后我们重新回到氢原子的问题上。2.1 节中我们用微正则系综证明了单个氢原子在  $E \rightarrow 0^-$  的时候热容是负值，2.4 节的分析表明氢原子可能会电离。在能量等于其他值的时候如何呢？

假设能级有展宽，但不考虑激发态寿命。在每个能级  $E_n$  处，状态数会有一个峰值。在两个相邻峰值之间必然会出现能量满足

$$\left( \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right)_{N,V} > 0, \quad (29)$$

也即会出现负热容。在这种情况下，系统不稳定，能量会发生改变。而由于每个峰值是状态数的局域极大，所以系统会演化到相邻的峰值附近的能态。此外，因为在峰值中心能量附近状态数的二阶变分是可以小于零的，所以系统与无穷大热源接触是存在平衡的可能的，系统是可能用正则系综理论来描述的。不过要注意的是这种情况下，正则配分函数求和中的能级应当是  $E_n$  展宽内具有正热容的能级，而不是其他主量子数对应的能级。也就是说每个能级就像不同的相，都需要单独考虑。

这样的考虑或许缺乏实际意义，不过它让我们想到一种分析氢原子系统的方法。定义  $E'$  为满足开区间  $(E', 0)$  上系统无正热容的最小能量。单个氢原子在  $E > E'$  时是不稳定的，但它在  $E < E'$  时总会回到特定的  $E_n$  上。所以或许我们可以这样来考虑。首先我们只考虑  $E_n < E'$  的那些态，然后利用正则系综来计算系统在单个氢原子上的平均能量  $\bar{E}$  以及平均能量涨落  $\Delta \bar{E}$ ，如果  $\bar{E} + \Delta \bar{E} < E'$  我们就认为使用正则系综理论来处理这个束缚系统是合理的；相反，如果  $\bar{E} + \Delta \bar{E} > E'$  我们就认为系统自身的涨落足以让单个氢原子电离，原先的处理不自洽，配分函数需要在  $\{E_n | E_n < E'\}$  的基础上加入电离态的贡献；而  $\bar{E} + \Delta \bar{E} = E'$  就在某种意义上定义了系统发生电离的临界温度。

可以看到我们依然是对  $Z$  做截断了，不过和以往通过容器尺寸来截断的情况不同，这里的截断只与体系的自身的能级有关。

### 3 巨配分函数的发散

#### 3.1 用巨正则系综推导可分辨系统玻尔兹曼分布：一个错误的证明

教科书上用巨正则系综推导了费米分布和玻色分布，一个容易想到的问题是，巨正则系综能否用来推导可分辨系统的玻尔兹曼分布？我们先展示一个无相互作用系统的错误的结果。

首先计算巨配分函数  $\Xi$

$$\Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}. \quad (30)$$

其中  $\alpha, \beta$  为

$$\alpha = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E, V}, \quad \beta = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N, V}. \quad (31)$$

由于粒子之间无相互作用并且可分辨，故求和项可以按照粒子数划分

$$\begin{aligned} \Xi &= 1 & (N=0) \\ &+ e^{-\alpha} \sum_l e^{-\beta \varepsilon_l} & (N=1) \\ &+ e^{-\alpha} \sum_l e^{-\beta \varepsilon_l} e^{-\alpha} \sum_l e^{-\beta \varepsilon_l} & (N=2) \\ &+ \cdots \\ &= 1 + e^{-\alpha} Z + (e^{-\alpha} Z)^2 + (e^{-\alpha} Z)^3 + \cdots \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\alpha} Z}. \end{aligned} \quad (32)$$

于是平均粒子数为

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{e^{-\alpha} Z}{1 - e^{-\alpha} Z}. \quad (33)$$

下面计算处在能级  $\varepsilon_1$  上的平均粒子数。首先证明一个组合数关系

$$\begin{aligned} (n+1)C_n^i &= (n+1) \frac{n(n-1) \cdots (n-i+1)}{i!} \\ &= \frac{(n+1)n(n-1) \cdots (n-i+2)}{i!} (n-i+1) \\ &= C_{n+1}^i (n-i+1). \end{aligned} \quad (34)$$

证明过程要求  $i \geq 1$ ，不过容易验证， $i=0$  时，关系同样成立。由于巨正则分布为

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}, \quad (35)$$

所以具有  $N = n+1$  个粒子、其中  $n+1-j$  个粒子处于  $\varepsilon_1$  态的那些状态，对  $\varepsilon_1$  能级平均占据数的贡献可以写为

$$\bar{N}(\varepsilon_1, n+1, n+1-j) = (n+1-j) \frac{C_{n+1}^j (e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_1})^{n+1-j} (\sum_{k \neq 1} e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_k})^j}{\Xi}. \quad (36)$$

对  $j$  求和就能得到具有  $N = n+1$  个粒子的那些状态对  $\varepsilon_1$  能级平均占据数的贡献。于是

$$\bar{N}(\varepsilon_1, n+1) = \sum_{j=0}^{n+1} \frac{C_{n+1}^j (n+1-j) (e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_1})^{n+1-j} (\sum_{k \neq 1} e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_k})^j}{\Xi}. \quad (37)$$

利用 (34) 式, 这实际上就等于

$$\begin{aligned}
 \bar{N}(\varepsilon_1, n+1) &= \sum_{j=0}^{n+1} \frac{C_{n+1}^j (n+1-j) (e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_1})^{n+1-j} (\sum_{k \neq 1} e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_k})^j}{\Xi} \\
 &= \sum_{j=0}^n \frac{C_{n+1}^j (n+1-j) (e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_1})^{n+1-j} (\sum_{k \neq 1} e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_k})^j}{\Xi} \\
 &= \sum_{j=0}^n (n+1) \frac{C_n^j (e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_1})^{n+1-j} (\sum_{k \neq 1} e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_k})^j}{\Xi} \\
 &= (n+1) e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_1} \sum_{j=0}^n \frac{C_n^j (e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_1})^{n-j} (\sum_{k \neq 1} e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_k})^j}{\Xi} \\
 &= (n+1) e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_1} \frac{(e^{-\alpha} Z)^n}{\Xi}.
 \end{aligned} \tag{38}$$

再对  $n$  求和我们便得到能级  $\varepsilon_1$  的平均占据数

$$\begin{aligned}
 \bar{N}(\varepsilon_1) &= e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_1} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n+1) (e^{-\alpha} Z)^n}{\Xi} \\
 &= e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_1} \frac{1}{(1 - e^{-\alpha} Z)^2} \frac{1}{\Xi} \\
 &= \frac{e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha} Z} e^{-\beta \varepsilon_1} \\
 &= \bar{N} \frac{e^{-\beta \varepsilon_1}}{Z},
 \end{aligned} \tag{39}$$

这便是玻尔兹曼分布, 看起来我们得到了想要的结论。

### 3.2 发散的级数

但实际上我们的证明过程出错了, 并且是一开始就出错了, 因为对于可分辨系统  $e^{-\alpha} Z = 1$ , 所以 (32) 式计算的巨配分函数实际上是发散的, 后面的证明都是可疑。

可分辨系统中  $e^{-\alpha} Z = 1$  这一点可以用近独立粒子最概然分布来说明。假设  $\{a_l\}$  是能级占据数, 假设所有能级无简并, 所以系统具有  $\{a_l\}$  占据情况的状态数为

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!}. \tag{40}$$

取对数, 利用斯特林公式得到

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! = N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1). \tag{41}$$

取  $a_l$  的变分便有

$$\delta \ln \Omega = \sum_l \ln N \delta a_l - \sum_l \ln a_l \delta a_l. \tag{42}$$

由于粒子数和能量给定, 故

$$\sum_l \delta a_l = 0, \quad \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0. \tag{43}$$

引入拉氏乘子可以得到状态数的极值条件

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = \sum_l (\ln N - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l) \delta a_l = 0, \tag{44}$$



于是便有

$$a_l = N e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_l}. \quad (45)$$

对  $l$  求和再消去  $N$  就得到

$$e^{-\alpha} Z = 1. \quad (46)$$

要说明的是, 通过这种方式定义的作为拉氏乘子的  $\alpha$  确实就是系综理论中 (31) 式定义的  $\alpha$ , 因为从 (44) 式中可以看出, 当  $\delta E = 0$  时,

$$\alpha = \frac{\delta \Omega}{\delta N}. \quad (47)$$

所以 (32) 式确实是发散的, 我们的推导并不成立, 尽管结论“正确”。

如何解决这个问题呢? 我们能不能像处理正则配分函数发散的时候那样, 对巨配分函数强行截断呢? 实际上这样也是不行的, 因为  $e^{-\alpha} Z = 1$ , 所以  $\rho_N = \sum_s \rho_{Ns}$  对于不同的  $N$  都是相等的, 系统的平均粒子数将会依赖于我们选择截断级数的位置。另一方面, 由于系统处于  $N$  粒子态的概率正比于热库的状态数  $\Omega_r(N^{\text{tot}} - N)$ , 不同  $N$  对应的概率  $\rho_N$  相等就意味着  $\Omega_r$  与粒子数无关, 这样就有

$$\alpha = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} = \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r} = 0. \quad (48)$$

考虑到  $\alpha$  是粒子数的拉氏乘子, 并且与热力学中的化学势  $\mu$  有关, 这个结果或许是在提醒我们体系的化学势出了问题。

那么什么是化学势? 化学势是偏摩尔 (偏粒子数) 吉布斯自由能, 是吉布斯自由能具有广延性的推论。下文关于广延性的仔细考察最终会允许我们以一种意想不到的方式从粒子数不守恒体系推导出玻尔兹曼分布。为此, 我们先来回忆一下吉布斯佯谬。

### 3.3 吉布斯佯谬与克劳修斯熵的广延性

按照标准流程写出理想气体的熵。熵的微分为

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{p}{T} dV = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{T} dT + Nk \frac{1}{V} dV, \quad (49)$$

其中利用了理想气体内能与体积无关、热容  $C_V = 3Nk/2$  以及理想气体状态方程  $pV = NkT$ 。积分得到熵的表达式

$$S = Nk \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T \right) + C, \quad (50)$$

$C$  为任意常数, 仅考虑熵的变化时它可以取为 0。容易得到, 温度相同、粒子数相同的情况下, 气体体积为  $V$  和  $2V$  的两种状态熵的差别为

$$\Delta S = Nk \ln \frac{2V}{V} = Nk \ln 2. \quad (51)$$

现在考虑不同种气体  $A, B$  的混合。初始时两种气体置于容器的两侧, 中间用隔板隔开, 它们具有相同的体积和相同的粒子数,  $V_A = V_B = V/2$ ,  $N_A = N_B = N/2$ 。然后我们将隔板移除, 足够长时间后两种气体都将均匀分布在容器中。假设整个过程中温度保持恒定, 我们可以得到混合前后系统熵的差别为

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \frac{N}{2} k \ln 2 + \frac{N}{2} k \ln 2 = Nk \ln 2, \quad (52)$$

这个结果与具体的气体种类无关。但是假如  $A, B$  是同种气体, 这个结论并不成立, 因为此时去掉隔板前后系统的宏观性质并不会改变, 熵的变化  $\Delta S$  应为 0。

首先我们明确, 同种气体加上隔板再去掉隔板, 熵确实是不变的。虽然去掉隔板之后, 原先处于某一侧的粒子不太可能全部回到原先的一侧, 但是熵是一个宏观量, 它不像能量那样有直接的微观对应 [3]。

只要宏观上区分不出两种状态, 那么这两种状态就是一样的。所以现在的问题是, 如何用理性气体熵的表达式 (50) 式得到  $\Delta S = 0$  的结论? 如果直接将隔板左侧气体的熵和隔板右侧气体的熵可以发现它并不等于隔板取掉之后整个系统的熵, 因为 (50) 式定义的熵并不具有广延性, 这就是吉布斯佯谬。吉布斯本人给出的解决方案是在 (50) 式的基础上减去  $k \ln N!$ , 此时熵等于 (假设  $C$  取为 0)

$$S = Nk \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T \right) - k \ln N! = Nk \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T \right) - Nk(\ln N - 1) = Nk \left( \ln \frac{V}{N} + 1 + \frac{3}{2} \ln T \right), \quad (53)$$

这样定义的熵确实满足广延性, 可以导出  $\Delta S = 0$ 。

教科书上通常将熵广延性的困难称为经典统计无法解决的问题, 并将减去  $k \ln N!$  认为是微观粒子全同性的体现。但事实果真如此吗? 其实不是这样的, 正如 Jaynes 指出, 也许是 Pauli 第一个注意到 [4], 克劳修斯熵并不是自然而然满足广延性的, 因为熵没有直接的微观对应。从数学表达式上说, 克劳修斯熵的定义是对具有确定粒子数的系统而言的, 这意味着在 (50) 式中  $C$  实际上不是一个任意常数, 而是一个任意函数  $f(N)$  [3],

$$S = Nk \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T \right) + f(N), \quad (54)$$

通过改变这个函数, 我们可以令熵具有广延性。对于理想气体的情况,  $f(N)$  可以是上述吉布斯修正的形式。熵也可以没有广延性, 不过让熵具有广延性会比较方便, 因为这样我们可以写下形如熵等于熵密度积分的表达式, 可以把混合气体的熵写为两种气体熵之和。此外有一些物理量的定义也来源于广延性, 比如化学势。

容易想到, 上述论断对正则系综理论中的熵也成立, 因为在正则系综推导中, 熵的微分也是在粒子数给定的条件下写出的, 所以我们依然不需要用全同性来解释  $N!$  因子的引入。

但是同样的论述对于我们目前关注的可分辨系统的巨正则系综来说并不成立, 事实上这会带来除发散问题之外的另一个问题, 我们下面来说明这一点。

### 3.4 巨系综理论中的熵

在巨正则系综中, 回顾如下结论

$$\bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}, \quad U = -\beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}, \quad Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y}, \quad (55)$$

其中  $Y$  是广义力。我们可以得到

$$\beta \left( dU - Y dy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right) = -\beta d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy - \alpha d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right). \quad (56)$$

$\ln \Xi$  的全微分为

$$d \ln \Xi = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy, \quad (57)$$

故 (56) 式可化为

$$\beta \left( dU - Y dy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right) = d \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right). \quad (58)$$

与热力学关系对比

$$\frac{1}{T} (dU - Y dy - \mu dN) = dS, \quad (59)$$

可以得到

$$S = k \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + C. \quad (60)$$

注意到由于 (58) 式和 (59) 式中已经有粒子数  $N$  的微分了, 所以此时 (60) 式中熵的定义无法多一个任意函数  $f(N)$ , 只能是任意常数  $C$ 。这会带来一个后果, 即对于上文计算的无相互作用可分辨系统, 假设巨配分函数收敛, (60) 式定义的熵将不满足广延性。我们下面就来证明这一点。

首先将 3.1 节的结论罗列如下

$$\Xi = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}Z}, \quad \bar{N} = \frac{e^{-\alpha}Z}{1 - e^{-\alpha}Z} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}Z} - 1, \quad \bar{a}_l = \bar{N} \frac{e^{-\beta \varepsilon_l}}{Z}, \quad \beta \varepsilon_l = \ln \bar{N} - \ln Z - \ln \bar{a}_l, \quad (61)$$

代入 (60) 式中可以得到

$$\begin{aligned} S &= k \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + C \\ &= k \left( -\ln(1 - e^{-\alpha}Z) + \alpha \bar{N} + \sum_l \varepsilon_l \beta \bar{a}_l \right) + C \\ &= k \left( \ln(\bar{N} + 1) + \alpha \sum_l \bar{a}_l + \sum_l (\ln \bar{N} - \ln Z - \ln \bar{a}_l) \bar{a}_l \right) + C \\ &= k \left( \ln(\bar{N} + 1) + \sum_l (\alpha + \ln \bar{N} - \ln Z) \bar{a}_l - \sum_l \bar{a}_l \ln \bar{a}_l \right) + C \\ &= k \left( \ln(\bar{N} + 1) - \ln(1 - e^{-\alpha}Z) \bar{N} - \sum_l \bar{a}_l \ln \bar{a}_l \right) + C \\ &= k \left( (\bar{N} + 1) \ln(\bar{N} + 1) - \sum_l \bar{a}_l \ln \bar{a}_l \right) + C \\ &\approx k \left( \bar{N} \ln \bar{N} - \sum_l \bar{a}_l \ln \bar{a}_l \right) + C \\ &= k \ln \left( \frac{\bar{N}!}{\prod_l \bar{a}_l} \right) + C \\ &= k \ln \Omega_{M.B.} + C. \end{aligned} \quad (62)$$

显然这样的熵是无法满足广延性的, 它也正是吉布斯引入吉布斯修正的原因。3.3 节中我们提到熵不一定是广延的, 但是对于具有确定化学势的巨正则系统来说却不是这样, 因为化学势是在吉布斯自由能广延性的基础上定义的, 如果吉布斯自由能满足广延性, 那么热力学熵也将满足广延性, 这就意味着我们的巨正则系统无法和热力学对应起来。

所以我们仿佛得到了这样的结论, 即巨正则系统不适用于可分辨系统 (至少是无相互作用情形), 因为巨正则系统中熵的广延性无法像正则系统里面那样被一个任意函数  $f(N)$  保证。

但玻尔兹曼分布难道真的只能通过粒子数守恒的正则系统推导出来吗? 其实不是这样的。事实上在说明 (62) 式定义的熵不满足广延性的时候, 我们已经接近答案了。其实我们在 3.1 节的计算中犯了一个错误, 而这个错误要比我们想象中早得多。

### 3.5 合理的状态数关系与可分辨系统巨正则系统

许多教科书在微正则系统中会列出如下式子作为平衡条件

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}, \quad \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, E_2}, \quad \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2}, \quad (63)$$

这么做是基于这样的状态数关系

$$\Omega^{(0)}(A_1, A_2) = \Omega_1(A_1)\Omega_2(A_2), \quad A = E, V, N. \quad (64)$$

在  $A_1 + A_2$  固定时, 令总系统状态数  $\Omega^{(0)}$  达到极大, 我们便得到 (63) 式的条件。但其实这里藏着一个问题, 也即 (64) 式是否成立? 我们注意到能量、体积是“不可分辨”的, 它们确实可以写为 (64) 式的形式。但当粒子是可分辨粒子的时候, 下式其实并不成立,

$$\Omega^{(0)}(N_1, N_2) = \Omega_1(N_1)\Omega_2(N_2), \quad (65)$$

因为如果状态数满足这样的关系的话, (62) 式定义的熵就可以有广延性了。合理的状态数关系其实应该在 (65) 式的基础上多一个组合数因子,

$$\Omega^{(0)}(N_1, N_2) = C_{N_1+N_2}^{N_1} \Omega_1(N_1)\Omega_2(N_2), \quad (66)$$

它的意义是, 总系统在 1 系统具有  $N_1$  个粒子、2 系统具有  $N_2$  个粒子时的状态数, 等于将  $N_1 + N_2$  个粒子分为具有  $N_1$  个粒子的子系统和  $N_2$  个粒子的子系统的分类数, 乘上各自子系统内部的状态数。在这种认识下我们来推导总粒子数守恒时的平衡条件。由 (66) 式可以得到

$$\ln \left( \frac{\Omega^{(0)}(N_1, N - N_1)}{N!} \right) = \ln \left( \frac{\Omega(N_1)}{N_1!} \right) + \ln \left( \frac{\Omega(N - N_1)}{(N - N_1)!} \right) \quad (67)$$

平衡时, 状态数满足

$$\frac{\ln \partial \Omega^{(0)}(N_1, N - N_1)}{\partial N_1} = \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \left( \frac{\Omega^{(0)}(N_1, N - N_1)}{N!} \right) = \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \left( \frac{\Omega(N_1)}{N_1!} \right) - \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \left( \frac{\Omega(N_2)}{N_2!} \right) = 0, \quad (68)$$

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \ln \left( \frac{\Omega(N_1)}{N_1!} \right) = \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \left( \frac{\Omega(N_2)}{N_2!} \right) = \alpha. \quad (69)$$

注意到此时  $\alpha$  的定义和 (31) 式中的定义相比多了  $N!$ 。但是  $\beta$  的定义仍与 (31) 式中的定义相同。

现在我们来推导可分辨系统的巨正则系综理论。假设系统和热库之间可以交换粒子数和能量, 总粒子数和能量记为  $N^{(0)}$  和  $E^{(0)}$ , 热库状态数记为  $\Omega_r(N_r, E_r)$ 。由 (66) 式可知, 系统具有粒子数为  $N$ 、处在状态  $s$  时的概率  $\rho_{Ns}$  应该满足如下关系

$$\rho_{Ns} \propto C_{N^{(0)}}^N \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s). \quad (70)$$

注意到

$$\begin{aligned} \ln C_{N^{(0)}}^N \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) &= \ln N^{(0)}! - \ln N! - \ln(N^{(0)} - N)! + \ln \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) \\ &= \ln N^{(0)}! - \ln N! + \ln \left( \frac{\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)}{(N^{(0)} - N)!} \right) \\ &\approx \ln N^{(0)}! - \ln N! + \ln \left( \frac{\Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)})}{N^{(0)}!} \right) \\ &\quad - N \frac{\partial}{\partial N_r} \ln \left( \frac{\Omega_r(N_r, E_r)}{N_r!} \right) \Big|_{N_r=N^{(0)}, E_r=E^{(0)}} \\ &\quad - E_s \frac{\partial}{\partial E_r} \ln \left( \frac{\Omega_r(N_r, E_r)}{N_r!} \right) \Big|_{N_r=N^{(0)}, E_r=E^{(0)}} \\ &= \ln N^{(0)}! + \ln \left( \frac{\Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)})}{N^{(0)}!} \right) - \ln N! - \alpha N - \beta E_s, \end{aligned} \quad (71)$$

由于前两项是常数项, 故  $\rho_{Ns}$  满足

$$\rho_{Ns} \propto \exp(-\ln N! - \alpha N - \beta E_s) = \frac{1}{N!} e^{-\alpha N - \beta E_s}. \quad (72)$$

将其归一化可得

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{N!} \frac{e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\Xi}, \quad (73)$$

其中  $\Xi$  为巨配分函数, 定义为

$$\Xi = \sum_{N,s} \frac{1}{N!} e^{-\alpha N - \beta E_s}. \quad (74)$$

值得注意的是, 在通常的教科书中,  $N!$  因子是作为吉布斯修正出现的, 即认为微观粒子实际上是不可分辨的, 要考虑全同性。但是我们从我们上文的推导可以看到, 对微正则系综理论做适当修改之后,  $N!$  因子会自然而然的出现, 它的出现不是因为全同性, 恰恰相反, 它的出现正是由于粒子是可分辨的。

现在我们来推导无相互作用系统的玻尔兹曼分布。用和 (32) 式一致的过程计算  $\Xi$ , 不过每一项多了  $N!$  因子。我们可以得到

$$\Xi = 1 + e^{-\alpha} Z + \frac{1}{2!} (e^{-\alpha} Z)^2 + \frac{1}{3!} (e^{-\alpha} Z)^3 + \cdots = \exp(e^{-\alpha} Z). \quad (75)$$

平均粒子数相应为

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = e^{-\alpha} Z. \quad (76)$$

类似的, 粒子数为  $n+1$  的态对  $\epsilon_1$  能级占据数的贡献相比 (38) 式也会多一个  $(n+1)!$ ,

$$\begin{aligned} \bar{N}(\epsilon_1, n+1) &= \frac{1}{(n+1)!} (n+1) e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_1} \frac{(e^{-\alpha} Z)^n}{\Xi} \\ &= \frac{1}{n!} e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_1} \frac{(e^{-\alpha} Z)^n}{\Xi}. \end{aligned} \quad (77)$$

对  $n$  求和我们便得到能级  $\epsilon_1$  的平均占据数

$$\bar{N}(\epsilon_1) = e^{-\alpha - \beta \epsilon_1} \frac{1}{\Xi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (e^{-\alpha} Z)^n = e^{-\alpha - \beta \epsilon_1}. \quad (78)$$

这就是玻尔兹曼分布, 对能级求和便得到 (76) 式。我们还可以直接验证此时按 (60) 式定义的熵是满足广延性的,

$$\begin{aligned} S &= k \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + C \\ &= k \left( e^{-\alpha} Z + \sum_l (\alpha + \beta \epsilon_l) \bar{a}_l \right) + C \\ &= k \left( \sum_l \bar{a}_l - \sum_l \bar{a}_l \ln \bar{a}_l \right) + C \\ &= k \left( - \sum_l \bar{a}_l (\ln \bar{a}_l - 1) \right) + C \\ &= k \ln \left( \frac{1}{\prod_l \bar{a}_l} \right) + C \\ &= k \ln \frac{\Omega_{M.B.}}{\bar{N}!} + C. \end{aligned} \quad (79)$$

显然这就是全同性修正后的“可分辨系统”, 不过这里的推导并没有考虑微观粒子满足全同性。我们证明了, 选取了合适的状态数关系式 (66) 之后, 一切都是自然而然出现的。

## 4 总结

本文讨论了两种配分函数发散的问题。我们没有将大部分注意力放在如何消除发散上，而是希望可以从中看出更多东西。

在正则配分函数发散的部分，从氢原子出发我们指出，在一定条件下正温束缚系统的正则配分函数发散与否与体系是否具有负热容存在对应关系。另外我们还从负热容的角度给出了一种不依赖与容器体积的氢原子正则配分函数截断方式以及临界温度的定义。或许值得一提的是，我们最初接触负热容这一概念或许是在对热寂说的反驳中。一种看法是，由于引力系统是负热容系统，所以宇宙不会达到平衡，热寂也就不会出现。这种说法确实比较有力，但也有反对意见，反对意见认为温度描述的是无归运动的强度，而天体运动是确定的轨道运动，两者不能等同。而我们现在讨论的氢原子恰好没有确定的轨道运动，它的负热容或许更适合用于说明无法达到热寂的原因（无法被正则系综理论描述的原因）。

在巨配分函数发散的部分，我们发现看似正确的用巨正则系综推导可分辨系统玻尔兹曼分布的过程实际上存在级数发散的问题。而即使级数收敛，从中导出的熵也不满足广延性，与化学势这一概念矛盾。由此我们意识到问题或许应该从源头解决，也即可分辨系统的状态数关系。从这一认识出发，我们最终不依赖全同性修正得到了与教科书上一致的、考虑了全同性的结果，说明全同性并不是必要的，吉布斯佯谬并不是只有到量子统计中才能解决的问题。这个结果其实偏离了我们一开始的预期，因为这个巨配分函数虽然发散但是刚好在收敛半径上，并且“看起来能用”，还能导出玻尔兹曼分布对应的熵。一种容易想到的情形是它在某种解析延拓之后是合理的。但是我们最终对于可分辨系统采取了一种不同的巨正则系综理论，这个发散的级数很难说有什么意义。目前来看，也许是一种巧合吧。

## 参考文献

- [1] M. Planck. Zur quantenstatistik des bohrschen atommodells. *Annalen der Physik*, 380:673–684, 1924.
- [2] W. Thirring. Systems with negative specific heat. *Z. Phys.*, 235:339–52, 1 1970.
- [3] E. T. Jaynes. *Maximum Entropy and Bayesian Methods. Fundamental Theories of Physics, vol 50*, chapter The Gibbs Paradox, pages 1–21. Springer Netherlands, Dordrecht, 1992.
- [4] W. Pauli. *Pauli lectures on physics. III. Thermodynamics and the kinetic theory of gases*. MIT Press, Cambridge MA, 1973.