统计系综

Einstein → Brownian Motion ⟶ 唯能论被击败

微观粒子 — 经典力学 — 经典统计

量子力学 — 量子统计 ※统计物理与量子物理的兼容

25, 26   24, 25

系综 — Gibbs

统计物理 — Maxwell, Boltzmann. 试图从牛顿力学出发建立统计力学

185x Maxwell distribution

H定理 (η定理)

密度算符 — 能量表象

1道系统，两道热力学

§1 经典系综

Maxwell · Boltzmann · Gibbs

经典力学 ⟶ Hamilton. 彼时

考虑N个全同粒子的系统

每个粒子构成一自由度为 r 的子系统 q_i, p_i, $i=1,2,\cdots f$

那么系统的自由度 $f = Nr$.

该系统的运动方程为

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad i=1,2,\cdots,f.$$

相空间（相流形）

代表点 $(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$ 表示系统的状态

代表点位置随时间演化画出相轨道，轨道永不与自身相交。

（正则方程解的唯一性定理）

由能量守恒，$H(q,p)=E$（闭，$2f-1$ 维曲面）

方便起见，考虑能壳 $E \le H \le E+\Delta E$

微观与宏观的对应 —— 测量

$$\underbrace{\overline{B(t_0)}}_{\text{宏观测量量}} = \frac{1}{\tau}\int_{t_0}^{t_0+\tau} dt\, \underbrace{B(q_1(t), \cdots; p_1(t), \cdots)}_{\text{微观对应}}$$

① Maxwell、Boltzmann：宏观物理量 $\Longleftrightarrow$ 微观物理量的时间平均

② Boltzmann：遍历假设（ergodic assumption）

$$B(t_0) = \int dq\, dp\, \rho(q_i, \cdots; p_i, \cdots)\, B(q,p)$$

体系代表点到达 $(\vec{q}, \vec{p})$ 代表点附近 $dq \times dp$ 的概率为 $dq\, dp\, \rho(q_1, \cdots q_N; p_1, \cdots p_N)$

$$d\Omega = \prod_{i=1}^{f}(dq_i, dp_i)$$

时间平均 $\Longrightarrow$ 空间平均

相空间中的一个代表点 的所有可能情况 大量微观系统（相同宏观分布） $\Longrightarrow$ 大量具有相同宏观物理性质的系统的集合 —— 系综

Boltzmann 试图仅从 Newton 出发得到统计力学，推导出 H 定理，但 H 定理的结论却与 Newton 背道而驰 —— 不可能不基于任何假设，仅从 Newtonian 出发得到统计力学。

各态历经假设并非可以证明的，可解的系统非常少

一 基本假设

直接

* 现代计算机已经可以求解较大量粒子构成的系统（$\sim 10^5$）

→ Maxwell. Boltzmann，时间平均 ⟹ 分子动力学模拟（MDS）

量子统计 ⟺ 经典统计

① 对系统的描述 — 分立性

$(q(t), p(t)) \Longleftrightarrow \Delta q \cdot \Delta p \sim \hbar$

$\bar{B} = \int d\Omega \rho(\vec{q},\vec{p}) B(\vec{q},\vec{p})$ $\quad \bar{B}(t_0) = \sum_{p,q} \Delta p \Delta q \, \rho(q,p,t_0) B(t_0)$

② 全同性 → 波函数

$(q_1,p_1),(q_2,p_2)\cdots(q_N,p_N) \Longleftrightarrow \Psi(\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_N)$ N体波函数

ξ_i 包括第 i 个粒子的所有自由度

全同性原理：

$\Psi(\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_N) = \pm \Psi(\xi_2,\xi_1,\cdots,\xi_N)$

+：玻色子

−：费米子

注意波函数的模方才可观测，故在统计上，粒子的交换不改变概率分布

Zeeman 效应

$H_{Zeeman} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}$

$= -\mu_B(g_s S_z + g_L L_z) B_z$

加入外磁场后能级分裂

* angular momentum. $\vec{J} = (J_x, J_y, J_z)$

任意两角动量分量不可同时测量

任意分量与模方可同时测量 → $\vec{J}^2 = j(j+1)\hbar^2$，$J_z = m\hbar$，$m = -j, \cdots, j$

$2j+1$ 个

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ $\quad \vec{S}^2 = s(s+1)\hbar^2$，$S_z = m_s\hbar$ $\quad$ j 可以为整数或半奇数

$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots$ 整数 → Boson 半整数 → Fermion.

$m_s = -s, -s+1, \cdots, s-1, s$ $\quad$ 磁矩 $\vec{\mu} = \mu_B(g_s\vec{S} + g_L\vec{L})$ $\quad \mu_B$: Bohr 磁子 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$

微观粒子的统计性质

	自旋量子数	交换对称性	Pauli 不相容
Boson (→ Bose-Einstein)	整数	对称 "+"	×
Fermion (→ Fermi-Dirac)	半奇数	反对称 "−"	✓

$p \to uud \to (-1)^3 \to (-) \to$ Fermion

$n \to udd \longrightarrow (-) \to$ Fermion

$H \to e^-, p \to (-1)^2 \to (+) \to$ Boson.

经典统计 — Maxwell-Boltzmann.

量子 → 经典

量子性

(1) 能级 ΔE 是物理实在　~~典型~~ 能级间隔

当 $\Delta E \ll k_B T$，$\sum \to \int$　(quasi-continuous)　$d\Omega = \prod_{i=1}^{f} (q_i, p_i) \Leftrightarrow \frac{d\Omega}{h^{N_r}}$ 个量子态

(2) 全同性的影响

非简并条件

当 $\lambda_d \sim \lambda_T$，量子性质显著　　注：(1) 与 (2) 是独立的！

当 $\lambda_d \ll \lambda_T$，经典.　　可以只满足一个，半经典处理.

单原子分子 → 符合经典力学

双原子/多原子分子 → 自由度冻结

§2 微正则系综.

经典孤立系统, E. N 固定

$$\rho(q,p,t) = C\,\delta(H(q,p)-E) \Rightarrow \begin{cases} C, & E \le H \le E+\Delta E \\ 0, & \text{else.} \end{cases}$$

$$\Omega(E,N) = \frac{1}{\underbrace{N!}_{\text{全同性}}\ \underbrace{h^{Nr}}_{\text{对应原理}}} \int \{dq, dp\}.$$

准唯一例子 —— 理想气体.

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} \qquad \left(\text{Born-Karman Condition. } \vec{p} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)\vec{n} \xrightarrow{\text{quasi continuous}}\right).$$

对全空间积分.

$$\Omega(E,N,V) = \frac{V^N}{N!\,h^{Nr}} \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 \cdots d^3\vec{p}_N \left\{2mE \le \sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2} \le 2m(E+\Delta E)\right\}.$$

$\Rightarrow$ 计算半径为 $R = \sqrt{2mE}$ 的 3N 维球体的表面积.

$\Rightarrow$ 计算半径为 $R = \sqrt{2mE}$ 的 3N 维球体的体积.

$$V_n = \int_{|x|^2 \le R^2} dx_1 dx_2 \cdots dx_n = \int r^{n-1} dr\, d\Omega_n = \frac{r^n}{n}\Omega_n.$$

考虑 $\int dx^n e^{-x^2}$

$$\int d^n x\, e^{-x^2} = \left(\int dx_i\, e^{-x_i^2}\right)^n = (\sqrt{\pi})^n = \pi^{\frac{n}{2}}.$$

另一方面, $I_n = \Omega_n \int_0^\infty r^{n-1} e^{-r^2} dr = \frac{1}{2}\Omega_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)$

$$\Rightarrow \Omega_n = \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2})} \quad \Rightarrow V_n = \frac{r^n}{n}\Omega_n = \frac{2\pi^{\frac{n}{2}} r^n}{n\Gamma(\frac{n}{2})} = \frac{\pi^{\frac{n}{2}} r^n}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)}$$

$$\Rightarrow \int d^3p_1 \cdots d^3p_N \left\{2mE < \sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2} < 2m(E+\Delta E)\right\}$$

$$= \frac{3N\pi^{\frac{3N}{2}} (2mE)^{\frac{3}{2}N-1}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)} \Delta E = \frac{3N}{2E} \frac{(2\pi mE)^{\frac{3}{2}N}}{(\frac{3}{2}N)!} \Delta E.$$

$$\Omega(E,N,V) = \frac{3N}{2E} \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{\frac{3}{2}N}}{N!(\frac{3}{2}N)!} \Delta E.$$

Def $S(E,N,V) = k_B \ln \Omega(E,N,V)$

$$= Nk_B \ln\left[\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{V}{N}\right)\right] + \frac{5}{2}Nk_B$$

— Boltzmann 熵 $\overset{?}{\longleftrightarrow}$ 热力学熵？

ideal gas $\bar{E} = \frac{3}{2}Nk_BT$，$PV = Nk_BT$.

$$\Rightarrow S = Nk_B \ln\left[\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{k_BT}{p}\right)\right] + \frac{5}{2}Nk_B$$

$$= Nk_B \ln\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}k_BT - Nk_B\ln p + \frac{5}{2}Nk_B$$

$$= RT\left[\phi(T) - \ln p\right] + S_0.$$

推广：

令两个孤立系统接触，(E_1,N_1,V_1) 与 (E_2,N_2,V_2)，能量缓慢交换

准静态假设：$\Omega(E,N,V) = \Omega_1(E_1,N_1,V_1)\,\Omega_2(E_2,N_2,V_2)$

$\bar{E}_1$ 与 $\bar{E}_2$ = ?

由熵增加原理，$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{E_1=\bar{E}_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{E_2=\bar{E}_2}$，$\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E_0$

$\Longleftrightarrow$ 热力学第零定律，$T_1 = T_2$，$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$.

$\Rightarrow$ 令温标 $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$

同理有 $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}$ $\Rightarrow dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN.$

$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$

则可以看出，这与热力学中对熵的定义相同.

$\xrightarrow{\text{ideal gas}}$ $E = \frac{3}{2}Nk_BT$，$PV = Nk_BT$，$\mu = k_BT\ln\left[\frac{p}{k_BT}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{\frac{3}{2}}\right] = RT\left[\phi(T) + \ln p\right]$

$$\Rightarrow \phi(T) = \ln\left[\frac{1}{k_BT}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

§3 正则系综

一个与大热源接触的宏观系统，问系统处于某特定的量子态"s"的概率。

注意：此量子态指系统整体的量子态，是系统内所有粒子共同决定的。

另有记号 s 标记某特定粒子的状态

考虑子系与大热源构成的整体，在热平衡下，可用 micro canonical ensemble $E_r + E_s = E_0$.

$$\rho_s \propto \Omega_{total} = e^{\ln \Omega_{reservoir}(E_0 - E_s)} \qquad (E_s \ll E_0).$$

$$\ln \Omega_{reservoir} = \underbrace{\ln \Omega(E_0)}_{const.} - E_s \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega_r(E_r)}{\partial E_r}\right)_{E_r = E_0}}_{\frac{1}{k_B T}} + \cdots$$

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

归一化条件 $\sum_s \rho_s = 1 \Rightarrow Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$

Z 称为 配分函数 (Z ustandsumme , Partition function).

§4 巨正则系综

$$\rho_{N,s} \left(= \rho_{N, s_N}\right) \propto e^{\ln \Omega_r (E_0 - E_s^{(N)} ; N_0 - N)} , \quad E_s^{(N)} \ll E_0,\ N \ll N_0.$$

s_N：N 粒子态.

同样可对 Ω_r Taylor 展开，

$$\ln \Omega_r (E_0 - E_s^{(N)} ; N_0 - N) = \ln \Omega_r (E_0, N_0) - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_s}\right)}_{\beta} E_s - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N}\right)}_{\alpha} N.$$

$$\Rightarrow \rho_{N,s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_s^{(N)} - \alpha N} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T} , \quad \alpha_i = \frac{\mu_i}{k_B T}$$

where $\underset{(xi)}{\Xi} = \sum_N e^{-\alpha N} \sum_{s^{(N)}} e^{-\beta E_s}$, 巨配分函数.

设有 k 种粒子，则有 $\rho_{N_1, N_2, \cdots, N_k, s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_s - \sum_i^k \alpha_i N_i}$

where $\Xi = \sum_{s, \{N_i\}} e^{-\beta E_s - \sum_i^k \alpha_i N_i}$

in summary,

$\Omega = \Omega(E, N, V)$ 封闭体系

$Z = Z(T, N, V) = Z(\beta, N, y)$ 开放，热平衡

$\Xi = \Xi(T, V, \mu) = \Xi(\alpha, \beta, y)$ 开放，化学平衡.

最一般的 differential equation.

$$dS = \frac{1}{T} dE - \sum_{j=1}^{r} Y_j dy_j - \frac{\mu}{T} \sum_{i=1}^{k} dN_i$$

下一步：Z, $\Xi \Longrightarrow$ 宏观热力学量.

正则系综 ⟶ 热力学公式.

①
$$U = \bar{E} = \sum_s \frac{e^{-\beta E_s}}{Z} E_s = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

② 物态方程

$$dU = TdS + Ydy$$

$$Y = \frac{\partial U}{\partial y} = \frac{1}{Z}\sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z$$

② 熵

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{Ydy}{T} = k_B\beta(dU - Ydy)$$
$$\Rightarrow \frac{1}{k_B}dS = d\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right).$$

On that basis:

$$F = U - TS = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - \frac{1}{\beta}\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) = -k_B T\ln Z.$$

④ 正则系综

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi$$
$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi$$
$$Y = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln \Xi$$

$$dU = TdS + Ydy + \mu dN \Rightarrow dS = k_B\beta(dU - Ydy - \mu dN)$$
$$\Rightarrow S = k_B\left(\ln \Xi - \alpha\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right.$$

⑤ 热力势 $J = F - \mu N = -pV$

$$J = -k_B T\ln \Xi$$

热力学量的涨落

正则系综 温度恒定，能量涨落

$$\langle (E-\bar{E})^2 \rangle = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k_B T^2 C_V$$

相对涨落 $\sigma^2 = \frac{\langle (E-\bar{E})^2 \rangle}{\bar{E}^2} \sim \frac{1}{N}$.

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{\frac{\langle (E-\bar{E})^2 \rangle}{\bar{E}^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

巨正则系综

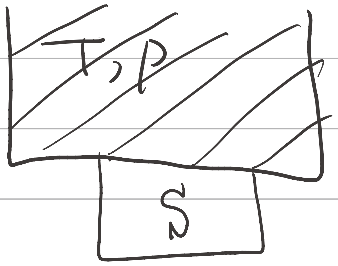
粒子数涨落:

$$\frac{\langle (N-\bar{N})^2 \rangle}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{\bar{N}^2} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{k_B T}{V} K_T$$

$$\sqrt{\frac{\langle (N-\bar{N})^2 \rangle}{\bar{N}^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

注意：$1/\sqrt{N}$ law 不总是严格成立，在临界点附近，C_V 与 K_T 的行为会发散，破坏 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ law.

涨落的准热力学理论.（Einstein）



设系统S与大热源.（T, P固定）接触.

$$\begin{cases} \Delta E + \Delta E_r = 0 \\ \Delta V + \Delta V_r = 0. \end{cases}$$

（对 re + S，整体的 $\Delta E^{(0)}$ $\Delta V^{(0)}$ 不变）.

忽略 reservoir 的涨落

计算 S ΔE. ΔV 涨落的概率.

概率 $\propto$ 熵的涨落

$$W \propto \exp\left(\frac{S^{(0)} - \overline{S^{(0)}}}{k_B}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^{(0)}}{k_B}\right)$$

其中，$\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r^{(0)}$

$$\Delta S_r^{(0)} = \frac{\Delta E_r + p\Delta V_r}{T} = -\frac{\Delta E + p\Delta V}{T}$$

$$\Rightarrow \boxed{W \propto \exp\left(\frac{T\Delta S - \Delta E - p\Delta V}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right)}$$

与 Fundamental equations 的"矛盾"来自：Δ 中包含多阶小量，涨落取决于高阶小量.

$$\Delta E - T\Delta S + p\Delta V = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}(\Delta S \Delta V) + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right] \sim \text{见热力学}$$

$$= \frac{1}{2}(\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V).$$

$$\Longrightarrow W \propto \exp\left(-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V}{2k_B T}\right)$$

接下来，要讨论任意两热力学量的涨落，只需用相应物理量来表示式中物理量。

如：ΔT, ΔV.

$$\begin{cases} \Delta S = \frac{C_V}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V \\ \Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V \end{cases}$$

代入得 $W \propto \exp\left(-\frac{C_V(\Delta T)^2}{2k_B T} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2k_B T}\right)$

对应 Gaussian
$$\begin{cases} \overline{(\Delta T)^2} = T^2 k_B / C_V \\ \overline{(\Delta V)^2} = V \kappa_T k_B T \\ \overline{\Delta T \Delta V} = 0 \end{cases}$$

supplemental knowledge

归一化 Gaussian distribution.

$$p(x) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x\, p(x)\, dx \sim \mu$$

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x)\, dx \sim \sigma^2.$$

近独立子系

$$E=\sum_{i=1}^{N}\epsilon_i \quad,\ \epsilon_i=\epsilon_s,\ s\text{为某量子态}.$$

	全同性	S 系统状态
可分辨系	×	$S=(s_1,s_2,\cdots,s_N)$ N个粒子各自状态.
不可分辨系	✓	$S=(a_1,a_2,\cdots)$ 每个状态上的粒子数.

可分辨系的近独立子系: $Z=\sum_S e^{-\beta E_S}=\sum_{s_1,s_2,\cdots,s_N} e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\epsilon_{s_i}}=z^N$

where $z=\sum_s e^{-\beta\epsilon_s}$

$P_s=\frac{1}{z}e^{-\beta\epsilon_s}$.

平均占有数 $\overline{a_s}=e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}$ where $e^{-\alpha}=\frac{N}{z}$ —— Maxwell-Boltzmann分布.

巨正则系综 —— 处理不可分辨近独立子系.

$$\Xi=\sum_{N,S}e^{-\alpha N-\beta E_S^{(N)}}=\sum_N\sum_S e^{-\alpha\sum_s a_s-\beta\sum_s a_s\epsilon_s}$$

求和满足 $N=\sum_s a_s$

$$=\sum_N\sum_{\{a_s\}}\prod_s\left(e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}\right)^{a_s}\xrightarrow{G.C.E}\sum_{\{a_s\}}\prod_s\left(e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}\right)^{a_s}=\prod_s\sum_{\{a_s\}}\left(e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}\right)^{a_s}$$

$$=\prod_s\begin{cases}\text{Boson}: & 1+e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}+\left(e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}\right)^2+\cdots=\dfrac{1}{1-e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}}\\[2ex]\text{Fermion }(a_s=0,1): & 1+e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}\end{cases}$$

$$=\prod_s\left(1\pm e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}\right)^{\pm1}$$

+ 对应 Fermion

− 对应 Boson.

$$\ln \Xi = \pm \sum_s \ln(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s})$$

定义 $\mathcal{L}_s = \pm \ln(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s})$

则 $\bar{a}_s = -\frac{\partial \mathcal{L}_s}{\partial \alpha} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s} \pm 1}$

"+" Fermi - Dirac distribution

"−" Bose - Einstein distribution.

$e^{\alpha} \gg 1$ 时，$\bar{a}_s := e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s} \sim \bar{a}_{s\,M.B}$

非简并条件.

∵ $\bar{a}_s$ 只依赖于 ε_s

∴ 有简并时，设能级 ε_l 的简并度为 ω_l → ("π")

则 $\begin{cases} \bar{a}_{l_{M.B}} = \omega e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \\ \bar{a}_{l_{F/B}} = \frac{\omega}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1} \end{cases}$

另一种推导方式：最概然分布

微观状态数目 Ω.

约束条件：$N = \sum_s a_s$

$$E = \sum_s a_s \varepsilon_s$$

$$\Omega = \Omega(\{a_s\}).$$

可分辨：设共 a_l 粒子占据能级 ε_l

对于能级 ε_l，$\Omega_l = \prod_l \omega^{a_l}$.

故分布 $\{a_l\}$ 全部情况为 $\Omega_{M.B} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega^{a_l}$.

$$\Omega_{B.E} = \prod_l C_{\omega_l + a_l - 1}^{a_l}$$

$$\Omega_{F.D} = \prod_l C_{\omega_l}^{a_l}$$

非简并：$\omega_l >> a_l$，all ls.

$$\Omega_{B.E} \approx \Omega_{F.D} \approx \frac{\Omega_{M.B}}{\underbrace{N!}_{\text{全同性的“遗迹”}}}$$

M.B 的最概然分布.

$$\ln \Omega_{M.B} = N\ln N - N - \sum_l (a_l \ln a_l - a_l) + \sum_l a_l \ln \omega_l.$$

约束：$\sum_l a_l = N$

$$\sum_l a_l \varepsilon_l = E.$$

条件极值：$F = N\ln N \cancel{-N} - \sum_l (a_l \ln a_l \cancel{- a_l}) + \sum_l a_l \ln \omega_l + \alpha\left(\sum_l a_l - N\right) + \beta\left(\sum_l a_l \varepsilon_l - E\right)$

$$= N\ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l + \alpha\left(\sum_l a_l - N\right) + \beta\left(\sum_l a_l \varepsilon_l - E\right)$$

$$\delta F = -\sum_l \left[\ln\left(\frac{a_l}{\omega_l}\right) + \alpha + \beta\varepsilon_l\right]\delta a_l = 0 \Rightarrow \ln\left(\frac{a_l^*}{\omega_l}\right) + \alpha + \beta\varepsilon_l \text{ for each } l.$$

$$\Rightarrow a_l^* = \omega_l e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}$$

注意: 约束条件 $\sum a_i^* = N \Rightarrow$ 令 $z = \sum_i \omega_i e^{-\beta e_i}$

则 $e^{-\alpha} = \frac{N}{z}$.

$\delta F = 0$ 只能判定驻点。极大值?

$\ln\Omega\{a_i^* + \delta a_i\} - \ln\Omega\{a_i^*\}$

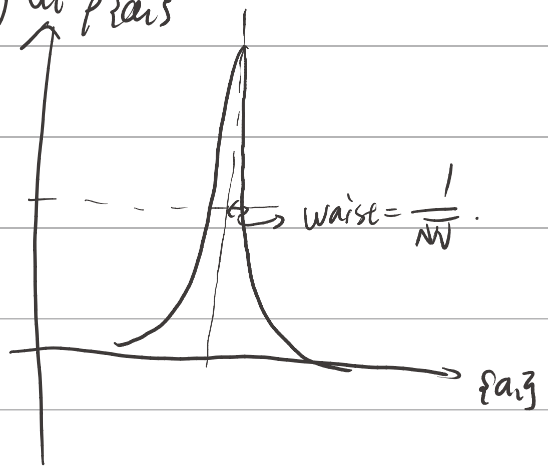
$= \ln \frac{\Omega^* + \Delta\Omega}{\Omega^*} = -\frac{1}{2}\sum_i \left(\frac{\delta a_i}{a_i^*}\right)^2 \tilde{a}_i$

设 $\frac{\delta a_i}{a_i} = \varepsilon$ 独立于 i, 则

$\frac{\Omega^* + \Delta\Omega}{\Omega^*} \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\varepsilon^2 N\right)$

一个非常陡的 Gaussian d

故有 $a_i^* \approx \tilde{a}_i$.



★ 对于 B·E 或 F·D, a_i 一般不能看成很大, 但在推导过程中仍旧要用 Sterling 公式, 逻辑上不自洽.

近独立子系粒子数涨落

F.D / B.E

$$\overline{a_s} = -\frac{\partial \ln \Xi_s}{\partial \alpha} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s} \pm 1}$$

可以证明 $\langle (a_s - \overline{a_s})^2 \rangle = -\frac{\partial \overline{a_s}}{\partial \alpha} = \overline{a_s}(1 \pm \overline{a_s})$.

Fermion: $\overline{a_s} = 0$ or 1, therefore $\langle (a_s - \overline{a_s})^2 \rangle << 1$. 微弱涨落

Boson: $\overline{a_s} >> 1$, $\langle (a_s - \overline{a_s})^2 \rangle \sim \overline{a_s}^2$. 强烈涨落(全同性影响)

M.B:

$$P_{\{a_s\}} = \frac{N!}{\prod_s a_s!} \prod_s (p_s)^{a_s}$$

$$\overline{a_s} = \sum_s a_s P_{\{a_s\}} = p_s \frac{\partial}{\partial p_s} \Big(\sum_{\{a_s\}} P_{\{a_s\}} \Big) = p_s \frac{\partial}{\partial p_s} \Big(\sum_{i=1} p_s \Big)^N$$

$$= N p_s.$$

$$\overline{a_s^2} = \sum_s a_s^2 P\{a_s\} = p_s \frac{\partial}{\partial p_s} \Big(\sum_{\{a_s\}} P_{\{a_s\}} \Big) = N(N-1)$$