Chapter Ⅲ：正则系综

Intro：实际世界，确定的能量 or 范围下的系统十分少见，常见的是控制温度维持恒定的系统。

根本都在于等概率原理.

这种系统可以通过与大热库互相接触实现。可以有两种看待方法

一个宏观物体与大热库+系统本构成微正则

一个是许多系统的系统构成微正则

1°. 系统与大热库形成一个新系统，而这个系统的系统构成微正则系综。

2°. 设系统系综内的其他系统构成大热库，这样的系统称为正则系综、其中系统宏观态由 (N,V,T) 确定

并且为求 P_r 即系统处于能量 E_r 的一个微观态的概率。

§1. 系统与大热库的平衡.

$(E_r' \sim E_0 \gg E_r \gg \Delta)$

注意此时可以将热库+系统看为一个微正则系综中的一个. 那么有等概率分布，$P_r \propto \frac{\Omega'(E_r')}{\Omega_{all}(E_0)}$

$E_r + E_r' = E_0$，E_r' 为热库能量，$E_0 \gg E_r$ 因此实际上有热库温度近似不变（热库本身也可以看成微正则系综中的一个系统）那么有 $P_r \propto \Omega'(E_r')$，

而对数函数存在于 $\Omega'(E') \sim (E')^N$，直接展开可能不收敛

$\ln\Omega'(E_r') = \ln\Omega'(E_0) + \frac{\partial \ln\Omega'}{\partial E'}\Big|_{E_0}(E_r'-E_0) + \cdots$

则有 $\Omega'(E_r') \propto e^{-\left(\frac{\partial \ln\Omega'}{\partial E'}\big|_{E_0}\right)E_r}$，记 $\frac{\partial \ln\Omega'}{\partial E'}\Big|_{E_0} \simeq \frac{\partial \ln\Omega'}{\partial E'}\Big|_{E_r'} = \frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\Big|_{E_r} = \beta$. 那么有

(Constant??)

$P_r \propto e^{-\beta E_r}$，即为 P_r 的关系式，其中 $E_r \in (0,+\infty)$.

归一化后有 $P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$ （求和需将简并算不同）

§2. 正则系综里的一个系统.（为什么有确定能量的系统比较少相同？）

注意，在于 r 代表不同的微观态上系统的数目

考虑可以互相交换能量的全同系统构成的系综，满足 $\sum_r n_r = \mathcal{N}$，$\sum_r n_r E_r = \mathcal{N}U = \mathcal{E}$.

以 $\{n_r\}$ 表示一种可能的能量分配方式，$W[\{n_r\}] = \frac{\mathcal{N}!}{\prod n_i!}$ 为一个 $\{n_r\}$ 对应的系综里系统分布的总数. 设系综满足处于一个微正则系综内系统同样的等概率原理，这些分布等概率出现（微观态由系统 E 决定？）

非也！

那么设 $\{n_r\}$ 出现概率正比于 $W[\{n_r\}]$. 用 $\{n_r^*\}$ 代表使 $W[\{n_r\}]$ 最大的最概然分布集合.

用 $\langle n_r\rangle = \frac{\sum'_{\{n_r\}} n_r W[\{n_r\}]}{\sum'_{\{n_r\}} W[\{n_r\}]}$ 表示 $\{n_r\}$ 中某个 n_r 对所有分布集合的均值，并有在 $\mathcal{N}\to\infty$ 时，$n_r^* = \langle n_r\rangle$

原因是在于在 $\mathcal{N}\to\infty$ 时，最概然分布集合对应分布函数近于其余。并且根据 $\frac{\langle n_r\rangle}{\mathcal{N}} = P_r$，也有在 $\mathcal{N}\to\infty$ 时 $\frac{n_r^*}{\mathcal{N}} = P_r$

因为在 P_r 代表系统处于一个微观态的能量为 E_r 的概率

α. 最概然的 $\{n_r^*\}$

$\ln W = \ln(\mathcal{N}!) - \sum_r \ln(n_r!)$　　实际上在 $\mathcal{N}\to\infty$ 时，所有 $n_r\to\infty$ 因此在 Stirling 近似下

$\ln W \simeq \mathcal{N}\ln\mathcal{N} - \sum_r n_r \ln n_r$　（利用了 $\sum_r n_r = \mathcal{N}$）

接着. $\delta \ln W \simeq -\sum_r(\ln n_r + 1)\delta n_r$，若有极值，那么必须 $\delta \ln W = 0$.（且该极值是极大）

考虑约束条件 $\sum_r n_r = \mathcal{N}$，$\sum_r E_r n_r = \mathcal{E}$，利用 Lagrange 乘子，使 δn_r 变为任意的

$\Rightarrow \sum_r(-\alpha - \ln n_r + 1 - \beta E_r)\delta n_r = 0$ 亦即 $n_r^* = e^{-\beta E_r + 1 - \alpha}$

利用归一化条件 $\sum n_r = \mathcal{N}$ 与 $\sum E_r n_r = \mathcal{E}$ 可以获得 α, β 的值.

仍然有 $n_r^* \propto e^{-\beta E_r}$，$\frac{n_r^*}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$

实际上我们通过 $\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}} = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$，结合热力学与力学得到 $\beta=\frac{1}{k_BT}$，与§1结果一致，确有 $\frac{n_r^*}{\mathcal{N}}=P_r$

β. 平均值方法

引入一个新的权函数 $\tilde{W}[\{n_r\}] = \frac{\mathcal{N}! \prod_i w_i^{n_i}}{\prod_i n_i!}$，是各 w_i 与 $\{n_r\}$ 的函数

$\Gamma(\mathcal{N}, U) = \sum'_{\{n_r\}} \tilde{W}[\{n_r\}]$，求和仅对满足限制条件的 $\{n_r\}$ 进行。$U=\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}}$

在令所有的 $w_i=1$ 后，$\Gamma(\mathcal{N},U)$ 恰代表了微观状态总数

那么根据 $\langle n_r\rangle = \frac{\sum' n_r W[\{n_r\}]}{\sum' W[\{n_r\}]}$，$\langle n_r\rangle = w_r \frac{\partial(\ln\Gamma)}{\partial w_r}\Big|_{All\ w=1}$.

实际上根据 $\tilde{W}[\{n_r\}] = (C_{\mathcal{N}}^{n_0} w_0^{n_0})(C_{\mathcal{N}-n_0}^{n_1} w_1^{n_1})\cdots$，倘若对所有满足 $\sum n_r=\mathcal{N}$ 的 $\{n_r\}$ 求和，那么有为 $(\sum_i w_i)^{\mathcal{N}}$

实际上又是多项式，我们有 $E_i=E_{i+1}$ 的情况。

但现在我们加上了 $\sum_r E_r n_r = \mathcal{N} U$ 的限制。因此假设 E_r 存在最小单元 1，并假设 $\underline{E_i=i}$ 即可。

那么 $\mathcal{N} U$ 的所有可能取值为从 $0\sim+\infty$ 那么我们构造

$$G(\mathcal{N},z)=\sum_{\mathcal{N}U=0}^{\infty}\Gamma(\mathcal{N},U)z^{\mathcal{N}U} = \sum_{All\{n_r\}}^{\sum n_i=\mathcal{N}} \tilde{W}[\{n_r\}](w_i z^{E_i}) = \left(\sum_i w_i z^{E_i}\right)^{\mathcal{N}} =: [f(z)]^{\mathcal{N}}$$

接下来有 $\Gamma(\mathcal{N},U)$ 为 $G(\mathcal{N},z)$ 展开式中 $z^{\mathcal{N}U}$ 的系数，我们用留数定理计算

实际上最陡下降法已给出了.

$\Gamma(\mathcal{N},U)=\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{[f(z)]^{\mathcal{N}}}{z^{\mathcal{N}U+1}}dz$，围道仅需包含原点（并且控制在 $f(z)$ 收敛圆内）

首先考虑被积函数性质。在 $z\to0$ 时，$\frac{[f(z)]^{\mathcal{N}}}{z^{\mathcal{N}U+1}} \to \frac{w_0^{\mathcal{N}} z^{\mathcal{N}E_0}}{z^{\mathcal{N}U+1}}$，而 $\mathcal{N}E_0 \le \mathcal{N}U$（即使 $E_0\neq0$），即趋于 ∞.

而在 $z\uparrow$ 时，当达到 $f(z)$ 的收敛半径时，也有又趋于 ∞。因此在 $|z|\uparrow$ 的方向上，必有一个极小值点，记其实轴上为 x_0

令 $\frac{[f(z)]^{\mathcal{N}}}{z^{\mathcal{N}U+1}} = u(x,y)+iv(x,y)$，$s(x,y)=\sqrt{u(x,y)^2+v(x,y)^2}$，那么有在实轴上 $s(x,0)=u(x,0)$（因为 $v(x,0)=0$）

$u(x,0)$ 有一个极小值点 x_0，再根据原函数在 $|z|\neq0$ 处解析有 $\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{(x_0,0)} = \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_{(x_0,0)}=0$，$\frac{\partial u}{\partial y}\Big|_{(x_0,0)}=\frac{\partial v}{\partial x}\Big|_{(x_0,0)}=0$

那么有 $s(x,y)$ 在 $(x_0,0)$ 处一阶导为零，再由 u,v 解析可知 $\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 s}{\partial y^2}=0$（在非原点处）在 $(x_0,0)$ 处，$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}=\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}>0$.

因而 y 方向上 $\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}<0$，由此 $(x_0,0)$ 为 $s(x,y)$ 的一个鞍点。

* 鞍点积分法原理（$\mathcal{N}\to\infty$ 时的渐近结果）

并且当取 $|z|=x_0$ 的围道进行积分，在 $\mathcal{N}\gg1$ 时，$f(z)$ 中各项会由于相位相消，因此 $s(x,y)$ 快速 $\to0$

仅在 $\operatorname{Arg} z=0$ 处互相加强，因此在 $\mathcal{N}\gg1$ 时，整个围道积分可仅在鞍点附近进行。（压低因子为 $\left|\frac{f(z)}{f(z_0)}\right|^{\mathcal{N}}$. $z_0=(x_0,0)$）

首先求出 x_0 点 取 $g(z)=\frac{1}{\mathcal{N}}\ln\left[\frac{[f(z)]^{\mathcal{N}}}{z^{\mathcal{N}U+1}}\right] = \ln f(z)-(U+\frac{1}{\mathcal{N}})\ln z$. $\frac{dg(x)}{dx}=0$ 可知 $\frac{f'(x_0)}{f(x_0)}-(U+\frac{1}{\mathcal{N}})\frac{1}{x_0}=0$

考虑到 $\mathcal{N}\gg1 \Rightarrow U\simeq x_0\frac{f'(x_0)}{f(x_0)} = \frac{\sum_r w_r E_r x_0^{E_r}}{\sum_r w_r x_0^{E_r}}$ （在 $U=const$, $\mathcal{N}\to\infty$ 时，x_0 与 $\mathcal{N}$ 无关）

进一步有 $g''(x_0)\simeq\frac{f''(x_0)}{f(x_0)}-\frac{U^2-U}{x_0^2}$，$g(z)$ 在 $(x_0,0)$ 处的 Taylor Expansion 可写为

$g(z)=g(z_0)+0+\frac{1}{2}g''(z_0)(z-z_0)^2+\cdots=g(x_0)+\frac{1}{2}g''(x_0)(z-z_0)^2+\cdots$ 由于积分围道在 x_0 处平行于虚轴，因此

$\frac{f(z)^{\mathcal{N}}}{z^{\mathcal{N}U+1}}\simeq\frac{f(x_0)^{\mathcal{N}}}{x_0^{\mathcal{N}U+1}}e^{-\frac{1}{2}g''(x_0)y^2}$，仅在鞍点附近积分可扩展上下限至 $\pm\infty$.

$\Gamma(\mathcal{N},U)\simeq\frac{1}{2\pi i}\frac{f(x_0)^{\mathcal{N}}}{x_0^{\mathcal{N}U+1}}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{1}{2}g''(x_0)y^2}dy\times i = \frac{1}{\sqrt{2\pi g''(x_0)}}\frac{f(x_0)^{\mathcal{N}}}{x_0^{\mathcal{N}U+1}}$

$\ln\Gamma(\mathcal{N},U)=\mathcal{N}[\ln f(x_0)-U\ln x_0]-\ln x_0-\frac{1}{2}\ln[2\pi g''(x_0)]$ 在 $\mathcal{N}\to\infty$ 时，可略去后面两项

注意在 $\ln\Gamma$ 中，x_0 对 w_r 有依赖，并且在 $f(x_0)$ 中显式也出现了 w_r.

$$w_r \frac{\partial \ln\Gamma}{\partial w_r} = w_r \mathcal{N}\left[\frac{x_0^{E_r} + f'(x_0)\frac{\partial x_0}{\partial w_r}}{f(x_0)} - U\frac{1}{x_0}\frac{\partial x_0}{\partial w_r}\right] = \mathcal{N}\left[\frac{w_r x_0^{E_r}}{\sum_r w_r x_0^{E_r}} + \left(\frac{\sum_r E_r x_0^{E_r-1} w_r}{\sum_r w_r x_0^{E_r}} - \frac{U}{x_0}\right) w_r \frac{\partial x_0}{\partial w_r}\right]$$

不妨令 $x_0 \equiv e^{-\beta}$ 那么 $w_r \frac{\partial \ln\Gamma}{\partial w_r} = \mathcal{N}\left[\frac{w_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r w_r e^{-\beta E_r}} + \left(-\frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r} w_r}{\sum_r w_r e^{-\beta E_r}} + U\right) w_r \frac{\partial \beta}{\partial w_r}\right]$

由此有 $\langle n_r \rangle = \mathcal{N}\frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$ 与最概然分布完全一致. 因为确定 β 的方程与最概然中一致 (注意上次 $\beta(w_0)|_{w=1} = \beta - 2\zeta$)

代入 $w=1$ 后有 $U = \sum_r \frac{E_r \langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} = \sum_r E_r P_r$. 也正是系综平均 (不过这根据 $\langle n_r \rangle$ 已经也知)

最后计算 $\langle n_r \rangle$ 的涨落, 亦即 $\sigma_{n_r}^2 = \langle n_r^2 \rangle - \langle n_r \rangle^2$

$\langle n_r^2 \rangle = \frac{\sum' n_r^2 W[\{n_r\}]}{\sum' W[\{n_r\}]} = \frac{1}{\Gamma}\left(w_r \frac{\partial}{\partial w_r}\right)^2 \Gamma \Big|_{w=1}$ 并利用 $\langle n_r \rangle = \frac{1}{\Gamma}\left(w_r \frac{\partial}{\partial w_r}\right)\Gamma\Big|_{w=1}$

$\Rightarrow \sigma_{n_r}^2 = \langle n_r^2 \rangle - \langle n_r \rangle^2 = \left(w_r \frac{\partial}{\partial w_r}\right)^2 \ln\Gamma \Big|_{w=1}$. 代入 $w_r \frac{\partial \ln\Gamma}{\partial w_r}$ 结果有

$$\sigma_{n_r}^2 = \mathcal{N} w_r \frac{\partial}{\partial w_r}\left[\frac{w_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r w_r e^{-\beta E_r}} + \left(-\frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r} w_r}{\sum_r w_r e^{-\beta E_r}} + U\right) w_r \frac{\partial \beta}{\partial w_r}\right]$$

根据 $U = \frac{\sum_r w_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r w_r e^{-\beta E_r}} \Rightarrow \frac{\partial \beta}{\partial w_r} = \frac{\partial U/\partial w_r}{\partial U/\partial \beta} = \frac{E_r - U}{\langle E_r^2 \rangle - U^2}\frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}}$ 代入计算得到

$\left(\frac{\sigma_{n_r}}{\langle n_r \rangle}\right)^2 = \frac{1}{\langle n_r \rangle} - \frac{1}{\mathcal{N}}\left[1 + \frac{(E_r - U)^2}{\langle (E_r - U)^2 \rangle}\right]$ 在 $\mathcal{N} \to +\infty$ 时趋于零. 这也是 $\lim_{\mathcal{N}\to\infty} \langle n_r \rangle = n_r^*$ 的原因

§3. 正则系综中各统计量的物理意义

从正则分布 $P_r = \frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$ 出发, β 由方程 $U = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln\left(\sum_r e^{-\beta E_r}\right)$ 决定

由于 S 是 (N,E,V) 的特性函数, $A = U - TS$ 是 (T,V,N) 系统的特性函数.

则有 $U = A + TS = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = \left[\frac{\partial (A/T)}{\partial (1/T)}\right]_{V,N}$

与 U 满足的关系比较得到正则系综与热力学的统计对应, 即

$\beta = \frac{1}{k_B T}$, $A = -k_B T \ln\left[\sum_r e^{-\beta E_r}\right]$ (注意上面这里 k_B 为待定常数, 但之后可以得到为 k_B)

引入配分函数 $Q_N(V,T) = \sum_r e^{-\beta E_r}$. 其中, 对 V 与 N 的依赖体现在 E_r (本征值上)

再用 $A(N,V,T)$ 导出其余热力学量, 如 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = -T\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_{N,V}$; $G = A + PV = A - V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = N\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} = \mu N$.

Ex: $N\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} + V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = A$

$(dA)_T = (-PdV + \mu dN)_T$. 保持强度量均不变积分有 $A = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} \times V + \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} \times N$

$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = kT\frac{\sum_r e^{-\beta E_r}\frac{\partial E_r}{\partial V}\times(\beta)}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = -\sum_r P_r \frac{\partial E_r}{\partial V}$, 那么有在 N,T 不变时

$PdV = -\sum_r P_r dE_r$, 代表体积功是保持概率 P_r 不变, 能级变化所给出的能量

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} = -k_B\left[-\ln\left(\sum_r e^{-\beta E_r}\right) - \frac{\sum_r \beta E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}\right] = -k_B\frac{1}{\sum_r e^{-\beta E_r}}\sum_r\left[-e^{-\beta E_r}\ln\left(\sum_r e^{-\beta E_r}\right) - \beta E_r e^{-\beta E_r}\right]$$

$= -k_B \sum_r P_r\left[-\ln\left(\sum_r e^{-\beta E_r}\right) - \beta E_r\right] = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$. 即 $S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$.

这表明系统的熵完全由系统处于不同微观状态的概率 P_r 决定.

在 $T = 0K$ 时, 系统处于基态, 若非简并, 那么仅有一个 $P_r = 1$, $S = 0$ (能斯特定律)

即当在热力学与统计联系时, 热三 $\Leftrightarrow$ 熵为零与量子统计有序同时出现

且 $S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$ 也适用于非正则系综, 这里 P_r 理解为不同微观态的出现概率

$P_r=\frac{1}{\Omega}$，那么 $S=-k_B\sum_r\frac{1}{\Omega}\ln\frac{1}{\Omega}=k_B\ln\Omega$. 一致

§4. 配分函数的另一种表达式

当能级 E_i 存在简并时，可以将配分函数记作 $Q_N(V,T)=\sum_i g_i e^{-\beta E_i}$ （g_i 为简并度），$P_i=Q^{-1}g_i e^{-\beta E_i}$ 为处于 E_i 的概率

由于 E_i 的基本单位 ≪ 任何实际能量间隔，因此可将 E 近似看作连续，从 0 到 $+\infty$ 取值 ($E_0=0$)

那么概率变为积分 $P(E)dE\propto g(E)e^{-\beta E}dE \Rightarrow P(E)=\frac{g(E)e^{-\beta E}}{\int_0^\infty g(E)e^{-\beta E}dE}$，$Q_N(V,T)=\int_0^\infty g(E)e^{-\beta E}dE$

由 E 决定的物理量 $f(E)$ 系综平均（期望）为 $\langle f\rangle=\int_0^{+\infty}f(E)P(E)dE$.

注意到 $Q(\beta)=Q_N(V,T)$ 恰为 $g(E)$ 的 Laplace 变换 $Q(\beta)\rightleftharpoons g(E)$ 那么可以在已知 $Q(\beta)$ 时通过反演得到 $g(E)$

$$g(E)=\frac{1}{2\pi i}\int_\Gamma Q(\beta)e^{\beta E}d\beta$$

§5. 经典系综

分布概率在经典情况下可以用相空间语言描述，$\rho(q,p)$ 是在 (q,p) 附近的系统出现概率的一个密度量

用 $\mathcal{H}(q,p)$ 在不同的 h^N 的区域内代表 E_i，等能面上的个数代表了简并度

由此有自然对应为 $\rho(q,p)\propto e^{-\beta\mathcal{H}(q,p)}$ 亦即 $\rho(q,p)=\frac{e^{-\beta\mathcal{H}(q,p)}}{\int_{\Omega_{6N}}d^{3N}q\,d^{3N}p\;e^{-\beta\mathcal{H}(q,p)}}$

并且有 $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$，亦即有确代表了平衡态系统. $\langle f(q,p)\rangle_{系综}=\frac{\int_{\Omega_{6N}}d^{3N}q\,d^{3N}p\;f(q,p)e^{-\beta\mathcal{H}(q,p)}}{\int_{\Omega_{6N}}d^{3N}q\,d^{3N}p\;e^{-\beta\mathcal{H}(q,p)}}=:\frac{\int_{\Omega_{6N}}d\omega\,f e^{-\beta\mathcal{H}}}{\int_{\Omega_{6N}}d\omega\,e^{-\beta\mathcal{H}}}$

加上考虑到 N 个粒子的全同性，那么有 $\omega_0=\underset{经典近似}{N!}\times h^{3N}$，因为 $g(E)dE$ 为能量面球壳内微态数 $/\omega_0$，则有

$$Q_N(V,T)=\frac{1}{\omega_0}\int_{\Omega_{6N}}d\omega\,e^{-\beta\mathcal{H}}=\frac{1}{N!\times h^{3N}}\int_{\Omega_{6N}}d\omega\,e^{-\beta\mathcal{H}}$$

接下来考虑一个 N 粒子，体积为 V，温度为 T，$\mathcal{H}(q,p)=\sum_{i=1}^{N}\frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}$ 的无相互作用全同粒子形成的经典体系

$$Q_N(V,T)=\frac{1}{N!\times h^{3N}}\int_{\Omega_{6N}}e^{-\beta\sum_i\frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}}d\omega=\frac{V^N}{N!\times h^{3N}}\times\left[\int_0^{+\infty}4\pi p^2dp\,e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}\right]^N=\frac{1}{N!}\left[\frac{V}{h^3}(2m\pi k_BT)^{3/2}\right]^N$$

由 $Q_N(V,T)=\frac{1}{N!}\left[\frac{V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\right]^N \Rightarrow A=-k_BT\ln Q_N\simeq k_BTN\left\{\ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{3/2}\right]-1\right\}$

这与用微正则系综推导出的 A 完全一致. 热力学极限下，不同统计给出相同结果！

可以接下来由 A 推导其他热力学量 $\mu=\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T}=k_BT\ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{3/2}\right]$，$P=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T}=\frac{Nk_BT}{V}$.

$S=-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V}=Nk_B\left\{\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}\right]+\frac{5}{2}\right\}$　　这可用于确定 k 使 k_B 为 Boltzmann 常量

实际上对于无相互作用粒子的配分函数有 $Q_N(V,T)=\frac{1}{N!}[Q_1(V,T)]^N$，$Q_1(V,T)$ 为单粒子配分函数

从 $\Sigma(N,V,E)$ 出发，有 $g(E)=\frac{\partial\Sigma}{\partial E}=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\frac{(2\pi m)^{3N/2}}{(3N/2-1)!}E^{3N/2-1}$

代入得 $Q_N(V,T)=\int_0^{+\infty}g(E)e^{-\beta E}dE=\frac{1}{\beta^{3N/2}}\times(2\pi m)^{3N/2}\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N=\frac{1}{N!}\left[\frac{V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\right]^N$，与上式一致.

另外也可以从单粒子的 $a(E)=\frac{4\pi Vm}{h^3}\sqrt{2mE}$ 出发，计算 $Q_1(V,T)$，再利用 Q_N 与 Q_1 关系得到，同一致

最后利用反演，从 $Q_N(\beta)$ 计算 $g(E)=\frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2}\frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty}\frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}}d\beta=\frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2}\times E^{\frac{3}{2}N-1}\times\left(\Gamma\left(\frac{3}{2}N\right)\right)^{-1}$ (E>0)，一致

在计算 $Q_N(\beta)$ 较简单 而从另一条路计算 $g(E)$ 较复杂时，可通过 $Q_N(\beta)$ 快速得到 $g(E)$

§6. 正则系综中的能量涨落；与微正则系综的对应关系.

在 $N\to\infty$ 时，从隔上正则系综里的分布 → 微正则系综的分布 ($\sigma_E\to 0$, $\langle E\rangle = U$)

$U=\langle E\rangle=\sum_r P_r E_r = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$, $\frac{\partial U}{\partial\beta} = \frac{\sum_r -E_r^2 e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} + \frac{(\sum_r E_r e^{-\beta E_r})(\sum_r E_r e^{-\beta E_r})}{(\sum_r e^{-\beta E_r})^2} = \langle E\rangle^2-\langle E^2\rangle = -\sigma_E^2$

$\sigma_E^2 = -\frac{\partial U}{\partial\beta} = k_BT^2\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = k_BT^2C_V$ （设 E_r 保持不同相对于 N,V 不变）

那么 $\frac{\sigma_E}{\langle E\rangle} = \frac{\sqrt{k_BT^2C_V}}{U}\sim N^{-\frac12}$. 由于 U 与 C_V 均为广延量，因此在 $N\to\infty$ 时，系综中仅有 $E_r\simeq U$ 的

微观态对应系统分布很多. 这与相应微正则系综十分相似

进一步地，可以推导出 $P(E)\propto g(E)e^{-\beta E}$. $P(E)$ 正比于随 E 下降的 $e^{-\beta E}$ 与随 E 上升的 $g(E)$

那么总存在一个极值，并且确为极大值， $\frac{\partial}{\partial E}[g(E)e^{-\beta E}]=0$ or $\frac{\partial \ln g(E)}{\partial E}=\beta$

同时有平衡态的， $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}\Big|_{E=U}=k_B\beta$, $S\simeq k_B\ln g$ ($g=\frac{\partial\Sigma}{\partial E}$) ，由此可得

$P(E)$ 在 $E=U$ 时取得极大值（或说极大值点在 $N\to\infty$ 时渐近为 U）

考虑 $P(E)$ 在 $E=U$ 附近展开， $P(E)=Q_N^{-1}(V,T)\, e^{-\beta E}g(E)$.

$$\ln[e^{-\beta E}g(E)] = \left[-\beta U+\frac{S(N,U,V)}{k_B}\right] + \frac12\frac{\partial^2}{\partial E^2}\ln[e^{-\beta E}g(E)]\Big|_{E=U}(E-U)^2+\cdots = \left[-\beta U+\frac{S}{k_B}\right] - \frac{1}{2k_BT^2C_V}(E-U)^2+\cdots$$

$\Rightarrow$ $P(E)\simeq Q_N^{-1}(V,T)\,e^{-\beta(U-TS)}\,e^{-\frac{(E-U)^2}{2k_BT^2C_V}}$ ，由此，$P(E)$ 渐近于一个中心为 U，方差为 $\sqrt{k_BT^2C_V}$ 的 Gauss 分布.

若利用对比变量 E/U，那么均值为1，方差 $\simeq O(N^{-1/2})\to 0$，亦即在 $N\to\infty$ 时，$P(E)\to\delta(E-U)$

用归一化的 $P(E)$ 计算 $Q_N(V,T)$ 有 $Q_N(V,T)=\int_0^\infty g(E)e^{-\beta E}dE\simeq e^{-\beta(U-TS)}\sqrt{2k_BT^2C_V\pi}$

$A=-k_BT\ln Q_N(V,T) = U-TS-\frac12 k_BT\ln(2k_BT^2C_V\pi)$ ，最后一项 $\sim\ln N$，而前者为 N. 因此有 在 $N\to\infty$ 时， $A\simeq U-TS$.

在这里，A 是由正则系综与热力学联系导出的，而 S 是从微正则系综与热力学联系导出的，在 $N\to\infty$ 的热力学极限下，殊途同归地得到了自洽的热力学关系.

§7. 两个定理 —— "均分"和"位力"

回忆量子中的推导，利用 $[\vec r\cdot\vec p, \mathcal H]$，而在此，计算 $\langle \eta_i\frac{\partial\mathcal H}{\partial\eta_j}\rangle$ ，在正则系综下

$\langle \eta_i\frac{\partial\mathcal H}{\partial\eta_j}\rangle = \frac{\int \eta_i\frac{\partial\mathcal H}{\partial\eta_j}e^{-\beta\mathcal H}d^{6N}\eta}{\int e^{-\beta\mathcal H}d^{6N}\eta}$ ，对分子作 η_j 的分部积分，上下限有两种可能.

一种是 η_j 为坐标，那么一般边界对应 $\mathcal H=+\infty$（容器）；一种是 η_j 为动量，边界即为 $\eta_j=\pm\infty$，也对应 $\mathcal H=+\infty$.

由此分部积分的边界项为零. $\int\left[-\frac1\beta\eta_i e^{-\beta\mathcal H}\Big|_{(\eta_j)_1}^{(\eta_j)_2} + \frac1\beta\int_{(\eta_j)_1}^{(\eta_j)_2}\frac{\partial\eta_i}{\partial\eta_j}e^{-\beta\mathcal H}d\eta_j\right]d^{6N-1}\eta = \delta_{ij}\frac1\beta\int e^{-\beta\mathcal H}d^{6N}\eta$

得到 $\langle\eta_i\frac{\partial\mathcal H}{\partial\eta_j}\rangle=\delta_{ij}k_BT$. 且不依赖于 $\mathcal H$ 的形式（仅需边界处 $\mathcal H=+\infty$ 即可）.

对于满足正则方程的粒子有 $\langle p_i\frac{\partial\mathcal H}{\partial p_i}\rangle=\langle p_i\dot q_i\rangle=k_BT$, $\langle q_i\frac{\partial\mathcal H}{\partial q_i}\rangle=-\langle q_i\dot p_i\rangle=k_BT$ ，对所有粒子求和

$\langle\sum_i p_i\frac{\partial\mathcal H}{\partial p_i}\rangle=\langle\sum_i p_i\dot q_i\rangle=3NkT$, $\langle\sum_i q_i\frac{\partial\mathcal H}{\partial q_i}\rangle=-\langle\sum_i q_i\dot p_i\rangle=3NkT$

在许多情况下 $\mathcal H$ 为坐标二次和或以上形式. 那么正则变换后有 $\mathcal H=\sum_j A_jP_j^2+\sum_j B_jQ_j^2$

且有 $\sum_j P_j\frac{\partial\mathcal H}{\partial P_j}+Q_j\frac{\partial\mathcal H}{\partial Q_j}=2\mathcal H$ ，由此有 $\langle\mathcal H\rangle=\frac12 fk_BT$ ，其中 f 为 A_j,B_j 个数和

亦即系统的每个谐振项贡献 $\frac12k_BT$ 的能量均值.（能均分定理）

例如对 N 个单粒子体系， $\langle\mathcal H\rangle=3Nk_BT$ ，每个粒子有3个动能与势能 6个谐振项

Tip: 在量子情形下，若 $\frac{1}{2}k_BT \ll$ 基态能，那么就与经典的情形不同，因此对 $T \gg \frac{E_0}{k_B}$ 才有能均分定理成立

位力定理 $\langle q_i \dot{p}_i\rangle = \langle q_i F_i\rangle$，引入位力 $\mathcal{V}$，定义为体系中各粒子坐标与作用于其上力之积的总和的平均值

那么有 $\mathcal{V} = \sum_i \langle q_i F_i\rangle = -3Nk_BT$ (对N个单原子粒子体系)

由于理想气体无相互作用粒子，因此唯一的力来自器壁的作用 $\mathcal{V} = \langle\sum_i \vec{q}_i\cdot\vec{F}_i\rangle = -p\oint \vec{r}\cdot d\vec{a}$

这里用到 $N\to+\infty$ 时，对器壁的压强即为粒子反力反向的面积平均(而的时间平均)。由此有

$\mathcal{V} = -p\oint \vec{r}\cdot d\vec{a} = -p\int_V \nabla\cdot\vec{r}\, d\tau = -3pV$，代入 $\mathcal{V} = -3Nk_BT \Rightarrow pV = Nk_BT$ 即为状态方程.

在此有 系统所有的能量均为动能 $K = \langle\mathcal{H}\rangle = \frac{3}{2}Nk_BT$ 则有 $\mathcal{V} = -2K$ 即为位力定理

若应用于存在粒子间相互作用的系统，那么 $\mathcal{V} = -3pV + \sum_{i<j}\vec{F}(\vec{r}_{ij})\cdot\vec{r}_{ij} = -3Nk_BT$

$\Rightarrow \frac{pV}{Nk_BT} = 1 + \frac{1}{3Nk_BT}\left\langle\sum_{i<j}\vec{F}(\vec{r}_{ij})\cdot\vec{r}_{ij}\right\rangle = 1 - \frac{1}{3Nk_BT}\left\langle\sum_{i<j}\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij}\right\rangle$ 在反向作用下忽略3体以上作用

此即位力物态方程. 它也可以用来反映真实气体 为两体势相互作用

§8. 谐振子系统

α. 经典情形

研究 N 个互相独立的谐振子构成系统。与之相关的有光子系统的统计力学(黑体辐射)与声子的统计力学(晶格振动)

先写出单粒子的配分函数，$\mathcal{H}(q,p)=\frac{1}{2}m\omega^2q^2+\frac{1}{2m}p^2$. $Q_1(\beta)=\frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty}dp\int_{-\infty}^{+\infty}dq\, e^{-\beta\mathcal{H}} = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$

并假设这些振子可分辨. $Q_N(\beta)=[Q_1(\beta)]^N=\left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^N$. (原因在于对应了量子情况，振子可能区分的，分布在格点上的原/离子不动)

$A=-kT\ln Q_N = NkT\ln(\beta\hbar\omega)$, $\mu=\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T}=kT\ln(\beta\hbar\omega)$, $P=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_V=0$, $S=-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V}=kN[\ln\frac{kT}{\hbar\omega}+1]$.

$U=A+TS=NkT$, $C_P=C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,N}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}=kN$. 其中U代表了每个振子二自由度，因此总能为 $U=\langle\mathcal{H}\rangle=NkT$

均可通过 $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}=\frac{1}{T}$ 给出

再由 $g(E)\rightleftharpoons Q_N(\beta) \Rightarrow g(E)=\frac{E^{N-1}}{(\hbar\omega)^N}\frac{1}{\Gamma(N)}\theta(E)$，可以用 $S=k\ln g(E)|_{E=U}\simeq kN[\ln\frac{kT}{\hbar\omega}+1]$ 检验，一致

β. 量子情形.

此时能级是非简并的离散情形. $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$.

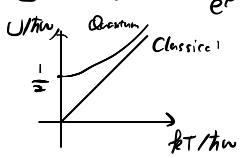
$Q_1(\beta)=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta E_n}=\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$. $Q_N(\beta)=[Q_1(\beta)]^N=\frac{e^{-\frac{1}{2}N\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^N}$.

$A=-kT\ln Q_N=N[\frac{1}{2}\hbar\omega+kT\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})]$, $\mu=\frac{A}{N}$, $P=0$

$S=-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V}=kN[\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}-\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})]$, $U=N(\frac{1}{2}\hbar\omega+\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1})$

$C_P=C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=kN(\beta\hbar\omega)^2\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}$

可以画出以 $\hbar\omega$ 为单位的 U 随 T 变化的图像



Tip: 有零点能的振子称为 Schrödinger 振子

无零点能的振子称为 Planck 振子.

这表明在量子的非连续能量假设下不满足能均分定理

$Q_N(\beta)=\sum_n g(E_n)e^{-\beta E_n}$ 或写成积分形式 $Q_N(\beta)=\int_0^{\infty}g(E)e^{-\beta E}dE$，则有 $g(E)=\sum_n\delta(E-E_n)\,g(E_n)$

对 $Q_N(\beta)$ 作 Taylor 展开 $Q_N(\beta)=\sum_{R=0}^{\infty}e^{-\frac{N}{2}\beta\hbar\omega}C^R_{N+R-1}e^{-\beta\hbar\omega R}=\sum_{R=0}^{\infty}C^R_{N+R-1}e^{-\beta\hbar\omega[R+N/2]}$

$\Rightarrow g(E)=\sum_{R=0}^{\infty}C^R_{N+R-1}\,\delta(E-\hbar\omega(R+N/2))$ 由于共有N个振子，不妨记 $E_n=(\frac{N}{2}+n)\hbar\omega$，那么有 $g(E_n)=C^n_{N+n-1}$

亦即为 N 个不可分辨的粒子分 $(n+\frac{N}{2})\hbar\omega$ 的能量, or n 个全同球分到 N 个盒子中

则有简并度为 $C_{n+N-1}^{N-1} = C_{n+N-1}^{n}$. 与史上一致

$S \simeq k\ln g(U) \simeq k[(R+N-1)\ln(R+N-1) - (R+N-1) - R\ln R + R - (N-1)\ln(N-1) + N-1] \simeq k[(R+N)\ln(R+N) - R\ln R - N\ln N]\big|_{R=R_U}$

R_U 由 $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{R=R_U}$ 来确定 ⇒ $R_U = \frac{N}{e^{\hbar\omega/kT}-1}$ ⇒ $S = kN\left[\frac{e^{\hbar\omega/kT}}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\ln\frac{Ne^{\hbar\omega/kT}}{e^{\hbar\omega/kT}-1} - \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\ln\frac{N}{e^{\hbar\omega/kT}-1} - N\ln N\right]$

⇒ $S = kN\left[\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} - \ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})\right]$, 与之前的结果一致. $U = (\frac{N}{2}+R_U)\hbar\omega = N\times[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}]$ 也一致

在经典极限下, $N\gg1$ 且 $R\gg N$ (间隔→0) ($\Leftrightarrow kT\gg\hbar\omega$) 此时有 $S\simeq kN[\ln\frac{R}{N}+1]$, $U\simeq R\hbar\omega$, $R\simeq\frac{kTN}{\hbar\omega}$

⇒ $S \simeq kN[\ln\frac{U}{N\hbar\omega}+1] = kN[\ln\frac{kT}{\hbar\omega}+1]$, $U\simeq NkT$. 与经典情况一致

§9. 顺磁性的统计理论.

研究 N 个具有相同磁矩 $\vec{\mu}$ 的磁偶极子构成的系统.(在外场 $\vec{H}$ 下, 无相互作用, 可分辨, 自由取向)

可以预料, 磁化程度由 $\frac{\mu H}{kT}$ 来呈现. $\mathcal{H} = -\sum_i \vec{\mu}_i\cdot\vec{H}$

α. 经典情况

$\mathcal{H} = -\mu H\sum_{i=1}^{N}\cos\theta_i$ 在经典上, 广义坐标为 θ. 能量是连续分布, 单粒子的 $Q_1(\beta) = \int d\Omega\, e^{\beta\mu H\cos\theta} = \frac{4\pi}{\beta\mu H}\sinh(\beta\mu H)$

由于粒子之间无相互作用. $Q_N(\beta) = [Q_1(\beta)]^N = \left[\frac{4\pi}{\beta\mu H}\sinh(\beta\mu H)\right]^N$, $A = -kT\ln Q_N = -kTN\ln\left[\frac{4\pi\sinh(\beta\mu H)}{\beta\mu H}\right]$

$\mu_z = \mu\cos\theta = E/(-H)$, $\langle\mu_z\rangle = -\frac{1}{H}\langle E\rangle = -\frac{1}{NH}U = -\frac{1}{NH}\left[\frac{\partial(A\beta)}{\partial\beta}\right]_{N,V} = \mu\coth(\beta\mu H) - \frac{1}{\beta H}$

or $\langle\mu_z\rangle = \mu L(\beta\mu H)$, $L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$ 为朗之万函数. 而 $\beta\mu H = \frac{\mu H}{kT}$ 代表磁能与热动能之比.

考虑极限情况, ① 磁场 H 很强 or T 很低时, $x\gg1$, $L(x)\sim1$, 则有 $\langle\mu_z\rangle\simeq\mu$

② 磁场 H 很弱 or T 很高时, $x\ll1$, $L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + O(x^5)$

而在高温弱磁场下的条件所近似有 $\langle\mu_z\rangle = \mu\times\frac{\beta\mu H}{3} = \frac{\mu^2 H}{3kT}$

因此 N 磁偶极子系统在高温下的等温磁化率为 $\chi_T = \lim_{H\to0}\left(\frac{\partial(N\langle\mu_z\rangle)}{\partial H}\right)_T = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}$ (居里定律)

β. 量子情况

实际上, μ_z 与 L_z 成正比, 利用朗德因子记 $\mu_z = \frac{ge}{2mc}J_z$. 那么量子力学中, 根据角动量的量子化

偶极子所处的态由 $|J,M\rangle$ 标记, 若 $\vec{J}$ 为 $\vec{L}$ 与 $\vec{S}$ 的耦合, 那么有 $\mu_z = g\mu_B M$, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ 为 Bohr 磁子.

$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ 为 J 确定的子空间内的朗德 g 因子. (为电子原子的 g 因子)

在弱场下, $\mathcal{H}_{Zeeman}$ 可以作微扰, 因此仅需计算对角元即可. $\mathcal{H}_{Zeeman}$ 对角元可记为 $-H\times g\mu_B M$ (在 J 本征子空间内对角)

因此, 在一个 J 给定空间内的磁偶极子, $Q_1(\beta) = \sum_{M=-J}^{J} e^{\beta g\mu_B HM} = \frac{e^{-\beta g\mu_B HJ}(1-e^{+\beta g\mu_B H(2J+1)})}{1-e^{+\beta g\mu_B H}}$

$\langle\mu_z\rangle = \frac{1}{NH}\frac{\partial[\beta N\frac{1}{\beta}\ln Q_1]}{\partial\beta}\Big|_{N,V} = g\mu_B\left[(J+\frac{1}{2})\coth((J+\frac{1}{2})\beta g\mu_B H) - \frac{1}{2}\coth(\beta g\mu_B H/2)\right]$

or 记 $\langle\mu_z\rangle_J = g\mu_B J B_J(x)\big|_{x=\beta g\mu_B HJ}$, $B_J(x) = (1+\frac{1}{2J})\coth[(1+\frac{1}{2J})x] - \frac{1}{2J}\coth[\frac{1}{2J}x]$, 为 J 阶布里渊函数

① 强磁场低温情况. 此时, 对 ∀J, $\lim_{x\to\infty}B_J(x) = 1$, $\langle\mu_z\rangle_J = g\mu_B J$ 对应磁矩全平行于 M=J (饱和)

③ 弱场高温情况. 此时 $x\to0$, $B_J(x) = \frac{1}{3}(1+\frac{1}{J})x + o(x)$ 因此在一阶近似下有

$$\langle\mu_z\rangle_J = \frac{g^2\mu_B^2 H(J+1)J}{3kT}, \quad \lim_{H\to0}\frac{\partial(N\langle\mu_z\rangle_J)}{\partial H} = \frac{C_J}{T} \Rightarrow C_J = Ng^2\mu_B^2 J(J+1)/3k = \frac{\mu^2 N}{3k}$$ ，即居里定律

其中 $\mu^2 = J(J+1)\mu_B^2 g^2$，可由为什么 $\vec{\mu} = \mu_B g\vec{J}$ 在J相关子空间内 μ^2 的本征值.（随J变化只体现在 μ^2 一项相关）

考虑随J变化时的情况 ① 若有 $J\to\infty$, $g\to0$, $\mu=\mu_B gJ = const$, 那么会有

$$\lim_{J\to\infty}\langle\mu_z\rangle_J \to \mu L(x). \quad (x\to\beta\mu H)$$ 亦即退化为经典情形，这实际上对应取向数目 $\to\infty$ 的情况

② 若有 $J=\frac{1}{2}$，那么仅有两个取向 $M=\pm\frac{1}{2}$，此时有（且有L已定，J从 $|L-S|\sim L+S$，由此 $L=0$, $S=\frac{1}{2}$, $g=2$）

$$\langle\mu_z\rangle_{\frac{1}{2}} = \mu_B B_{\frac{1}{2}}(x) = \mu_B\tanh(x) = \mu_B\tanh(\beta\mu_B H)$$ 对应极化量子化，二能级系统

对 $x\gg1$，低温强场有 $\langle\mu_z\rangle_{\frac{1}{2}}\to\mu_B$. 而 $x\ll1$，高温弱场有 $\langle\mu_z\rangle_{1/2} = \mu_B^2\beta H = \frac{\mu_B^2 H}{kT}$, $C_{1/2} = \frac{N\mu_B^2}{k}$

§10. 磁性系统的热力学；负温度

不妨考虑 N个 $J=\frac{1}{2}$ 的独立粒子系统，那么有

$$Q_N(\beta) = (e^{-\beta\mu_B H}+e^{\beta\mu_B H})^N = [2\cosh(\beta\varepsilon)]^N \quad 记\ \varepsilon=\mu_B H.$$

$$A = -kT\ln Q_N(\beta) = -kNT\ln[2\cosh(\beta\varepsilon)], \quad S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} = kN\{\ln[2\cosh(\beta\varepsilon)] - \beta\varepsilon\tanh(\beta\varepsilon)\}$$

$U = A+TS = -N\varepsilon\tanh(\beta\varepsilon)$, $M_z = N\langle\mu_z\rangle = N\times\frac{\varepsilon}{H}\tanh(\beta\varepsilon)$，有 $U=-M_zH$；$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N = kN(\beta\varepsilon)^2\mathrm{sech}^2(\beta\varepsilon)$

在 $T\to0$ 时，$S\to0$, $U\to-N\varepsilon$（全部同向），$M_z\to\frac{N\varepsilon}{H} = N\mu$，$C\to0$（由于能级分立）

在 $T\to\infty$ 时，完全随机. $S\to kN\ln2$（可能态为 2^N），$U\to0$（全随机），$M_z\to0$，$C\to0$（能量随T变化很小）

Especially. C 在某T处有极大值，若记 $\Delta=2\varepsilon$，则有 $C_V = kN(\beta\Delta)^2\frac{e^{\beta\Delta}}{(1+e^{\beta\Delta})^2}$ 这样的热容称为肖特基异常

实际上，对基态附近有一个能隙 Δ，而其他能级离得很远的系统会出现这样的峰.（叫做能级间隔？）

以上仅考虑正温度. 实际上，这对应于布居反转，亦即有 $U>0$ $(\beta<0)$

对于能量无上限的系统. $\beta<0$ 意味着 $E\to\infty$ 的布居数会很大，而这样的系统是不现实的

但若系统的能量存在上限（例如这个二能级系统）那么可以有合理的负温度系统

例如考虑 S与U的关系. $\beta = \frac{\partial\ln g}{\partial U}$，由此可以看出β正负.

在 $U\in(-N\varepsilon,0)$ 时，$S\uparrow$，从 $0\to kN\ln2$. 此时 $\beta>0$. 且在 $U=0$ 时有 $\beta=0$ or $T|_{U=0^-}=+\infty$. $T|_{U=-1}=0$

在 $U\in(0,N\varepsilon)$ 时，$S\downarrow$ 从 $kN\ln2\to0$, $\beta<0$. 在 $U=0$ 时有 $\beta=0$, $T|_{U=0^+}=-\infty$. $T|_{U=+1}=0$

可以在 $U>0$ 区域，必有 $T<0$，这相应于与外加磁场方向相反的磁化.

可以由晶体核自旋系统实现. 核自旋相互作用弛豫为 t_1，核自旋与晶格相互作用弛豫为 t_2，且有 $t_1\ll t_2$

在已用强磁场磁化后，将磁场在远小于 t_1 的时间内反向，此时有核自旋子系统能量 >0，在 t_1 过后

核自旋子系统将达到负温度态. 在 t_2 时间内，晶格子系统有正温度. 能量从自旋子系统 $\to$ 晶格子系统

进而使晶格子系统 $T\uparrow$，自旋子系统也回到正温态（负温高于正温，$0^+<+\infty<-\infty<0^-$）

负温度仅当系统能量存在上限时才会有负温度，而正温度要求能量有下限（一般都满足）

设想一个能量有上限，且 $NkT \gg$ 上限 的系统。那么有 $(\varepsilon_n)_{MAX} \ll \frac{上限}{N} \ll kT$

由此有 $Q_N(\beta) = \left(\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}\right)^N \simeq \left(\sum_n(1-\beta\varepsilon_n+\frac{1}{2}\beta^2\varepsilon_n^2)\right)^N$。应当给出 $\beta \sim 0$ 时的近似性质

不妨记 $\sum_n \varepsilon_n = g\bar{\varepsilon}$，$\sum_n \varepsilon_n^2 = g\overline{\varepsilon^2}$ 则有 $Q_N(\beta) = \left[g(1-\beta\bar{\varepsilon}+\frac{1}{2}\beta^2\overline{\varepsilon^2})\right]^N$

则 $A = -kT\ln Q_N(\beta) = -\beta^{-1}N[\ln g + \ln(1-\beta\bar{\varepsilon}+\frac{1}{2}\beta^2\overline{\varepsilon^2})] \simeq -\beta^{-1}N[\ln g - \beta\bar{\varepsilon} + \frac{1}{2}\beta^2(\overline{\varepsilon^2}-\bar{\varepsilon}^2)]$ （保留了 $\beta\varepsilon$ 二阶）

$$= -\frac{N}{\beta}\ln g + N\bar{\varepsilon} - \frac{N}{2}\beta\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}$$

$S(N,\beta) = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} = +kN\ln g - \frac{kN}{2}\beta^2\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}$，$U(N,\beta) = A+TS = N\bar{\varepsilon} - N\beta\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}$，$C(N,\beta) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N = k\beta^2\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2} > 0$

而上式实际上对 β 在 0 附近，不论正负均成立，可以看到，S 在该处随 β 极大，U 则是随 $\beta\uparrow$ 而减小。

因此若把 U 作为自变量，在 $U = N\bar{\varepsilon}$ 处，S 有一个关于 U 的极大值，极大值为 $kN\ln g$。

极大值点代表了能量均分于所有能级平均 × 粒子数，对应状态数为 g^N，而此处不论如何均正

对于 β_1，β_2 的二系统接触，能量会从 $T<0$ 的转移到 $T>0$ 直至 $\beta_1=\beta_2$。随能量增加的 β 及 T 因为

$+\infty \quad 0 \quad -\infty \longrightarrow \beta$ （由于 U 随 β 递减）

$0^+ \quad +\infty\,-\infty \quad 0^- \longrightarrow T$ （能量增加方向）

在这个意义下，负温度高于正温度。