

§4.7 语言分布和麦克斯韦分布

$$\begin{aligned} \text{熵} \quad \ln \Omega &= \sum_i [\ln(w_i + a_i - 1)! - \ln a_i! - \ln(w_i - 1)!] \\ &= \sum_i [(w_i + a_i - 1) \ln(w_i + a_i - 1) - a_i \ln a_i - (w_i - 1) \ln(w_i - 1)] \end{aligned}$$

$$\delta \ln \Omega = \sum_i [\ln(w_i + a_i - 1) - \ln a_i] \delta a_i = 0$$

$$\delta N = 0 \rightarrow \sum_i \delta a_i = 0 \quad \alpha, \beta$$

$$\delta E = 0 \quad \sum_i \varepsilon_i \delta a_i = 0$$

$$\Rightarrow \ln(w_i + a_i - 1) - \ln a_i - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

$$\Rightarrow \frac{w_i + a_i - 1}{a_i} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$$

$$\frac{a_i}{w_i - 1} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}$$

$$a_i = (w_i - 1) \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} \quad ?$$

在 a_i, w_i 很大的时候才成立

$$a_s = \frac{a_i}{w_i} = \frac{w_i - 1}{w_i} \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} \rightarrow \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}$$

$$\text{近似} \rightarrow a_i = w_i \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}$$

$$\sum a_s = N, \quad \sum \varepsilon_s a_s = E$$

同理对于费米子可导出

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1}, \quad f_e = \frac{w_e}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1}$$

$$N = \sum_s f_s = \sum_e w_e f_e$$

$$U = E = \sum_s \epsilon_s f_s = \sum_e \epsilon_e f_e$$

{对态} {对能级}

半经典近似.

$$w_e \rightarrow \frac{\Delta w_e}{h\nu} = \frac{dr_p dr_x}{h\nu}$$

$$\frac{f_e}{a_e} = \frac{\Delta w_e}{h\nu} \frac{f_s}{a_s} \quad \text{类似}$$

注书

作业: 6.5.6.6 6.1-6.6

第二章 玻尔兹曼统计

$\checkmark$
 $\downarrow$
 $G(x)$

回顾 (单粒子) 能级 ϵ 上 n 粒子的

$$a_i = w_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \text{ 或 } a_s = e^{-\alpha} p_s$$

其中 α, β 由 $N = \sum_i a_i \epsilon_i = \sum_s a_s \epsilon_s$

确定

$$E = \sum_i a_i \epsilon_i = \sum_s a_s \epsilon_s$$

定义 (单粒子) 配分函数

$$Z_1(\beta, X) = \sum_i w_i e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s}$$

$$(2) \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}$$

$$\text{或 } N = e^{-\alpha} Z_1 \quad \ln Z_1 = \ln N + \alpha$$

$$U = E = \sum_i a_i \epsilon_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i a_i$$

$$= -\frac{N}{Z_1} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

以上为形式的。 α, β 与温度势
或熵等相关

看 U 的改变能否建立分布如热力学
各种量的联系?

外界条件 x 的改变, 导致 $\epsilon_s(x)$ 改变. U 改变

$$U = \sum_s \epsilon_s a_s \rightarrow \delta U = \sum_s (a_s d\epsilon_s + \epsilon_s da_s)$$

系统处于 ϵ_s 上的概率为

$$y_s = \frac{\delta \epsilon_s}{\delta x} \quad Y = \sum a_s y_s$$

$$Y = \sum a_s y_s = \sum e^{-\alpha - \beta \epsilon_s} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial x}$$

$$= e^{-\alpha} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \right) \sum e^{-\beta \epsilon_s}$$

$$= \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \right) Z_1 = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \ln Z_1$$

外力做功 $dW = Y dx$

另一部分就是吸热. β ?

β 是温度 $E = \sum a_s \epsilon_s$ 平均值的分子!

与外界热接触的系统与外界交换能量

$$E = E^{(I)} + E^{(II)}$$

$$E^{(i)} = \sum a_s^{(i)} \epsilon_s^{(i)}, \quad \beta \text{ 相同!}$$

因此 β 只与 T 有关. β 与 T 有关

平衡. T 变

配分函数 $\ln Z_1(\beta, V)$ 为 β, V 的函数。
 已知数! 通过求全微分求得其压力和温度。
 $\frac{1}{T}$

$$\text{已知得到 } \beta P = \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1^N$$

$$(\text{或 } \beta \mu = -\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1^N)$$

$$\text{又 } Z_1 = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \ln Z_1^N}{\partial \beta} = -N \frac{\sum_s e^{-\beta \epsilon_s} \epsilon_s}{Z_1} = -U!$$

$\therefore$ 给定 N 的条件下。

$$d(\ln Z_1^N) = -U d\beta + \beta P dV$$

热力学中当温度 T 和 V 为变量时, 有

热力学能及 Kramers 已知。不知道?

$$\text{热力学基本方程 } du = T ds - p dv$$

$$U \text{ 为热力学能 } dU = U d\beta + \beta P dV$$

$$\checkmark ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dV \quad (\text{②})$$

$$\text{Legendre 变换 } d(S - \frac{U}{T}) = -U d(\frac{1}{T}) + \frac{P}{T} dV$$

统计物理

热力学

$$d(\ln Z_1^N) = -U d\beta + \beta P dV$$

$$d\mathcal{F} = -U d\beta + \beta P dV$$

两个状态方程的全微分

其中 $\beta = \frac{1}{kT}$, k 为玻尔兹曼常数

相同. 相变条件是

$$\mathcal{F} = -(U - TS)$$

相同 (V) 或 β 相等 ($\beta = \frac{1}{kT}$)

$$= -\frac{1}{k} \left(\frac{U}{T} - S \right)$$

由上式可知 $\mathcal{F}$ 和 $\ln Z_1^N$ 为同一量, 差一与微分相等 (不依赖于 V, β) 的常数.

$$\text{设令 } \mathcal{F} = \ln Z_1^N + C(N)$$

$$= N (\ln Z_1 + c(N))$$

$$\text{则 } F = -NkT (\ln Z_1 + c(N)).$$

$c(N)$ 的选择需使得 $F, \mathcal{F}$ 为广延量

基本热力学量 (S, U, μ 等)

$$F = -NkT(\ln z_1 + c(N)) \text{ 或 } F = N(\ln z_1 + c(N))$$

$$(F = \frac{E}{k} - \beta U) \rightarrow S = k(F + \beta U)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

对于超导体, 零温基态能量为 0 时.

$$T \rightarrow 0, \beta \rightarrow +\infty. U = 0, S = 0.$$

即 $F = 0$, 则 $c(N) = 0$ 为自然选择.

对于非定域系(气体). 以下推导发现

$$c(N) = 1 - \ln N \text{ 为自然选择.}$$

$\Omega(\{a_i\})$ 与 S 的关系?

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N(\ln N - 1) - \sum_i a_i (\ln a_i - 1) \\ &\quad + \sum_i a_i \ln w_i \end{aligned}$$

$$= N \ln N - \sum_i a_i \ln \frac{a_i}{w_i}$$

$$= N \ln N - \sum_s a_s \ln a_s, \quad a_s = e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}$$

$$= N[\ln N + \alpha] + \beta U = N \ln z_1 + \beta U$$

$$\Rightarrow S/k = \ln \Omega + N c(N)$$

通常取 $c(N) = 0. \Rightarrow S = k \ln \Omega$

问题: $N \rightarrow nN, V \rightarrow nV, S \rightarrow nS$

理想气体: $N \rightarrow nN, V \rightarrow nV$

$w_i \rightarrow n w_i, q_i \rightarrow n q_i$

β 不变. $\alpha = \ln \frac{Z_1}{N}$ 不变. (直接不变)

$$F = -NkT(\ln N + \alpha + c(N))$$

$$= -NkT\alpha - NkT(\ln N + c(N))$$

可加性要求 $\ln N + c(N) = \gamma$ 与 N 无关

令 $c(N) = 1 - \ln N - \gamma$ 与 N 无关

方便的选择 $\gamma = 0$. 则

$$S = k \left[\ln \frac{\Omega}{N!} \right] - Nk\gamma$$

$$= k \ln \frac{\Omega}{N!}$$

$T \rightarrow 0K$. 每个粒子有固定位置, $q_i = 1$

$\lim_{T \rightarrow 0} \Omega = N!$ (每个位置, ~~不能同时~~)

$$\Rightarrow S \rightarrow 0.$$

$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ 与 $\frac{3}{2}N$

另一方面, 非定域子. 粒子相同. 无论玻色子或费米子. 当 $a_s \ll 1$ 时. 分布函数满足玻尔兹曼分布. 且状态数

$$\sum_{B, E} \Omega_{F.D} \rightarrow \frac{\Omega_{m, B}}{N!}$$

$$S_{F.D} = k \ln \sum_{B, E} \Omega_{F.D} = k \ln \frac{\Omega_{m, B}}{N!}$$

从而也得到了 $c(N) = 1 - \ln N!$

总结: 对于可分辨的定域粒子. 有

$$Z_1(\beta, X) = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} = \sum_e w_e e^{-\beta \epsilon_e}$$

$$F = -NkT \ln Z_1 = -kT \ln Z_1^N \quad (\text{定域})$$

$$\text{非定域} \quad F = -NkT (\ln Z_1 + c(N)) \\ = -kT \ln \frac{Z_1^N}{N!}$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1, \quad P = + \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial X} \ln Z_1$$

$$(或 \quad dF = -SdT - PdV + \mu dN \\ \rightarrow S, P, \mu, U = F + TS)$$

正则相限 $Z_1 = \sum_e e^{-\beta \epsilon_e \frac{\omega_e}{h\nu}}$
 $= \int \dots \int \frac{d\omega}{h\nu} e^{-\beta \epsilon(p^{(r)}, q^{(r)})}$

我记事件：分离本相中同态变化(量子态)

立即对证学粒子能量非守恒间隔 $\ll kT$
 (温度不太低)

作地：证书 Ver4.

7.1, 7.2, 7.3, 7.5