

系综理论

陈童

November 28, 2025

为了考察宏观系统的物理行为，前面两章我们初步引入了概率统计的思想，并引入了玻尔兹曼熵的概念。同时，我们也定义了热平衡态及其温度。本章我们将进一步系统地引进概率统计思想，并考察如何利用这一思想计算出系统的各种宏观物理量。

1 等概率假设

让我们从考察孤立系统的宏观演化开始。记某时刻系统的宏观状态为 M ，假设系统演化了一段物理小的时间 τ 。 τ 在宏观上看来如此短，以至于在这段时间之内系统的宏观态还来不及发生明显的改变，但是， τ 相对于系统微观过程的典型时间尺度却又要足够大。为了看清楚 τ 在微观上到底要多大，我们注意到由于系统很大，它在相空间上的微观演化是极为混沌，而且表面上看起来是极为随机的。因此可以想见，在时间段 τ 之内，系统应该看起来就像是在相空间集合 M (等同于宏观态)内随机地跑动，虽然不能说在这段时间内，系统能够遍历 M 内的每一个微观态，但至少， τ 应该长到使得在这个时段之内，系统跑过的那些微观态要相当于对集合 M 进行了一个良好的抽样。当然，由于观测的精度总是有限的，每一个抽样出来的微观态 X_i 我们都只能确定到其附近的一个小邻域。

假设在时段 τ 之内，系统处于 X_i 邻域的总时长为 τ_i ，则由于系统的微观演化足够随机，我们就可以放弃追踪具体的相空间演化轨道，而只说， X_i 邻域内的微观态以概率 $p_i = \tau_i/\tau$ 随机出现。由于这些微观态是对集合 M 的良好抽样，所以，这样的办法足以给每一个 $X \in M$ 的微观态赋予一个概

率(实际上是概率密度) $p(X)$ ，以使得 $p(X_i)dX = p_i$ 。有了这个概率以后，我们就可以不再追踪系统具体的相空间轨道，而只说：在物理小时段 τ 之内，系统以概率 $p(X)$ 随机出现在微观态 $X \in M$ 。

不妨称上面定义的 $p(X)$ 为处于宏观态 M 的系统的**微观系综**，为了清晰起见，也可以记作 $p(X|M)$ 。上一段给出的就是 $p(X|M)$ 的定义，但是，想从理论上确定 $p(X|M)$ 的表达式却很难。好在，玻尔兹曼熵的定义可以给我们足够的启发，让我们对 $p(X|M)$ 作出一个假设。

根据 $p(X|M)$ 的定义不难看出，对于任何物理量 $\mathcal{O}(X)$ ，其在时段 τ 之内的时间平均值 $\overline{\mathcal{O}}$ 为

$$\overline{\mathcal{O}} \equiv \frac{1}{\tau} \sum_i \mathcal{O}_i \tau_i = \sum_i \mathcal{O}_i p_i = \int_M dX \mathcal{O}(X) p(X|M) = \langle \mathcal{O} \rangle_M. \quad (1)$$

式中 \int_M 表示在集合 M 上积分。通常称 $\langle \mathcal{O} \rangle_M = \int_M dX \mathcal{O}(X) p(X|M)$ 为宏观态 M 上的系综平均，因此上面的结果说的就是，**物理量的时间平均等于系综平均**。注意，时间平均就是我们实际测物理量 \mathcal{O} 时测到的值，因为任何实际的宏观测量都要持续一段物理小的时间。因此，这也就是说，只要我们能确定微观系综 $p(X|M)$ ，那我们就能通过计算系综平均 $\langle \mathcal{O} \rangle_M$ 来预测物理量的测量值。

另一方面，根据玻尔兹曼熵公式， $S_B(M) = k_B \log(\text{Vol}(M))$ ，也即是说，玻尔兹曼熵完全由宏观态 M 的相空间体积决定，每一个微观态的贡献都是平等的！由此我们可以进一步假设，对于孤立系统，一个宏观态的所有微观态的出现概率是均等的，即 $p(X|M) = c$ 为常数，进而根据归一化条件 $\int_M dX p(X|M) = 1$ ，即有

$$p(X|M) = \frac{1}{\text{Vol}(M)}. \quad (2)$$

我们称这为孤立系统的等概率假设。请注意，这里 M 不必是热平衡态，而可以是一个随时间演化的非平衡宏观态。

特别的，对于由宏观条件 (E, \mathbf{a}) 确定的热平衡态 $M_{\text{eq}}(E, \mathbf{a})$ ，我们有

$$p_{\text{eq}}(X) = \frac{1}{\text{Vol}(E, \mathbf{a})}, \quad (3)$$

式中 $\text{Vol}(E, \mathbf{a}) = \text{Vol}(M_{\text{eq}})$ 。通常统计物理的教科书只会涉及这个热平衡态时的等概率假设，因为通常的统计物理教科书只会热平衡态时应用玻尔

兹曼熵公式。至于对更一般的非平衡宏观态的等概率假设是否合理，那就要看玻尔兹曼熵公式延展到这种情况是否合理了，当然，你可以怀疑对于非平衡态玻尔兹曼熵定义的合理性，但是这种定义至少能给出熵增加原理。

有了等概率假设以后，系综平均的计算就成为了

$$\langle \mathcal{O} \rangle_M = \frac{1}{\text{Vol}(M)} \int_M dX \mathcal{O}(X). \quad (4)$$

看起来似乎一切原则上的问题都解决了，只剩下具体计算了。但其实并没有，因为给定一个宏观态，确定与其等同的相空间集合 M 本身就是一件极其困难的事情，只在热平衡态时这个问题才得到了一般性的解决。对于孤立系统的热平衡态，由于能量守恒，所以热平衡态对应于相空间由 $H(X) = E$ 刻画的等能量曲面，更准确地说，是对应于这张等能量曲面附近的一个小薄层。之所以要考虑等能量曲面的很小很小的厚度，是因为实验观测的精度总是有限的，我们并不能绝对精确地确定系统的能量。

不妨以理想气体的热平衡态为例。所谓理想气体，就是由一些除了相互碰撞的那一瞬间之外不存在相互作用的自由粒子所构成的系统。假设这样的理想气体密封在一个绝热盒子中，那么其热平衡态就由宏观条件 (E, V) 决定，其中 V 是盒子的体积。我们想考察的就是熵作为体积 V 的函数 $S(V)$ 。假设初始时我们用绝热的隔板将气体隔在体积为 V_0 的区域内，盒子在这个区域之外的部分是真空，然后撤掉隔板，让气体绝热自由膨胀，充满整个盒子，并最终达成热平衡。很显然，整个过程中，气体没有做功，也没有吸收热量(因为绝热)，所以其内能 E 保持不变。注意到相空间体积的计算需要对每一个粒子占据的空间体积进行积分，而理想气体不同粒子之间又是自由的，所以不难有

$$\frac{\text{Vol}(E, V)}{\text{Vol}(E, V_0)} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N, \quad (5)$$

式中 N 为粒子数目。进而根据玻尔兹曼熵公式，即有

$$S(V) - S(V_0) = k_B \log \left(\frac{\text{Vol}(E, V)}{\text{Vol}(E, V_0)} \right) = N k_B \log \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (6)$$

进而根据压强 P 的定义式 $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$ (来自于公式 $\frac{\partial S}{\partial \mathbf{a}} = \frac{\mathbf{J}}{T}$)，立即可有

$$PV = N k_B T. \quad (7)$$

这就是著名的理想气体物态方程。

2 正则系综

上一节考察的是孤立系统，现在我们考察与巨大的恒温热库 R 相接触的系统，记此系统为 S ，整个复合系统可以看作孤立系统，记为 $S \times R$ 。为了明确起见，本节我们只考察热平衡态。

记系统 S 的微观态为 X_S ，热库 R 的微观态为 X_R ，整个复合系统的总能量为 E_{tot} ， E_{tot} 当然是守恒的。由于整个复合系统是孤立系统，所以根据等概率假设，必定有

$$p(X_S \times X_R) = \frac{1}{\text{Vol}_{S \times R}(E_{\text{tot}})}, \quad (8)$$

式中 $\text{Vol}_{S \times R}$ 表示整个复合系统热平衡态的相空间体积。

现在我们想知道，忽略热库，只关心系统 S ，它处在微观态 X_S 的概率是多少？假设 X_S 对应的能量为 $H(X_S)$ ，则此时热库的能量必为 $E_{\text{tot}} - H(X_S)$ ，所谓忽略热库，也就是将 $p(X_S \times X_R)$ 对热库的相空间进行积分，从而有

$$p(X_S) = \frac{\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S))}{\text{Vol}_{S \times R}(E_{\text{tot}})} \propto \text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S)). \quad (9)$$

注意到，热库是巨大的，从而系统 S 的能量相比于热库的能量来说肯定是一个小量，从而相比于 E_{tot} 来说， $H(X_S)$ 是一个小量。从而我们可以将 $\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S))$ 对 $H(X_S)$ 进行泰勒展开，进而即有

$$\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S)) = \text{Vol}_R(E_{\text{tot}}) - \frac{\partial \text{Vol}_R(E_{\text{tot}})}{\partial E_{\text{tot}}} H(X_S) + \dots \quad (10)$$

但是，考虑到 $\text{Vol}_R(E_{\text{tot}})$ 为 d^{N_R} 的量级，其中 d 为某个大于1的数， N_R 为热库的粒子数，而 E_{tot} 作为广延量将正比于 N_R ，所以上述泰勒展开一阶项的系数必定为如下量级

$$\frac{\partial \text{Vol}_R(E_{\text{tot}})}{\partial E_{\text{tot}}} \sim \frac{d^{N_R}}{N_R}, \quad (11)$$

考虑到热库是巨大的， N_R 非常大($\gg 10^{23}$)，所以这个一阶项的系数其实非常巨大。如此一来，即使 $H(X_S)$ 相对小，也无法保证泰勒展开一阶项的修正是小的。所以，上述展开办法实际上没法用。

为了得到 $\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S))$ 的一个真正良好的近似，我们利用玻尔兹曼熵公式，从而即有

$$\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S)) = e^{S(E_{\text{tot}} - H(X_S))/k_B}, \quad (12)$$

然后将 $S(E_{\text{tot}} - H(X_S))$ 对 $H(X_S)$ 进行泰勒展开，并注意到 $\frac{\partial S(E_{\text{tot}})}{\partial E_{\text{tot}}} = \frac{1}{T}$ 是有限的，式中 T 为热库的温度。从而即有

$$\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S)) = e^{S(E_{\text{tot}} - H(X_S))/k_B} = e^{S(E_{\text{tot}})/k_B} e^{-\frac{H(X_S)}{k_B T}} \propto e^{-\frac{H(X_S)}{k_B T}}. \quad (13)$$

代入(9)式，即有

$$p(X_S) \propto e^{-H(X_S)/k_B T}, \quad (14)$$

比例系数可以通过归一化条件确定，不妨记为 $1/\mathcal{Z}$ ，从而即有

$$p(X_S) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-H(X_S)/k_B T}. \quad (15)$$

通过归一化条件 $\int p(X_S) dX_S = 1$ ，不难确定

$$\mathcal{Z} = \int dX e^{-H(X)/k_B T}. \quad (16)$$

通常称(15)式给出的系统 S 在与热库达成热平衡时的微观系综为**正则系综**，并称(16)式给出的 \mathcal{Z} 为系统 S 热平衡时的配分函数。人们通常记 $1/(k_B T) = \beta$ ，称之为逆温度。现在，不妨把系统 S 的微观态简记为 X ，并注意到 S 的哈密顿量 $H(X)$ 一般来说还依赖于系统所处的宏观力学条件 \mathbf{a} ，则 S 的正则系综可以写成

$$p(X) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta H(X|\mathbf{a})}. \quad (17)$$

很显然， \mathcal{Z} 依赖于温度 T ，同时还依赖于力学条件 \mathbf{a} ，因此可以记为 $\mathcal{Z}(T, \mathbf{a})$ 。

进而可以给出任意物理量 \mathcal{O} 的系综平均

$$\langle \mathcal{O} \rangle \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}} \int dX \mathcal{O}(X) e^{-\beta H(X|\mathbf{a})}. \quad (18)$$

特别的，根据配分函数的定义，有能量平均值 $E(T, \mathbf{a})$ 为

$$E \equiv \langle H \rangle = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z}. \quad (19)$$

系统 S 与恒温热库之间有能量交换(热量交换), 因此其能量并不是一个固定的值, 虽然能量的平均值是固定的, 但是能量一般来说会围绕着这个平均值涨落。不难得到能量的均方差涨落为

$$\sigma_E^2 \equiv \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log \mathcal{Z} = -\frac{\partial E(T, \mathbf{a})}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial E(T, \mathbf{a})}{\partial T} = k_B T^2 C_{\mathbf{a}}.$$

式中 $C_{\mathbf{a}} \equiv \frac{\partial E(T, \mathbf{a})}{\partial T}$ 为系统的热容。

由于能量 E 是广延量, 在热力学极限下正比于系统的粒子数 N , 而温度是强度量, 与 N 无关, 所以热容 $C_{\mathbf{a}}$ 也是广延量, 同样, 能量的均方差涨落 σ_E^2 也是广延量, 正比于 N , 从而 $\sigma_E \propto \sqrt{N}$ 。所以能量的相对涨落 $\sigma_E/E \propto 1/\sqrt{N}$, 在热力学极限下趋于零。换言之, 对于一个 $N \sim 10^{23}$ 的宏观系统, 其能量的相对涨落非常小, 系统的能量差不多完全固定在平均值附近。正因为如此, 这样的系统虽然与热库保持接触, 但可以看作是准孤立的。

配分函数与自由能

配分函数也是对相空间的积分, 只是权重不是1, 而是 $e^{-\beta H}$, 因此它是一个类似于微观状态数 Γ_M (也就是 $\text{Vol}(M)$)的量, 是微观状态数在固定温度而不是固定能量下的对应物。因此, 类似于熵增加原理, 我们也期待配分函数的对数也是一个倾向于增加的量。但是, 在恒温热库的情况下, 我们已经知道了一个倾向于减少的量, 即自由能 F , 因此我们猜测, 配分函数的对数应该正比于 $-F$ 。考虑到自由能是能量量纲, 而配分函数无量纲, 所以最终我们猜测有

$$F(T, \mathbf{a}) = -k_B T \log \mathcal{Z}(T, \mathbf{a}) \quad \text{或者} \quad \mathcal{Z} = e^{-\beta F}. \quad (20)$$

确实, 这个公式是正确的, 但是我们还需要一个证明。

首先回忆自由能 F 的定义

$$F = E - TS, \quad (21)$$

以及方程 $dF = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a}$, 从而

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{\mathbf{a}} = -S = \frac{F - E}{T}. \quad (22)$$

这是一个在固定宏观力学条件 \mathbf{a} 下 $F(T)$ 的微分方程。为了证明(20), 我们将会证明 $-k_B T \log \mathcal{Z}$ 满足同样的微分方程, 并且在 $T = 0$ 时的“初始条件”也相同。

不妨记 $-k_B T \log \mathcal{Z} = \tilde{F}$, 下面我们来求它对 T 的偏导

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}(-k_B T \log \mathcal{Z}) = -k_B \log \mathcal{Z} - k_B T \frac{\partial}{\partial T} \log \mathcal{Z}. \quad (23)$$

使用求导的链式法则把第二项中的导数用逆温度 β 重写为

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \mathcal{Z} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z} = \frac{E}{k_B T^2}, \quad (24)$$

最后一个等式中的 E 其实是哈密顿量的系综平均, 也就是平均能量, 这是对于恒温的大系统, 我们常常省略表示平均的符号。把上面这个结果代回(23)式, 我们得到

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} = -k_B \log \mathcal{Z} - k_B T \frac{E}{k_B T^2} = \frac{\tilde{F} - E}{T}. \quad (25)$$

可见, \tilde{F} 满足的微分方程与 F 的完全一样。

为了完整地证明 $\tilde{F} = F$, 我们只需要证明, 在 $T = 0$ 的初始值处, $\tilde{F}(0) = F(0)$ 。根据 F 的定义, $F(0) = E(0)$, 也即等于系统在零温下的能量, 这个能量一定是最低的可能能量, 不妨记为 E_0 , 所以 $F(0) = E_0$ 。因为在 $T = 0$ 时, 所有更高能量的状态对配分函数的贡献相对于最低能量的贡献都压低了 $e^{-\Delta E/k_B T}$, 结果是无穷小。所以, $T = 0$ 时, 我们只需考虑 E_0 状态对配分函数的贡献, 也即是说, 这时 $\mathcal{Z}(0) = e^{-\beta E_0}$ 。从而

$$\tilde{F}(0) = -k_B T \log \mathcal{Z}(0) = E_0 = F(0), \quad (26)$$

这样我们就完成了对(20)式的完整证明。

(20)式的用处在于可以结合

$$dF = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a}, \quad (27)$$

因此, 一旦我们计算出了配分函数, 就得到了自由能函数 $F(T, \mathbf{a})$, 进而即可以根据下式得到其它热力学函数的值

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}|_{\mathbf{a}}, \quad \mathbf{J} = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{a}}|_T. \quad (28)$$

广义能量均分定理

由于相空间为 $6N$ 维，因此相空间坐标 X 有 $6N$ 个分量，记为 $X^i = (q^1, \dots, q^{3N}, p^1, \dots, p^{3N})$ ，则可以证明：

$$\langle X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} \rangle = \delta_{ij} k_B T. \quad (29)$$

这就是所谓的广义能量均分定理。特别的，如果对于某个分量 X^j ， H 只含有它的二次项，记这个二次项为 H_j ，则根据齐次函数的欧拉定理，我们有从而 $X^j \frac{\partial H}{\partial X^j} = X^j \frac{\partial H_j}{\partial X^j} = 2H_j$ 。从而上面的广义能量均分定理就告诉我们

$$\langle H_j \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (30)$$

这就是著名的能量均分定理。

对广义能量均分定理的证明如下：首先

$$\frac{1}{\beta} \int \frac{\partial}{\partial X^j} (X^i e^{-\beta H}) dX^j = 0, \quad (31)$$

这里我们假定相空间无穷远处 $H \rightarrow +\infty$ ，从而 $X^i e^{-\beta H} \rightarrow 0$ 。另一方面

$$\frac{1}{\beta} \int \frac{\partial}{\partial X^j} (X^i e^{-\beta H}) dX^j = \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int e^{-\beta H} dX^j - \int X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} e^{-\beta H} dX^j. \quad (32)$$

综合以上两个结果，即有

$$\int X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} e^{-\beta H} dX^j = k_B T \delta_{ij} \int e^{-\beta H} dX^j. \quad (33)$$

另外，根据物理量期望值的定义，

$$\begin{aligned} \langle X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int dX X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \left[\int X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} e^{-\beta H} dX^j \right] d\hat{X}_j, \end{aligned} \quad (34)$$

式中 $d\hat{X}_j$ 表示对 dX 中除 X^j 之外的所有变量积分。代入上一段的结果，即有

$$\langle X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} \rangle = k_B T \delta_{ij} \frac{1}{\mathcal{Z}} \int e^{-\beta H} dX = k_B T \delta_{ij}. \quad (35)$$

从而就证明了广义能量均分定理。

3 举例

1. 理想气体:

现在把正则系综应用于封在体积为 V 的盒子中的理想气体, 假设盒子并不绝热, 而是与外界温度为 T 的恒温环境相接触。由于组成理想气体的粒子之间的相互作用只发生在碰撞的那一瞬间, 且不该变粒子碰撞前后的总动能, 因此在盒子内部(不包括边界), 系统的哈密顿量就是

$$H(X) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (36)$$

式中 m 是粒子的质量, \mathbf{p}_i 是第 i 个粒子的动量。

因此, 作为正则系综, 盒子内部的概率分布为(盒子外面概率当然为零)

$$p(X) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right]. \quad (37)$$

相应的配分函数为(对于这里积分的计算过程, 请参考附录关于高斯积分的计算。)

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, V) &= \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 \mathbf{x}_i d^3 \mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] \\ &= V^N \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}. \end{aligned} \quad (38)$$

进而可以求出自由能为

$$F = -k_B T \log \mathcal{Z} = -Nk_B T \left[\log(V) + \frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right], \quad (39)$$

这里已经取了热力学极限。进一步可以算得熵为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \left[\log(V) + \frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right] + \frac{3}{2} Nk_B. \quad (40)$$

同样可算得内能的期望值为

$$E(T) = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (41)$$

很明显, 由此即有 $C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2}Nk_B$ 。类似的, 可算得系统的压强为(根据 $\mathbf{J} = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{a}}$)

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} \Rightarrow PV = Nk_B T. \quad (42)$$

这个结果与前面导出的结果一致。

很显然, 由于各粒子之间是相互独立的, $p(X)$ 可以分解成 $p(X) = p(\mathbf{p}_1)p(\mathbf{p}_2) \cdots p(\mathbf{p}_N)$ 的形式, 其中

$$p(\mathbf{p}_1) = \frac{1}{\mathcal{Z}_1} \exp \left[-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} \right], \quad (43)$$

式中 \mathcal{Z}_1 由 $p(\mathbf{p}_1)$ 的归一化条件确定。这个结果告诉我们, 一个理想气体分子的动量为 \mathbf{p}_1 的概率, 这也就是所谓的麦克斯韦速度分布律。在历史上, 速度分布律的提出标志着统计物理真正的开端。

2. 比特的统计力学:

到现在为止我们所研究的都是微观粒子所构成的系统, 微观粒子的状态是连续的。然而类似的处理也可以推广到状态离散的客体所构成的系统。最典型的的就是比特, 一个比特仅有两个离散状态, 0和1。物理上, 0态可能是某种物质的低能状态, 1态则是高能状态(比如通过高低电压实现), 不妨设单个比特0态的能量为0, 1态的能量为 ϵ 。我们要研究的就是 N 个比特所构成的系统。

很显然这系统的任何一个状态刚好对应一个 N 位的2进制数, 如(001001100), (101001101)(以 $N = 9$ 为例), 一般地可以记作 $(n_1 n_2 \cdots n_N)$, 式中 $n_i = 0, 1$ 。系统的总能量由 $\sum_{i=1}^N n_i \epsilon$ 给出。很显然, 这个总能量完全由1态比特的总数目 $\sum_{i=1}^N n_i = N_1 \leq N$ 决定。

下面我们用正则系综来讨论这 N 个比特的统计力学。很显然系统的微观态为 $X = \{n_i\}$, 哈密顿量为 $H(X) = \epsilon \sum_{i=1}^N n_i$, 从而, 相应的正则系综概率分布为

$$p(X) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[-\beta \epsilon \sum_{i=1}^N n_i \right]. \quad (44)$$

特别的, 由于 $p(X) = \prod_{i=1}^N p_i(n_i)$, 从而容易得到单个比特的概率分布

$$p_1(n_1) = \frac{e^{-\beta\epsilon n_1}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}. \quad (45)$$

对于离散的微观态, 相空间积分就应该替换成对离散态的求和。因此整个系统相应的配分函数为

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T) &= \sum_{\{n_i\}} \exp \left[-\beta\epsilon \sum_{i=1}^N n_i \right] = \left(\sum_{n_1=0}^1 e^{-\beta\epsilon n_1} \right) \cdots \left(\sum_{n_N=0}^1 e^{-\beta\epsilon n_N} \right) \\ &= (1 + e^{-\beta\epsilon})^N. \end{aligned} \quad (46)$$

从而可以得到自由能为

$$F(T) = -k_B T \log \mathcal{Z} = -N k_B T \log[1 + e^{-\epsilon/k_B T}]. \quad (47)$$

进而可以算得熵为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \log[1 + e^{-\epsilon/k_B T}] + N k_B T \left(\frac{\epsilon}{k_B T^2} \right) \frac{e^{-\epsilon/k_B T}}{1 + e^{-\epsilon/k_B T}}. \quad (48)$$

能量的期望值为

$$E(T) = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} = N \frac{\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}} = N \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} + 1}. \quad (49)$$

很显然, 当 $T > 0$ 时, $E(T)$ 是 T 的单调增函数, $T = 0$ 时 $E = 0$, 之后随着温度的升高, E 也跟着增加, 当 $T = +\infty$ 时, E 达到最大值 $N\epsilon/2$ 。如果总能量超过这个值, 那系统就处于负温度状态。但是, 一旦让负温度系统与周围正温度的环境接触, 那它就会向环境传热, 从而失去能量, 最终使得能量降到 $N\epsilon/2$ 之下, 之后系统温度变为正, 并逐渐和环境达成热平衡。

可以定义这个系统的热容量 C , 也就是温度每升高一度能量 E 的增加量。不难算得

$$C = \frac{dE}{dT} = N k_B (\epsilon/k_B T)^2 \exp(\epsilon/k_B T) [\exp(\epsilon/k_B T) + 1]^{-2}. \quad (50)$$

不难看到 $T \rightarrow +\infty$ 时, $C \rightarrow 0$ 。另外, 也可以注意到 $T \rightarrow 0^+$ 时, $C \propto \exp(-\epsilon/k_B T) \rightarrow 0$, 这是一种最低能态和最低激发态之间有能隙(在这里就是 ϵ)的系统的典型行为。

4 数学附录

高斯积分是指以下积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

下面给出一个常见的推导方法，利用二重积分和极坐标变换。

推导步骤：

1. 定义积分：令 $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$ 。由于被积函数是偶函数，有时也考虑从0 到无穷的积分，但这里我们处理整个实数轴。

2. 考虑二重积分：计算 I^2 ：

$$I^2 = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \right) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy$$

这是一个在整个 xy -平面上的二重积分。

3. 转换为极坐标：因此，

$$I^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr d\theta = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr = 2\pi \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-r^2} d(r^2) = \pi$$

4. 得出结论：

$$I^2 = \pi \quad \Rightarrow \quad I = \sqrt{\pi}$$

所以，

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$