1

在半经典近似下，一个热力学系统的巨配分函数可以写成：

$$\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{y^N}{N!}Q_N$$

其中，$y=\mathrm{e}^{\mu/kT}/\lambda^3$，$\mu$ 为化学势，k 为玻尔兹曼常数，热波长 $\lambda=\sqrt{\frac{2\pi}{mkT}}\hbar$

$$Q_N=\int\limits_V\cdots\int\limits_V\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\exp\left(-U/kT\right)$$

U 为粒子间的相互作用势。

(a)

> 试从半经典近似出发，简要推导出上述 Ξ 的表达式。

$$\begin{aligned}
\Xi&=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_s\exp\left(-\alpha N-\beta E_s\right)\\
&=\sum_{N=0}^{\infty}\exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right)\sum_s\exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right)\\
&=\sum_{N=0}^{\infty}\exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right)\frac{1}{N!\left(2\pi\hbar\right)^{3N}}\int\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_{3N}\exp\left[-\frac{1}{kT}\left(U+\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}\right)\right]\\
&=\sum_{N=0}^{\infty}\exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right)\frac{1}{N!\left(2\pi\hbar\right)^{3N}}\int\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N}\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)\int\exp\left(-\frac{p_1^2}{2mkT}\right)\mathrm{d}p_1\int\cdots\int\exp\left(-\frac{p_{3N}^2}{2mkT}\right)\mathrm{d}p_{3N}\\
&=\sum_{N=0}^{\infty}\exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right)\frac{1}{N!\left(2\pi\hbar\right)^{3N}}\left(\sqrt{2\pi mkT}\right)^{3N}\int\limits_V\cdots\int\limits_V\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\exp\left(-U/kT\right)\\
&=\sum_{N=0}^{\infty}\exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right)\frac{1}{N!}\left(\frac{\sqrt{mkT}}{\hbar\sqrt{2\pi}}\right)^{3N}\int\limits_V\cdots\int\limits_V\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\exp\left(-U/kT\right)\\
&=\sum_{N=0}^{\infty}\exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right)\frac{1}{N!}\left(\frac{1}{\lambda}\right)^{3N}\int\limits_V\cdots\int\limits_V\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\exp\left(-U/kT\right)\\
&=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left(\frac{\exp\left(\mu/kT\right)}{\lambda^3}\right)^{N}\int\limits_V\cdots\int\limits_V\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\exp\left(-U/kT\right)\\
&=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{y^N}{N!}Q_N
\end{aligned}$$

(b)

> 从基本的热力学关系出发，证明系统的压强和密度满足：

> $$\frac{p}{kT}=\frac{1}{V}\ln\Xi,\quad \rho=\frac{\partial}{\partial\ln y}\frac{1}{V}\ln\Xi$$

当相互作用势 $U\to 0$，有:

$$\begin{aligned}Q_N&=\int\cdots\int_V \mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\exp\left(-U/kT\right)\\&=V^N\end{aligned}$$

$$\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{y^N}{N!}Q_N=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{y^NV^N}{N!}=\mathrm{e}^{yV}$$

由 $p=\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial}{\partial V}\ln\Xi$ 可得:

$$\begin{aligned}\frac{p}{kT}&=\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi\\&=\frac{\partial}{\partial V}\ln\left(\mathrm{e}^{yV}\right)\\&=\frac{\partial}{\partial V}\left(yV\right)\\&=y\\&=\frac{\ln\left(\mathrm{e}^{yV}\right)}{V}\\&=\frac{1}{V}\ln\Xi\end{aligned}$$

注意到 $y=\mathrm{e}^{\mu/kT}/\lambda^3=\mathrm{e}^{-\alpha}/\lambda^3$，于是:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\alpha}&=\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\alpha}\frac{\partial}{\partial y}\\&=\frac{-\mathrm{e}^{-\alpha}}{\lambda^3}\frac{\partial}{\partial y}\\&=-y\frac{\partial}{\partial y}\\&=-\frac{\partial}{\partial\ln y}\end{aligned}$$

巨正则系综平均粒子数:

$$\begin{aligned}\bar{N}&=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi\\&=\frac{\partial}{\partial\ln y}\ln\Xi\end{aligned}$$

巨正则系综密度:

$$\begin{aligned}\rho&=\frac{\bar{N}}{V}\\&=\frac{\partial}{\partial\ln y}\frac{1}{V}\ln\Xi\end{aligned}$$

(c)

> 证明无相互作用时，系统满足理想气体状态方程：
>
> $$\frac{p}{kT}=\rho$$

无相互作用时 $U=0$，则：

$$\begin{aligned}Q_N&=\int\cdots\int_V\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\exp\left(-U/kT\right)\\&=V^N\end{aligned}$$

$$\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{y^N}{N!}Q_N=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{y^NV^N}{N!}=\mathrm{e}^{yV}$$

因此：

$$\begin{aligned}\frac{p}{kT}&=\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi\\&=\frac{\partial}{\partial V}\left(yV\right)\\&=y\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\rho&=\frac{\partial}{\partial\ln y}\frac{1}{V}\ln\Xi\\&=\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\ln y}\frac{\partial}{\partial y}\frac{1}{V}\ln\Xi\\&=y\frac{\partial}{\partial y}\frac{1}{V}\left(yV\right)\\&=y\end{aligned}$$

对比可得：

$$\frac{p}{kT}=\rho$$

2

考虑一个系统，其巨配分函数满足：

$$\Xi(z)=\frac{\left(1+z\right)^V\left(1-z^V\right)}{1-z}$$

其中，体积 V 是正整数。

(a)

> 试对该巨配分函数的零点分布进行讨论，证明其零点均分布在单位圆上。

考虑 $(1+z)^V$，其根为 $z=-1$，是 V 重根，在单位圆上；

考虑 $\dfrac{1-z^V}{1-z}$，由于 $1-z^V$ 的零点为：

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}0\cdot 2\pi/V}=1,\mathrm{e}^{\mathrm{i}1\cdot 2\pi/V},\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\cdot 2\pi/V},\cdots \mathrm{e}^{\mathrm{i}(V-1)\cdot 2\pi/V}$$

共 V 个不同零点。

因此，$1-z^V$ 可拆分为：

$$1-z^V=-(z-1)\left(z-\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi/V}\right)\left(z-\mathrm{e}^{\mathrm{i}4\pi/V}\right)\cdots\left(z-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(V-1)2\pi/V}\right)$$

因此：

$$\frac{1-z^V}{1-z}=-\left(z-\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi/V}\right)\left(z-\mathrm{e}^{\mathrm{i}4\pi/V}\right)\cdots\left(z-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(V-1)2\pi/V}\right)$$

综上，

$$\begin{aligned}\Xi(z)&=\frac{(1+z)^V\left(1-z^V\right)}{1-z}\\&=-(1+z)^V\left(z-\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi/V}\right)\left(z-\mathrm{e}^{\mathrm{i}4\pi/V}\right)\cdots\left(z-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(V-1)2\pi/V}\right)\end{aligned}$$

其零点为：

$$-1,\mathrm{e}^{\mathrm{i}1\cdot 2\pi/V},\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\cdot 2\pi/V},\cdots \mathrm{e}^{\mathrm{i}(V-1)\cdot 2\pi/V}$$

显然，这些零点都在单位圆上。

(b)

> 试确定其零点密度函数 $g(\theta)$，$Vg(\theta)\mathrm{d}\theta$ 等于落在区间 $\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta},\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\theta+\mathrm{d}\theta)}\right)$ 内的根的数目。

由于根在单位圆上分立分布，因此 $g(\theta)$ 应为多个 δ 函数的叠加（重根只计算一次）

当 V 为奇数，有：

$$g(\theta)=C_1\left[\delta(\theta-\pi)+\sum_{j=1}^{V-1}\delta\left(\theta-2\pi j/V\right)\right]$$

其中，C_1 是归一化系数。

零点密度函数应满足：

$$\int_{\theta=0}^{\theta=2\pi}Vg(\theta)\mathrm{d}\theta=V$$

即：

$$\int_{\theta=0}^{\theta=2\pi}V\cdot C_1\left[\delta(\theta-\pi)+\sum_{j=1}^{V-1}\delta\left(\theta-2\pi j/V\right)\right]\mathrm{d}\theta=V$$

解得：

$$C_1=\frac{1}{V}$$

于是当 V 为奇数，零点密度函数为：

$$g(\theta)=\frac{1}{V}\left[\delta(\theta-\pi)+\sum_{j=1}^{V-1}\delta\left(\theta-2\pi j/V\right)\right]$$

当 V 为偶数，有：

$$g(\theta)=C_2\sum_{j=1}^{V-1}\delta\left(\theta-2\pi j/V\right)$$

其中，C_2 是归一化系数。

零点密度函数应满足：

$$\int_{\theta=0}^{\theta=2\pi}Vg(\theta)\mathrm{d}\theta=V-1$$

即：

$$\int_{\theta=0}^{\theta=2\pi}V\cdot C_2\sum_{j=1}^{V-1}\delta\left(\theta-2\pi j/V\right)\mathrm{d}\theta=V-1$$

解得：

$$C_2=\frac{1}{V}$$

综上，若 V 为奇数，则零点密度函数为：

$$g(\theta)=\frac{1}{V}\left[\delta(\theta-\pi)+\sum_{j=1}^{V-1}\delta\left(\theta-2\pi j/V\right)\right]$$

若 V 为偶数，则零点密度函数为：

$$g(\theta)=\frac{1}{V}\sum_{j=1}^{V-1}\delta\left(\theta-2\pi j/V\right)$$

(c)

> 从该巨配分函数出发，计算在热力学极限 $V\to+\infty$ 下，p/kT 及 ρ 的表达式，并对其函数行为进行讨论。

$$\Xi(z)=\frac{(1+z)^V\left(1-z^V\right)}{1-z}$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{V}\ln\Xi&=\frac{1}{V}\left[V\ln(1+z)+\ln\left(\frac{1-z^V}{1-z}\right)\right]\\&=\ln(1+z)+\frac{1}{V}\ln\left(\frac{1-z^V}{1-z}\right)\end{aligned}$$

当 $z<1$ 时，

$$\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\ln\left(\frac{1-z^V}{1-z}\right)=0$$

因此:

$$\begin{aligned}\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\ln\Xi &= \lim_{V\to+\infty}\left[\ln(1+z)+\frac{1}{V}\ln\left(\frac{1-z^V}{1-z}\right)\right]\\ &=\ln(1+z)\end{aligned}$$

当 $z>1$ 时,

$$\begin{aligned}\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\ln\left(\frac{1-z^V}{1-z}\right) &= \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\ln\left(\frac{z^V(z^{-V}-1)}{1-z}\right)\\ &=\lim_{V\to+\infty}\left[\ln z+\frac{1}{V}\ln\left(\frac{z^{-V}-1}{1-z}\right)\right]\\ &=\ln z\end{aligned}$$

因此:

$$\begin{aligned}\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\ln\Xi &= \lim_{V\to+\infty}\left[\ln(1+z)+\frac{1}{V}\ln\left(\frac{1-z^V}{1-z}\right)\right]\\ &=\ln(1+z)+\ln z\end{aligned}$$

于是，热力学极限下:

$$\left.\frac{p}{kT}\right|_{V\to+\infty}=\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\ln\Xi=\begin{cases}\ln(1+z) & ,z<1\\ \ln(1+z)+\ln z & ,z>1\end{cases}$$

$$\begin{aligned}\rho\Big|_{V\to+\infty} &= \lim_{V\to+\infty}\frac{\partial}{\partial\ln z}\frac{p}{kT}\\ &=\begin{cases}\dfrac{z}{1+z} & ,z<1\\ \dfrac{z}{1+z}+1 & ,z>1\end{cases}\end{aligned}$$

热力学极限下，p/kT 关于 z 连续单调递增，但在 $z=1$ 不可导。

热力学极限下，ρ 关于 z 在 $z=1$ 处不连续，在 $z\in(0,1)$, $z\in(1,+\infty)$ 区域分别单调递增，$\lim\limits_{z\to+\infty}\rho=2$

(d)

> 画出 $p\sim v$ 的示意图，其中比体积 $v=1/\rho$，确定相变点的位置。

热力学极限下,

$$\frac{p}{kT}=\begin{cases}\ln(1+z) & ,z<1\\ \ln(1+z)+\ln z & ,z>1\end{cases}$$

$$v=\frac{1}{\rho}=\begin{cases}\dfrac{1+z}{z} & ,z<1\\ \dfrac{1+z}{2z+1} & ,z>1\end{cases}$$

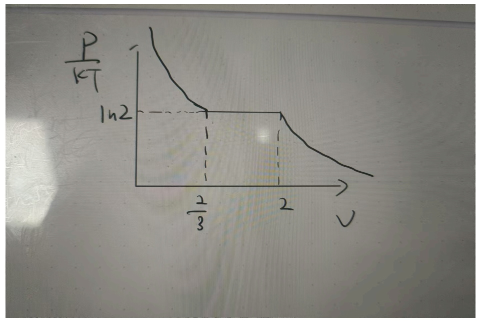
$$\left.\frac{p}{kT}\right|_{z\to 0}=0,\quad v|_{z\to0}=\infty$$

$$z \in (0,1)\,, 当 v \uparrow 时, \frac{p}{kT} \uparrow, v \downarrow,$$

$$z = 1, \frac{p}{kT} 连续, \left.\frac{p}{kT}\right|_{z=1} = \ln 2; v 不连续, \lim_{z \to 1^-} v = 2, \quad \lim_{z \to 1^+} v = \frac{2}{3}$$

$$z \in (1, +\infty)\,, 当 v \uparrow 时, \frac{p}{kT} \uparrow, v \downarrow$$

通过以上分析，可画出 $p/kT \sim v$ 示意图：



在图中 $v \in (2/3, 2)\,, p/kT = \ln 2$ 区域出现相变。

3

假设一个热力学系统配分函数的零点分布在单位圆上，形如 $\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\theta_1}, \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\theta_2}, \cdots$. 其中 $\theta_{j\pm}$ 满足：

$$\cos\theta_{j\pm} = -x^2 + \left(1 - x^2\right)\cos\alpha_j$$

其中 $\alpha_j = (2j-1)\,\pi/N, j = 1, 2, \cdots, [(N+1)/2]$，常数 $x \in (0,1)$

$$\theta_{j+} = -\theta_{j-}, \quad \theta_{j\pm} \in (-\pi, \pi)$$

(a)

> 试对该零点分布进行描述。

由于 $\cos\alpha_j \in [-1, 1]$，因此 $\cos\theta_{j\pm} \in \left[-1, 1 - 2x^2\right]$，设临界角 θ_c 满足：

$$\cos\theta_c = 1 - 2x^2$$

则零点 $\theta_{j\pm}$ 只能分布在单位圆 $[\theta_c, 2\pi - \theta_c]$ 的范围内。

(b)

> 在 $N \to \infty$ 时，零点能否落在正实轴上？是否有相变发生？

由于零点 $\theta_{j\pm}$ 只能分布在单位圆 $[\theta_c, 2\pi - \theta_c]$ 的范围内，而当 $x \in (0,1)$ ：

$$\cos\theta_c = 1 - 2x^2 \in (-1, 1)$$

因此：

$$\theta_c \in (0, 2\pi)$$

所以 $\forall j, \theta_{j\pm} \neq 0$，所以在 $N \to \infty$ 时零点不能落在正实轴上，也就没有相变发生。

(c)

> 证明零点密度函数 $g(\theta)$ 满足:
>
> $$g(\theta)=\begin{cases}\dfrac{1}{2\pi}\dfrac{\sin(\theta/2)}{\sqrt{\sin^2\frac{\theta}{2}-x^2}} & ,\cos\theta<1-2x^2\\ 0 & ,\cos\theta>1-2x^2\end{cases}$$

$\cos\theta>1-2x^2$ 范围

由 (b) 可知，零点 $\theta_{j\pm}$ 只能分布在单位圆 $[\theta_c,2\pi-\theta_c]$ 的范围内，而

$$\cos\theta_c=1-2x^2$$

因此，当 $\cos\theta>1-2x^2$ 时没有零点分布，即:

$$g(\theta)=0,\quad \cos\theta>1-2x^2$$

$\cos\theta<1-2x^2$ 范围

令:

$$\cos\theta=-x^2+\left(1-x^2\right)\cos\alpha,\quad \alpha\in(0,\pi),\quad \theta\in(-\pi,\pi)$$

其中，α,θ 是连续变量。

$$\sin\alpha=\sqrt{1-\cos^2\alpha}=\sqrt{1-\left(\frac{x^2+\cos\theta}{1-x^2}\right)^2}$$

由于:

$$\alpha_j=(2j-1)\,\pi/N,\quad j=1,2,\cdots,[(N+1)/2]$$

因此在 $\alpha\in(0,\pi)$ 的区域内，$[(N+1)/2]$ 个 $\{\alpha_j\}$ 均匀分布。

平均每 $\pi/\left([(N+1)/2]\right)$ 角度内就有一个 α_j，因此 α 的零点密度函数，记为 $f(\alpha)$，满足:

$$[(N+1)/2]f(\alpha)\mathrm{d}\alpha=\mathrm{d}\alpha\Big/\left\{\pi/\left([(N+1)/2]\right)\right\}=\frac{[(N+1)/2]\mathrm{d}\alpha}{\pi}$$

即:

$$f(\alpha)=\frac{1}{\pi}$$

对 $\cos\theta=-x^2+\left(1-x^2\right)\cos\alpha$ 两边微分，得:

$$\sin\theta\mathrm{d}\theta=\left(1-x^2\right)\sin\alpha\mathrm{d}\alpha$$

于是:

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}\theta} &= \frac{\sin\theta}{(1-x^2)\sin\alpha} \\
&= \frac{\sin\theta}{(1-x^2)\sqrt{1-\left(\frac{x^2+\cos\theta}{1-x^2}\right)^2}} \\
&= \frac{2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}}{\sqrt{\left(1-x^2\right)^2-\left(x^2+\cos\theta\right)^2}} \\
&= \frac{2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}}{\sqrt{-2x^2\left(1+\cos\theta\right)+\left(1-\cos\theta\right)\left(1+\cos\theta\right)}} \\
&= \frac{2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}}{\sqrt{1+\cos\theta}\sqrt{-2x^2+1-\cos\theta}} \\
&= \frac{2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}}{\sqrt{2\cos^2\frac{\theta}{2}}\sqrt{-2x^2+2\sin^2\frac{\theta}{2}}} \\
&= \frac{\sin\frac{\theta}{2}}{\sqrt{\sin^2\frac{\theta}{2}-x^2}}
\end{aligned}
$$

由于:

$$\cos\theta_{j\pm} = -x^2 + \left(1-x^2\right)\cos\alpha_j$$

因此一个 α_j 对应两个 $\theta_{j\pm}$ ，共有 $2\cdot[(N+1)/2]$ 个 $\theta_{j\pm}$

设 α,θ 满足 $\cos\theta = -x^2 + \left(1-x^2\right)\cos\alpha$，设 α 有小增量 $\mathrm{d}\alpha$，对应 θ 有小增量 $\mathrm{d}\theta$，$\alpha\sim\alpha+\mathrm{d}\alpha$ 区域对应 $\theta\sim\theta+\mathrm{d}\theta$ 区域和 $-\theta-\mathrm{d}\theta\sim-\theta$ 区域，此时 $\theta\sim\theta+\mathrm{d}\theta$ 内的 $\theta_{j\pm}$ 数量等于 $\alpha+\mathrm{d}\alpha$ 区域内 α_j 的数量，即:

$$[(N+1)/2]f(\alpha)\mathrm{d}\alpha = 2\cdot[(N+1)/2]g(\theta)\mathrm{d}\theta$$

于是:

$$
\begin{aligned}
g(\theta) &= \frac{f(\alpha)\mathrm{d}\alpha}{2\mathrm{d}\theta} \\
&= \frac{1}{2\pi}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}\theta} \\
&= \frac{1}{2\pi}\frac{\sin\left(\theta/2\right)}{\sqrt{\sin^2\frac{\theta}{2}-x^2}}
\end{aligned}
$$

综上，零点密度函数 $g(\theta)$ 满足:

$$
g(\theta) = \begin{cases}
\dfrac{1}{2\pi}\dfrac{\sin\left(\theta/2\right)}{\sqrt{\sin^2\frac{\theta}{2}-x^2}} & ,\cos\theta<1-2x^2 \\
0 & ,\cos\theta>1-2x^2
\end{cases}
$$