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 $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}}\hbar$

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

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。

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

(b)

> 从基本的热力学关系出发，证明系统的压强和密度满足：

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

方法1

巨势 Ω：

$$\Omega\equiv U-TS-\mu N$$

$$\mathrm{d}\Omega=-S\mathrm{d}T-N\mathrm{d}\mu-p\mathrm{d}V$$

均相系的巨势：

$$\Omega=-pV$$

理想气体的巨势：

$$\Omega=-kT\ln\Xi$$

联立可得：

$$\frac{p}{kT}=\frac{1}{V}\ln\Xi$$

$$\mathrm{d}\Omega=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V-\mu\mathrm{d}N$$

$$\begin{aligned}N&=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}\\&=\left(\frac{\partial\left(pV\right)}{\partial\mu}\right)_{T,V}\\&=V\left(\frac{\partial p}{\partial\mu}\right)_{T,V}\end{aligned}$$

$$y=\mathrm{e}^{\mu/kT}/\lambda^3,\quad \left(\frac{\partial y}{\partial\mu}\right)_T=\frac{1}{kT}y$$

密度：

$$\begin{aligned}\rho&=\frac{N}{V}\\&=\left(\frac{\partial p}{\partial\mu}\right)_{T,V}\\&=\left(\frac{\partial y}{\partial\mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_{T,V}\\&=\frac{1}{kT}y\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_{T,V}\\&=y\left(\frac{\partial\left(p/kT\right)}{\partial y}\right)_{T,V}\\&=y\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{1}{V}\ln\Xi\right)_{T,V}\\&=\frac{\partial}{\partial\ln y}\frac{1}{V}\ln\Xi\end{aligned}$$

方法2

当相互作用势 $U \to 0$，有:

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

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

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

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

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

因此：

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

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

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:

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

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，

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

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：

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

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

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，

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

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

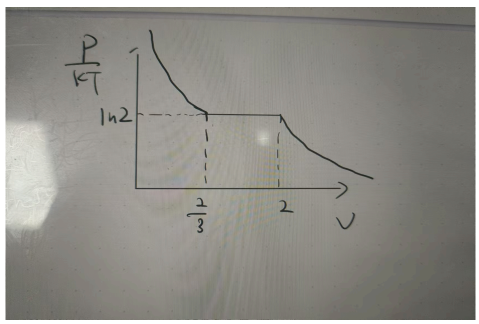
$$\left.\frac{p}{kT}\right|_{z\to0}=0,\quad v|_{z\to0}=\infty$$

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

$$z=1,\frac{p}{kT}连续,\left.\frac{p}{kT}\right|_{z=1}=\ln2;v不连续,\lim_{z\to1^-}v=2,\quad\lim_{z\to1^+}v=\frac{2}{3}$$

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

通过以上分析，可画出 $p/kT\sim v$ 示意图：



在图中 $v\in(2/3,2)\,,p/kT=\ln2$ 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 $\theta_c>0$ 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 $2\pi/N$ 角度内就有一个 α_j，因此在 $\alpha\sim\alpha+\mathrm{d}\alpha$ 的范围内 α_j 的个数为：

$$\mathrm{d}\alpha/\left(2\pi/N\right)=\frac{N\mathrm{d}\alpha}{2\pi}$$

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:

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

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:

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

考虑到 N 很大，$N/2\approx[(N+1)/2]$，于是:

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

综上，零点密度函数 $g(\theta)$ 满足:

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