

热力学与统计物理 框架构建

HW Zhong Phys.1701.Hust

2020 年 8 月 13 日

目录

1 热力学部分	3
1.1 热力学“四”大定律	4
1.1.1 热力学第零定律	4
1.1.2 热力学第一定律	4
1.1.3 热力学第二定律	5
1.1.4 热力学第三定律	9
1.2 热力学函数	9
1.2.1 (微) 正则系综	11
1.2.2 巨正则系综	11
1.3 联系具体计算的桥梁	11
1.3.1 偏微分关系	11
1.3.2 一阶微分关系	11
1.3.3 主动求偏微分关系	12
1.3.4 主动“拆”偏微分关系	12
1.3.5 麦克斯韦关系	13
1.3.6 热容关系	13
1.3.7 广义极化率	14
1.3.8 热力学熵	14
1.4 三种具体情形	14
1.4.1 弹性棒	15
1.4.2 气泡, 液膜	15
1.4.3 磁体	16
1.5 浅谈广延量的性质	16
2 统计观点看问题	17
2.1 两个基本假设与一个近似	18
2.2 温度的统计定义	18
2.3 系综	19
2.3.1 引入系综的意义	19
2.3.2 三大系综	19

2.4	(巨) 配分函数	19
2.4.1	配分函数	19
2.4.2	巨配分函数	21
2.4.3	组合配分函数	22
2.5	利用配分函数得出热力学系统的一切	22
2.6	能态密度——从求和到积分	23
2.7	能量均分定理	24
2.8	相对论气体与实际气体	25
2.8.1	相对论性气体	25
2.8.2	实际气体	26
2.8.3	相变	28
3	量子统计与信息论	30
3.1	量子统计初步	30
3.2	经典极限	33
3.3	光子气 (电磁辐射)	34
3.4	声子气	36
3.5	量子统计	36
3.6	信息论	42

Chapter 1

热力学部分

在热力学部分，我们研究很多的一个对象就是“理想气体”。而事实上理想气体只是我们人为定义的一种非常理想化的物理模型。它满足如下条件：

- 忽略气体大小
- 忽略气体分子间的相互作用
- 可以根据量子效应是否显著分为经典理想气体和量子理想气体

下面简单介绍一下热力学中常见的几种系统：

1. 孤立**系统**：没有能量交换和粒子数交换
2. 封闭**系统**：有能量交换（热库）没有粒子数交换
3. 开放**系统**：既有能量交换又有粒子数交换

在有了这些基本的概念之后我们可以讨论一下**热力学平衡和热平衡**。我们目前所讨论的理论框架完全建立在平衡态热力学统计物理之下，因此我们需要搞明白何为热力学平衡，何为热平衡。

- 热力学平衡：

实验表明，一个宏观的系统在孤立/有恒定外场的条件下在经过足够长的时间（可以超过宇宙年龄）后一定会自发地趋向于一个平衡状态，这个平衡状态就称为热力学平衡态。一旦达到热力学平衡态，系统的所有宏观参量都不再发生改变，但是系统的微观参量一直在发生变化。值得一提的是我们把系统趋向于热力学平衡态的过程称为弛豫过程，把这段时间称为弛豫时间。

Note: 事实上即使达到了热力学平衡后，所有的宏观物理量仍然存在涨落，在一定的条件下我们可以观测到这种涨落。但是我们在这里不考虑涨落，而认为平衡态下系统的宏观物理量具有具体的数值。

- 热平衡

考虑两个存在热交换的系统，当系统整体达到热力学平衡的时候，大系统的宏观条件必然不再发生变化，我们就称这两个小系统之间达到了热平衡，这个达到热平衡的过程称为热化。

Note: 其实我并不是非常认同这个定义，我觉得还是用下面的热力学第零定律来描述比较 clean。

1.1 热力学“四”大定律

1.1.1 热力学第零定律

分别与第三个物体达到热平衡的两个物体相接触一定也达到热平衡。
热力学第零定律保证了温度计的可存在性。

1.1.2 热力学第一定律

热力学第一定律即能量守恒定律在热力学中的体现。

$$U_A - U_B = Q + W$$

在准静态近似条件下可以写成微分形式即为 (因为只有准静态我们才可以认为系统内外气压大小相同 $p_{in} = p_{out}$):

$$dU = dQ + dW = TdS - pdV$$

由于 $U = U(p, V, T)$ 是一个状态函数, 我们可以直接用状态参量来描述, 但是要注意的是 p, V, T 三者并不是三个独立的物理量, 而是通过状态方程联系, 比如理想气体状态方程:

$$pV = Nk_B T$$

我们可以任意选取两个参数作为状态参数而选取另一个作为状态函数。总之我们可以直接写出 U 的偏微分:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

我们可以考虑用微分几何的方式进行表述:

$$(d \circ d)U = dT \wedge dS - dp \wedge dV = 0$$

于是热力学第一定律的表达式可以改为:

$$dT \wedge dS = dp \wedge dV$$

在这里补充一下统计观点下的热力学第一定律: 做功和热传递的统计表述: 我们考虑热能的统计表述:

$$U = \langle E \rangle = \sum_i P_i \epsilon_i \implies dU = \sum_i (\epsilon_i dP_i + P_i d\epsilon_i)$$

由于考虑的是微观态, 那么我们就直接从量子力学的角度给出一个看法, 考虑被束缚在长度为 L 的一维盒子中的粒子所满足的能量关系必然有:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad k = \frac{2n\pi}{L}$$

一个直观的感觉是 $E = E(V)$, 因此有:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial V} dV$$

代入 dU 表达式可以得到:

$$\sum_i P_i d\epsilon_i = \sum_i P_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} dV = \frac{\partial E}{\partial V} dV$$

联想能量和体积之间的关系我们就可以得到：

$$-p = -\frac{F}{S} = \frac{\partial E}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial(Sx)}$$

于是我们就得到了做功的表达式：

$$-pdV = \sum_i P_i d\epsilon_i$$

同时也就得到了热传递的表达式：

$$dQ = \sum_i \epsilon_i dP_i$$

其实到了这里就很清楚了，做功改变的是不同能级本身的能量大小，而热传递是改变在不同能级上分布的粒子数概率，这是和直觉相一致的。但是这个推导过程其实并不严谨，只是建立一个大概的物理直觉。

最后提一句由于欧氏空间很简单因此有恰微分一定为闭微分，闭微分一定为恰微分的良好性质。因此如果要判断一个微分是不是恰微分只需要作用一个外微分算符 d ，考察是否是闭微分即可。

1.1.3 热力学第二定律

热力学第二定律保证了能量流动的方向性以及告诉我们热和功的不等价性。

克劳修斯表述：不能将热量从低温物体传到高温物体而不发生任何变化

开尔文表述：不能将热完全转化成功而不发生其他任何变化

给出一个记忆的法则：我们知道开尔文当时做过很多实验验证，并且求出了热功当量，我们只要记住热功当量时他的贡献就记住了他的表述是和功相关的。通过设计热机，我们可以证明两种表述的等价性以及所有不可逆过程的等价性，并且我们可以得到克劳修斯不等式：

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

其中等号只有当可逆过程才成立。下面考虑一个例题：将热容为 C_h, C_l 的两个物体分别作为卡诺热机的高低温热源，求系统最终可以向外做的功：

$$dW = dQ_h - dQ_l \implies W = C_h(T_h - T_f) - C_l(T_f - T_l)$$

关键是要求出最后系统停止运转时的温度到底为多少，由于是卡诺热机，因此满足：

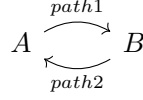
$$\frac{dQ_h}{T_h} = \frac{dQ_l}{T_l} \implies \frac{-C_h dT_h}{T_h} = \frac{C_l dT_l}{T_l}$$

两边积分就有：

$$\begin{aligned} -C_h \int_{T_h}^{T_f} \frac{dT_h}{T_h} &= C_l \int_{T_l}^{T_f} \frac{dT_l}{T_l} \\ -C_h \ln \frac{T_f}{T_h} &= C_l \ln \frac{T_f}{T_h} \end{aligned}$$

总之从这个式子中可以接出 T_f ，再回带入做功公式中即可。

在讲完克劳修斯定理之后，我们就可以很自然地引出热力学熵的概念。因为我们已经发现在一个**可逆循环过程中**热温比的积分为 0，也就是说热温比 $\frac{dQ}{T}$ 是一个与具体路径无关的状态函数。下面我们任意选取两条可逆路径



显然有：

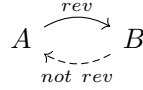
$$\underbrace{\int_A^B \frac{dQ}{T}}_{\text{path1}} + \underbrace{\int_B^A \frac{dQ}{T}}_{\text{path2}} = 0 \Rightarrow \underbrace{\int_A^B \frac{dQ}{T}}_{\text{path1}} = \underbrace{\int_A^B \frac{dQ}{T}}_{\text{path2}}$$

可见这个积分是与路径无关而仅仅与始末点相关的量，因此我们可以在**可逆过程中**定义热力学熵：

$$S(B) - S(A) = \underbrace{\int_A^B \frac{dQ}{T}}_{\text{可逆}}$$

$$dS = \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$$

那在不可逆过程中热温比和熵有何关系呢？我们考虑如下：



$$\int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A = \Delta S$$

$$\text{写成微分形式} \Rightarrow dS \geq \frac{dQ}{T}$$

下面考虑一个孤立系统。由于系统孤立，那么其中发生的任何变化都是绝热过程，但是在计算熵变的时候我们总要假想一条可逆路径，而这条可逆路径通常不是绝热的过程，因此熵一定会增大。简单概括就是**孤立系统一定会朝着熵增大的方向进行演化**。利用这一个性质我们可以讨论一道小题：有一个小盒子被一个可动隔板分割成两部分，其中一部分是 T_1, P_1, E_1, V_1 另一部分是 T_2, P_2, E_2, V_2 ，试求平衡条件。我们将左右两部分看成一个孤立系统，那么由于孤立系统一定朝着熵增大的方向演化，那么最终演化到的平衡态一定是熵最大的一个状态。考虑熵变：

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 \\ dU &= TdS - pdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{dE_2}{T_2} + \frac{p_1 dV_1}{T_1} + \frac{p_2 dV_2}{T_2} \\ RHS &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1 \end{aligned}$$

由于达到平衡时

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 \Rightarrow T_1 = T_2, p_1 = p_2$$

下面我们需要思考一下热力学熵是否有对应的统计表述呢？回想之前温度的统计定义：

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B T} &= \frac{d \ln \Omega(E)}{dE} \\ dS &= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

这下就很容易猜出：

$$S = k_B \ln \Omega(E)$$

这里再给出一个极其重要的例题：混合熵。考虑两种不同的理想气体混合在一起，两边的 T, P 相同，但是体积不同，一部分为 xV ，另一部分为 $(1-x)V$ ，试求达到平衡时的熵变。

两部分分开考虑，分开求出各自的熵变相加即为总熵变。

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{xV}^V \frac{p}{T} dV$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{(1-x)V}^V \frac{p}{T} dV$$

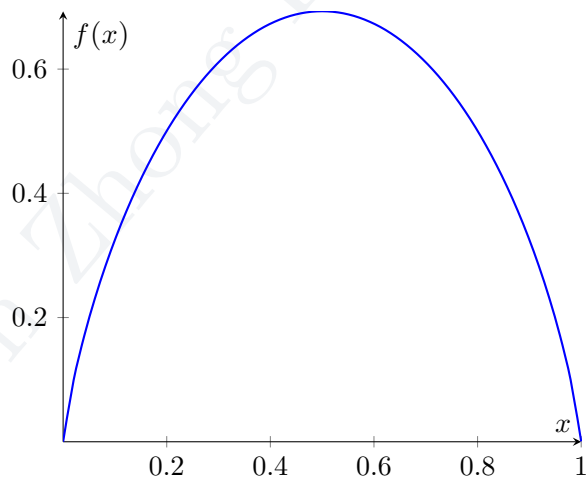
考虑总的粒子数为 N ，那么两部分的粒子数为： $xN, (1-x)N$ 。

$$P_i V_i = N_i k_B T$$

$$\int \frac{dQ}{T} = \int_{xV}^V \frac{p}{T} dV = \int_{xV}^V \frac{xNk_B}{V} dV = xNk_B \ln \frac{V}{xV}$$

$$\int \frac{dQ}{T} = \int_{(1-x)V}^V \frac{p}{T} dV = \int_{(1-x)V}^V \frac{(1-x)Nk_B}{V} dV = (1-x)Nk_B \ln \frac{V}{(1-x)V}$$

$$\Delta S = -Nk_B [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$



可以看出当两种气体比例相同时，混合熵最大。下面继续思考一个问题，我们要知道玻尔兹曼熵是定义在孤立系统中的，因此不是最普适的，那有什么办法找到一个普适的熵呢？那就是吉布斯熵：

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

如果考虑一个孤立系统，那么在它达到平衡时一定也满足等概率假设，于是就有：

$$S = -k_B w \frac{1}{w} \ln \frac{1}{w} = k_B \ln w$$

可见吉布斯熵在孤立系统中就回到了玻尔兹曼熵，可见玻尔兹曼熵是吉布斯熵的特殊情况。

下面我们尝试将等概率原理推广为**最大统计熵原理**：在一定的限定条件下，微观态的分布要使得系统的统计熵达到最大值。这里可以尝试利用这个原则去求解一下微正则系综和正则系综的分布情况，留作习题。

下面考虑一个问题：**最大功**。

1. 初末态给定

考虑热一定律：

$$dU = dQ + dW$$

$$dW' = dQ - dU$$

由于

$$dQ \leq T_e dS \quad \text{可逆过程取等号}$$

$$dW'_{\max} = dW'_R = T dS - dU \Rightarrow \text{初末态给定情况下可逆过程给出最大功}$$

2. 初态给定，末态不定

考虑 A, B 两个有限大小的物体， $T_A^0 > T_B^0$ ，用一个可逆热机将他们连接起来，最终达到平衡：

$$W' = Q_1 - Q_2 = C_V(T_1 - T_f) - C_V(T_f - T_2) = C_V(T_1 + T_2 - 2T_f)$$

利用最大熵原理，计算孤立系统的总熵变，由于可逆热机，热机的熵变为 0：

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

假想一个可逆等容过程：

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + C_V \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \geq 0 \Rightarrow T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$$

也就是说有：

$$T_f^R = \sqrt{T_1 T_2} \quad T_f^I > \sqrt{T_1 T_2}$$

由于可逆过程达到的温度更低，那么必然做了最大功。下面我们考虑一个更加复杂的问题：有三个热容为常数的完全相同的物体，温度分别为 $300K, 300K, 100K$ ，将他们连接起来物体能达到的最高的温度为多少？

为了让温度达到最高我们肯定不能往外做功，那样就会浪费能量，同时我们一定要考虑一个可逆过程，考虑到三个物体相同，那么传输的热量一定会导致升高或者降低相同温度也就是说：

$$T_1 + T_2 + T_3 = 700K$$

再考虑到这是一个绝热的可逆过程：**绝热可逆过程一定熵增为 0**

$$\int_{\text{系统}} \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow C_V \int \left(\frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} + \frac{dT_3}{T_3} \right) = 0 \Rightarrow \ln \frac{T_1 T_2 T_3}{T_1^0 T_2^0 T_3^0} = 0$$

因此目前得到的条件是：

$$T_1 + 2T_2 = 700K$$

$$T_1 T_2^2 = 100 \times 300 \times 300 K^3$$

解之即可。

1.1.4 热力学第三定律

普朗克表述：绝对零度时，所有系统熵相同并且可以取为 0

西蒙表述：绝对零度时，系统各部分对熵的贡献均为 0

能斯特表述：温度趋向于绝对零度时，系统的所有反应发生时熵均不会发生改变热力学第三定律揭示了熵的绝对值，同时体现出了热力学统计物理的量子意味。

1.2 热力学函数

$$\begin{array}{ccc} U & \xrightarrow{-TS} & F \\ \left(\begin{array}{cc} +pV & +pV \\ \downarrow & \downarrow \end{array} \right) & & \\ H & \xrightarrow{-TS} & G \end{array}$$

这里的示意图给出了 4 个热力学函数之间的转换关系，我们需要牢记。下面仔细谈一下这几个热力学函数各自的物理意义。提出一个问题：我们为什么要引入这些物理量呢？我们大费周章做了 *Legendre* 变换引入它们显然是可以帮助我们简化问题的分析的，下面逐个分析。

- \mathcal{F}

我们在之前已经给出了克劳修斯不等式，我们将之改写为：

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}$$

考虑一个等温过程（这里明确一点，对于可逆过程我们明确要求在整个过程中保持等温，但是对于不可逆过程的要求稍微放宽到始末状态温度相同即可）那么：

$$T\Delta S \geq Q$$

再结合热力学第一定律：

$$Q = \Delta U - W \leq T\Delta S \implies \mathcal{F}_B - \mathcal{F}_A \leq W$$

等号对于可逆过程成立。如果我们把 W 用 $-W'$ 表示，其中 W' 为系统对外做的功，那么就有：

$$W' \leq \Delta \mathcal{F}$$

可见可逆等温过程对外做功最大，而且所做的功为系统的自由能改变。这里要注意自由能也是态函数因此仅与系统的始末状态有关。如果我们在等温的基础上考虑等容条件，那么在不考虑除了体积功之外的其他做功形式的前提下， $W' = 0$ ，也就是说：

$$\text{对于等温等容过程有} \implies \Delta \mathcal{F} \leq 0$$

换个角度看，我们考虑一个孤立系统经历的等温等容过程，由于等温我们简单认为系统内能不变，同时由于熵增原理，系统的熵总要增大，最后的结果就是自由能 \mathcal{F} 达到最小值。

这里再强调一点，有人说为什么不把等温等容过程描述为正则系综？这不是更加优雅的话术吗？我想说，你搞错了一个很重要的概念，我们现在在讨论的是一个变化的动态过程，而不是一个达到平衡态后的统

计问题，因此我们无法应用系综理论，系综理论本身就是为平衡态统计而准备的，应对这种变化问题本身就没有用武之地。千万不能把等温等容过程描述为正则系综发生了什么变化，再用正则系综本身 T, V 固定的性质去得到一些结论，这本身就是不自然而且错误的。

下面我们再考虑一下如何去得到 \mathcal{F} 的统计表达式。

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

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

由于 \mathcal{F} 是正则系综的特性函数，我们就在正则系综中考虑：

$$P_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z} \implies \ln P_i = -\beta \epsilon_i - \ln Z$$

于是就有：

$$S = k_B \sum_i \left(\frac{P_i \epsilon_i}{k_B T} + P_i \ln Z \right) = \frac{U}{T} + \ln Z$$

$$\mathcal{F} = -k_B \ln Z$$

这里给出一个推论：我们考虑一个零温下的正则系综：

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

由于自由能要达到最小，在这种特殊情况下就变成了内能要演化到最小。

• \mathcal{G}

同样考虑一个等温等压过程（不要说成等温等压系综）对于等温过程中自由能满足：

$$\Delta \mathcal{F} \leq W$$

其中 W 是外界对系统做的功，对于等压过程就有：

$$W = W_1 - p\Delta V$$

$$\mathcal{F}_2 - \mathcal{F}_1 + p(V_2 - V_1) \leq W_1$$

$$\mathcal{G}_2 - \mathcal{G}_1 \leq W_1$$

对于不存在其他形式的功的情况下就有：

$$\mathcal{G}_2 - \mathcal{G}_1 \leq 0$$

• \mathcal{H}

最后讨论一下焓。它其实是可逆的等压过程的特性函数：

$$d\mathcal{H} = TdS + Vdp = TdS = dQ = C_p dT$$

1.2.1 (微) 正则系综

$$U(S, V) \Rightarrow dU = TdS - pdV$$

$$F(T, V) \Rightarrow dF = -SdT - pdV$$

$$H(S, p) \Rightarrow dH = TdS + Vdp$$

$$G(T, p) \Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

1.2.2 巨正则系综

在巨正则系综中由于粒子数的变化，我们需要将化学势纳入我们的考虑当中。首先修改内能的微分关系式：

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

于是就可以推导出其他热力学函数的形式：

$$F(T, V) \Rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$H(S, p) \Rightarrow dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

$$G(T, p) \Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

除此之外我们还引入了新的热力学函数，我们希望用 μ, V, T 作为自然变量因此就定义出了

$$\Phi_G = U - TS - \mu N \Rightarrow d\Phi_G = -SdT - pdV - Nd\mu$$

其实巨势 Φ_G 只是在 (微) 正则系综中的亥姆霍兹自由能的基础上考虑了粒子数变化而定义出来的热力学函数，而正因为如此它在巨正则系综中的地位是和亥姆霍兹自由能在正则系综中的地位相当的。

1.3 联系具体计算的桥梁

1.3.1 偏微分关系

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x^{-1} \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -1 \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\end{aligned}$$

1.3.2 一阶微分关系

这是我们经常使用的关系，特别是针对正则系综，我们考虑自由能：

$$dF = -SdT - pdV$$

我们就可以给出：

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

或者针对顺磁体：

$$dF = -SdT - mdB$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B \quad m = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$$

1.3.3 主动求偏微分关系

举个例子，我们考虑热力学基本微分关系：

$$dU = TdS - pdV$$

我们可以人为地在等式两边在等温条件下对体积 V 求偏微分：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

那么我们就得到了这种不能够直接从麦克斯韦关系或者是一阶微分关系中得到的偏微分关系。我们还会遇到更加复杂的情况比如：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

我们甚至可以在等压情况下对上式求偏微分得到：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

1.3.4 主动“拆”偏微分关系

我们有时候也可以反其道而行之，比如我们手头上碰到这样一个关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{(1-\gamma)T}{V}$$

我们可以大胆地将偏微分拆开！于是得到：

$$\frac{dT}{T} = (1-\gamma)\frac{dV}{V} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

我们可以把它看成“拆”，但是实际上这是有保证的，由于 $(T, S)(p, V)$ 为两对共轭变量，我们可以选择 V 和 S 为自然变量就可以得到：

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV$$

因此在 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ 基础上再直接乘上 dV 就生产出了 dT ，看起来就像我们拆了偏微分关系一样，但是实际上是通过这套运算保证的。

1.3.5 麦克斯韦关系

法一：从热力学基本微分方程出发

$$dT \wedge dS = dp \wedge dV$$

我们可以任意选取自然变量，当然选择共轭变量作为自然变量是不好用的，因此选择的方式有 $2 \times 2 = 4$ 种，自然对应着 4 个麦克斯韦关系。在这里直接给出：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p\end{aligned}$$

需要注意的是如果碰到的是类似于磁化功的这种广义功，我们需要稍微换一种看的方式。比如：

$$dF = -SdT - m dB$$

我们就利用最原始的推导麦克斯韦关系的方式来看它一眼，也就是：

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B, m = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$$

再做一次微分

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B\right]_T = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T\right]_B$$

我们当然认为微分的顺序可以随意交换，那么自然就有：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_B$$

法二：直接记忆法

(p, V) 和 (S, T) 是两对共轭变量，每一对共轭变量一定分别出现在上方或者下方，也就是对角线的位置，偏微分的不变量，或者说约束就是下方的两者进行互换。形象地说：

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{y_1}$$

同时如果 V, T 在方程同一边就加一个负号，这其实是 \wedge 导致的结果。

1.3.6 热容关系

$$C_V := \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p := \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$C_B := \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B$$

我们可以对这个关系进行一个证明，不妨考虑广义力的不同形式导致的内能的微分表达式为：

$$dU = TdS + YdX$$

那我们就可以得到：

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X$$

$$C_X = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X$$

不过对于 C_p 而言是另一种情况，需要另外证明：

$$dQ = dU + pdV \Rightarrow \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$$

C_p 和 C_V 作为重中之重需要牢记。

$$dH = TdS - pdV \Rightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$$

$$\Rightarrow C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

1.3.7 广义极化率

- 等压膨胀率

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

- 绝热膨胀率

$$\beta_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$$

- 等温收缩率

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

- 绝热收缩率

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

1.3.8 热力学熵

我们最开始定义熵是在热机循环的地方，通过一个微分关系定义了熵：

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

这里我们写成 dQ 而不是 dQ 是因为可逆过程中，热量就是一个有好的定义的量。

1.4 三种具体情形

在具体分析之前我们给出一个表格：

	X	x	dW
流体	$-p$	V	$-dpV$
弹性棒	f	L	$f dL$
液膜	γ	A	γdA
电偶极子	\mathbf{E}	\mathbf{p}_E	$-\mathbf{p}_E \cdot d\mathbf{E}$
磁体	\mathbf{B}	\mathbf{m}	$-\mathbf{m} \cdot d\mathbf{B}$

1.4.1 弹性棒

为了研究弹性棒，我们需要再定义几个参量：

1. 应力

$$\sigma = \frac{df}{A}$$

2. 应变

$$\epsilon = \frac{dL}{L}$$

3. 杨氏模量

$$E_T = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial f}{\partial L} \right)_T$$

4. 线性伸长率

$$\alpha_f = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f$$

通过热力学基本微分方程的定义我们就可以进行研究：

$$dU = TdS + fdL$$

1.4.2 气泡，液膜

像弹性棒一样，我们定义表面能

$$dW = \gamma dA$$

其中 γ 被称为表面张力。

考虑一个十分常见的问题：气泡。我们考虑外力导致的附加压强为 p ，那么就有：

$$dW = pdV = 4\pi r^2 p dr = \gamma \times 8\pi r dr \Rightarrow \boxed{p = \frac{2\gamma}{r}}$$

这里框起来的关系是十分关键的一个关系，需要记忆下来。

这里再提一下 *Maxwell* 关系：我们考虑：

$$dU = TdS = \gamma dA \Rightarrow dF = -SdT + \gamma dA$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A$$

1.4.3 磁体

这是最有意思的一个体系，我们考虑顺磁体

$$dU = TdS - mdB$$

根据磁化率的定义我们可以得知：

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B}$$

而

$$dF = -SdT - mdB \Rightarrow m = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$$

因此有：

$$\chi \approx -\frac{\mu_0}{VB} \left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$$

1.5 浅谈广延量的性质

从热统一开始学习，我们就接触到了广延量和强度量的概念，其中广延量是跟系统的物质的量或者说尺寸相关的量，而强度量则是与之无关的量，更像系统的一种内秉属性，而我们通常在研究问题时的前提——热力学极限也正是定义在广延量趋向于无穷大，强度量不变的这样一个极限下的。下面根据热力学中的广延量的特殊性质以及一个数学工具做一些分析。我们知道热力学中的广延量有以下性质：

$$f(T, p; \lambda N_1, \lambda N_2, \dots) = \lambda f(T, p; N_1, N_2, \dots)$$

我们在理论力学中学习过对于一个 m 次齐次函数

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots) = \lambda^m f(x_1, x_2, \dots)$$

满足

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf$$

而热力学函数显然是一次齐次函数，因此满足的性质为：

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = f$$

做一个简单的应用：

$$\begin{cases} U = \sum_i N_i u_i & u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{T, p, \{N_{j \neq i}\}} \\ V = \sum_i N_i v_i & v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T, p, \{N_{j \neq i}\}} \\ S = \sum_i N_i s_i & s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T, p, \{N_{j \neq i}\}} \\ G = \sum_i N_i \mu_i & \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, p, \{N_{j \neq i}\}} \end{cases}$$

后面的小写字母是我们定义的偏摩尔量，对于 G 而言，它的偏摩尔量比较特殊正是化学势。

Chapter 2

统计观点看问题

在具体进入细节部分之前，首先明确一点，我们所讨论的系统都是满足热力学极限的系统。所谓**热力学极限**即广延量达到无穷，强度量保持不变的一种极限情况。而这个概念中所提到的强度量和广延量的定义分别定义如下：

- 强度量：与系统大小无关的量。比如温度，压强
- 广延量：与系统大小成正比的量。比如内能，粒子数

以上给出的定义可能并不准确，但是味道已经达到。

下面再补充一些统计知识：

1. Stirling formula

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n)$$

2. 方差的性质

考虑随机变量 $X, Y = aX + b$ ，那么方差满足如下关系：

$$\sigma_Y^2 = n^2 \sigma_X^2 \implies \sigma_Y = a \sigma_X$$

3. n 个相同的随机变量的和

$$\langle Y \rangle = \langle X_1 \rangle + \langle X_2 \rangle + \dots \langle X_n \rangle = n \langle X \rangle$$

$$\sigma_Y^2 = \langle Y^2 \rangle - \langle Y \rangle^2 = n^2 \langle X^2 \rangle + (n^2 - n) \langle X \rangle^2 - n^2 \langle X \rangle^2 = n^2 (\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2) = n^2 \sigma_X^2$$

$$\sigma_Y = \sqrt{n} \sigma_X$$

因此多次测量求平均值可以得到：

$$\langle \sigma_Y \rangle = \frac{\sigma_X}{\sqrt{n}}$$

4. 二项分布

$$P(1) = p \quad P(0) = 1 - p \implies \langle X \rangle = p \quad \sigma_X^2 = p(1 - p)$$

若考虑同样的 n 个服从二项分布的物理量：

$$Y = X_1 + X_2 + \dots + X_n \implies \langle Y \rangle = n\langle X \rangle \quad \sigma_Y^2 = n\sigma_X^2$$

5. 高斯函数以及高斯积分

高斯函数的图像即我们所熟悉的正态分布函数，通常写为：

$$e^{-\alpha x^2}$$

考虑几个高斯积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy} = \sqrt{\int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} r e^{-\alpha r^2} dr d\theta} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

在得到这个式子后可以对 α 求导得到：

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

2.1 两个基本假设与一个近似

- 等概率假设：我们认为处于平衡态的孤立系统，系统中的每个可能出现的微观态的出现概率相同。
- 各态历经假设：我们假设系统在一段时间后会遍历所有可能出现的微观状态。
- 最概然分布近似：对于一个孤立系统而言，最可能出现的宏观态是对应的微观态数最多的一个宏观态。需要注意的是这一个条件**仅仅对于孤立系统才成立**。

2.2 温度的统计定义

我们考虑两个系统，两者的能量分别为 E_1 和 E_2 ，达到热平衡（呈现出最有可能呈现的宏观态）时将这两个系统合起来看为一个孤立系统，孤立系统的微观态数应该取极大值。由于只有 E_1, E_2 两个参数，且两者相互制约，不如就取 E_1 为变量，可以得到：

$$\begin{aligned} d\Omega &= \left(\frac{\partial \Omega}{\partial E_1} \right) dE_1 = \Omega_2 \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right) dE_1 + \Omega_1 \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_1} \right) dE_1 \\ \Rightarrow d\Omega &= \Omega_2 \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right) dE_1 + \Omega_1 \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right) \left(\frac{dE_2}{dE_1} \right) dE_1 = \Omega_2 \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right) dE_1 - \Omega_1 \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right) dE_1 = 0 \end{aligned}$$

于是我们就得到了：

$$\Omega_2 \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right) = \Omega_1 \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right)$$

也就是说：

$$\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}$$

因此我们可以利用这个式子给出温度的统计定义：

$$\frac{1}{k_B T} := \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E}$$

2.3 系综

2.3.1 引入系综的意义

物理学是一门实验的学科，我们必须要对自然界，对我们研究的系统进行测量，而事实上在考虑到大量的粒子组成的微观系统的时候，我们所谓的宏观小，宏观短的空间和时间尺度实际上是微观大，微观长的。这个不可避免的事实就注定了我们的测量是一种时间平均的测量，而不是真正意义上的“一测一数据”。在我们引入系综的概念之前，在脑海中想象出在系统达到平衡后所有允许的微观状态，并且将这所有的微观状态的“照片”放进“相簿”里。我们每次的测量实际上就是从这个假想的“相簿”中抽取照片，来唤醒我们对过去的回忆——来提取系统“希望告诉我们的信息”。那么很直观的，如果系统的某一宏观态可以允许的微观状态数足够多，我们从“相簿”中抽取照片的时候就有更大的概率抽到它，而这实际上就是概率的体现，而等概率假设的存在又直接保证了**时间平均等于系综平均**。

2.3.2 三大系综

- 微正则系综 (N, V, E) 这是我们为了研究孤立系统而引入的系综，系综里的每一个假想系统都拥有相同的能量，温度和体积。
- 正则系综 (N, V, T) 这是我们最常用的系综，由于我们的世界在比较短的时标内通常是恒温的，也就是同一个大热库相连，因此有确定的温度。注意了，有确定的温度意味着作为系统能量平均值的内能有确定值，但是系统的能量是有涨落的。
- 巨正则系综 (μ, V, T) 这是我们在考虑有粒子数交换的系统时引入的系综，毕竟在化学中我们处理的总是一些导致粒子数变换的化学反应。

2.4 (巨) 配分函数

2.4.1 配分函数

在进行具体的分析之前，首先明确一点，我们讨论配分函数的时候到底讨论的是宏观态还是微观态？我们用来计算概率的是什么态？答案是**微观态**！我们用非常统计的，微观的观点去计算得到的都是微观态，再利用这些计算结果去推算宏观态的结果如何。

我们首先考虑正则系综。想象一个小的系统和一个无穷大的热库相连，系统的参数为 (ϵ, T, N) ，热库的参数为 $(E - \epsilon, T, N)$ 。根据我们对正则系综的定义我们可以知道两者之间只能交换能量，而两者达到平衡的时候一定是系统和热库联合起来的这个孤立系统的微观状态数达到最大值。当然，我们不关系热库怎么变，我们只关心系统怎么变。我们考虑系统出现能量为 ϵ 这个宏观态下某一特殊微观态 E_s 的概率不如说就是考虑热库出现能量为 $E - \epsilon$ 这个宏观态的概率，而这就与热库在这个能量下允许的微观状态数成正比。用数学语言描述就是：

$$P(E_s) \propto \Omega(E - \epsilon)$$

我们要最大化 $\Omega(E - \epsilon)$ 就相当于最大化 $\ln \Omega(E - \epsilon)$ ，其实这么处理的原因是我们如果直接泰勒展开微观状态数，会遇到麻烦，我们不能保证一个无穷大量和一个无穷小量的乘积仍然是无穷小量。那么我们对 $\ln \Omega(E - \epsilon)$

泰勒展开：

$$\ln \Omega(E - \epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{d \ln \Omega(E)}{dE} \epsilon + \dots$$

根据温度的统计定义我们就得到了：

$$\ln \Omega(E - \epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{1}{k_B T} \epsilon + \dots$$

$$\Omega(E - \epsilon) = \Omega(E) e^{-\beta \epsilon}$$

我们可以将 $\Omega(E)$ 看成是一个能量为 E 的孤立系统允许存在的微观状态数，它是只和 T 有关的常数：

$$\frac{d \ln \Omega}{dE} = \frac{1}{k_B T} = \text{const}$$

因此不妨令

$$\ln \Omega(E = 0) = \omega \implies \ln \Omega(E) = \omega + \frac{E}{k_B T} = f(E, T)$$

而这里 E, T 均为常数于是我们就得到：

$$P(\epsilon) \propto e^{-\beta \epsilon}$$

考虑到概率的归一性质我们必然可以得到：

$$\sum_{\epsilon_i} P(\epsilon_i) = 1$$

于是就有了非常自然的关系：

$$P(\epsilon_i) = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}$$

其中 Z 就是正则系综的配分函数：

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

这里再多强调一遍，我们计算的是系统某一微观态的概率，具体宏观态会出现什么结果仍需要分析。当然我们也可以利用一种时髦的方法，即利用熵最大原理，满足一定条件的系统，总是希望达到熵的最大值。于是借用吉布斯熵的表达式：

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

由于是正则系综，我们知道有两个约束条件：

$$\begin{cases} \sum P_i = 1 \\ \langle E \rangle = \sum_i P_i \epsilon_i = U \end{cases}$$

根据拉格朗日乘子法我们就可以定义拉格朗日函数：

$$\mathcal{L} = - \sum_i P_i \ln P_i + \lambda \left[\sum_i P_i - 1 \right] - \beta \left[\sum_i \epsilon_i P_i - U \right]$$

根据极值条件我们对 P_j 求导：

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P_j} = -\ln P_j - 1 + \lambda - \beta \epsilon_j = 0$$

于是我们就得到了：

$$P_j = e^{\lambda-1} e^{-\beta \epsilon_j}$$

这次我们直接利用条件：

$$\sum_i P_i = 1 \Rightarrow e^{\lambda-1} \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} = 1$$

就得到了：

$$e^{\lambda-1} = \frac{1}{\sum e^{-\beta\epsilon_i}} \equiv \frac{1}{Z}$$

2.4.2 巨配分函数

下面我们考虑巨正则系综，同样利用两种方式进行巨配分函数的推导。第一种是分析的方法，我们考虑一个系统和一个巨大的粒子库以及一个巨大的热库相连，我们不妨就把这两个库同一，并且称为环境，于是系统的参数就可以描述为 (ϵ, N) ，而环境的参数相应的就为 $(E - \epsilon, \mathcal{N} - N)$ 。我们想要求系统处于 (ϵ, N) 这个宏观态的概率就等价于求环境处于 $(E - \epsilon, \mathcal{N} - N)$ 这个宏观态的概率，而环境处于相应宏观态的概率又与这个宏观态所能映射到的微观态的数目成正比。我们继续故技重施，考虑环境的微观态数目 $\Omega(E - \epsilon, \mathcal{N} - N)$ ，同样进行泰勒展开，当然，由于相同的原因我们不直接展开这个式子，而是对它的对数式进行泰勒展开：

$$\ln \Omega(E - \epsilon, \mathcal{N} - N) \approx \ln \Omega(E, \mathcal{N}) - \frac{\partial \Omega(E, \mathcal{N})}{\partial E} \epsilon - \frac{\partial \Omega(E, \mathcal{N})}{\partial N} N$$

其中第一项微分项同之前是一样的，而第二项未知，不过我们可以先令之为 α ，因此得到了：

$$P(N, \epsilon) \propto e^{-\beta\epsilon - \alpha N}$$

于是就可以得出巨配分函数：

$$Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i - \alpha N_i}$$

但是我们仍然不知道 α 的物理意义是什么。我们在这里可以先给出来，我们考虑重要的一个想法，那就是连接热力学与统计力学的桥梁——**热力学熵与统计熵等价**。我们首先写出两者的微分表达式：

$$S_{\text{热}} = \frac{U}{T} - \frac{\Phi_G}{T} - \frac{\mu}{T} N$$

$$S_{\text{统}} = k_B \sum P_i \ln P_i = k_B \beta U + k_B \alpha \langle N \rangle + k_B \ln Z$$

于是我们就得到了：

$$Z = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i + \mu N_i)}$$

同样我们继续采用拉格朗日乘子法来给出这个结果：

$$\mathcal{L} = - \sum_i P_i \ln P_i + \lambda \left[\sum_i P_i - 1 \right] - \beta \left[\sum_i \epsilon_i P_i - U \right] + \alpha \left[\sum_i N_i P_i - N \right]$$

求导一样可以得到：

$$P_j = e^{\lambda-1} e^{-\beta\epsilon_j + \alpha N_j}$$

利用我们刚才已经得到的桥梁就可以再次得出巨配分函数的表达式，不再给出。在最后补充一些巨势的性质，这是十分重要的内容。考虑化学反应中 $dT = dp = 0$ ，因此有：

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = G_0(T, p) = \text{const}$$

$$d\Phi_G = -SdT - pdV - Nd\mu = -pdV \Rightarrow \Phi_G = -pV$$

虽然我们的推导是基于一定的条件的，但是事实上这个关系是**普适成立**的：

$$\Phi_G = -k_B T \ln Z = -pV$$

$$\underbrace{\Rightarrow \frac{pV}{T} = k_B \ln Z}_{\text{状态方程}}$$

2.4.3 组合配分函数

我们考虑有两个子系统完全独立那么总的系统的能量：

$$E_{ij} = E_i^{(a)} + E_j^{(b)}$$

于是就有：

$$Z = \sum_{ij} e^{-\beta(E_i^{(a)} + E_j^{(b)})} = \sum_i e^{-\beta E_i^{(a)}} \cdot \sum_j e^{-\beta E_j^{(b)}} \equiv Z_a Z_b$$

在这里给出几个例子。

第一个例子是 N 个独立的谐振子 (可分辨)：

$$Z_N = (Z_{SHO})^N$$

在这里回忆一下单个独立谐振子的配分函数：

$$Z_{SHO} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

因此

$$Z_N = \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^N$$

第二个例子是考虑振动和转动能级的双原子分子：

$$Z = Z_{vib} Z_{rot}$$

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)}$$

2.5 利用配分函数得出热力学系统的一切

为什么说有了配分函数就相当于知道了系统的一切性质呢？这其实先要从马修定理说起，马修定理告诉我们每一个热力学系统都可以由一个特性函数来完全描述，像微正则系综 (孤立系统) 就是熵，正则系综就是亥姆霍兹自由能而巨正则系综就是巨势。下面以内能为例做一个展示。我们考虑选取 T, V 为独立变量，考虑 $U = U(S, V)$ ：

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T(S, V) \Rightarrow S = S(T, V)$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p(S, V) = p(S(T, V), V) = p(T, V)$$

$$U = U(S, V) = U(S(T, V), V) = U(T, V)$$

而这些热力学函数恰恰又可以通过配分函数来计算得到，因此我们说有了配分函数我们就知道了系统的一切性质，首先从内能这个我们最先打交道老朋友说起，内能和配分函数有两个常见的关系：

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

而亥姆霍兹自由能也有很漂亮的形式：

$$F = -k_B T \ln Z$$

就像之前说到的一样，巨势的地位和亥姆霍兹自由能的地位是相当的，它的形式也和 F 十分相似：

$$\Phi_G = -k_B T \ln Z$$

一旦我们有了内能和自由能的表达式，原则上我们就可以通过推导计算出其他的热力学函数了，我们仍然考虑正则系综，以熵为例：

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

那么只要对自由能的表达式进行求导运算就可以计算出熵的表达式，或者我们也可以利用

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

直接用配分函数和概率去硬算表达式，但是这个就很麻烦了。

2.6 能态密度——从求和到积分

我们已经知道了拿到了一个配分函数我们就有了我们所要研究的系统的全部密码，于是我们满心欢喜地想要处理一个经典统计的问题，有一个物体它的能量为

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

好，我们开始算配分函数

$$Z = \sum_i e^{p_i^2/2m}$$

我们一下子傻眼了，这怎么可能求和的出来呢？因为动量的取值是从 $-\infty \rightarrow +\infty$ 可以连续取值的，这么做自然是自讨苦吃。因此我们需要转换思路，微积分的工作就是将“离散”的求和转化为积分进行运算，那我们自然可以秉持同样的思路将这里的无穷求和转化为积分，但是为了简化积分，我们就需要引入 K 空间的概念，注意了 K 空间和 Γ 空间是两个不同的空间，我们首先考虑一个一维情况，并且采用箱归一化条件，就可以得到每个允许的 $|k\rangle$ 占据 $\frac{2\pi}{L}$ 的体积。推广到我们最常用的 3 维情况就是 $V = (\frac{2\pi}{L})^3$ ，下面我们考虑这样的问题：

$$\sum_k f(k) = \frac{1}{\Delta k} \int dk f(k)$$

在三维情况下就有：

$$\sum_k f(k) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k f(k)$$

但是仅仅是这样，我们去硬算积分还是吃力不讨好，为什么这么说呢？因为这毕竟是一个三重积分，我们要做的是：

$$\int_0^k k^2 dk \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi f(k)$$

这太麻烦了，如果能够转化为一个一重积分那就对计算大大简化，这也是我们引入能态密度的原因。由于 ϵ 有个非常好的性质就是与 $|\vec{k}|$ 有关而与方向无关，而配分函数是个只与 ϵ 有关的常数，因此我们有可能将对 k 的积分直接转化为对 ϵ 的积分。

$$\sum_k f(\epsilon_k) = \int d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon)$$

这里的 $g(\epsilon)$ 非常类似于微积分中的雅可比行列式，是我们进行换元必须要承受的代价，我们就称其为能态密度。下面给出两种求能态密度的方式：

方式一：

$$N = \sum_k 1 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int dk^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^k k^2 dk \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \times 4\pi \int k^2 dk$$

同时注意到

$$N = \int d\epsilon g(\epsilon) \quad \epsilon = \frac{k^2}{2m}$$

两者结合就可以得到：

$$g(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}$$

但是这样的推导实在是不够美，让人喜欢不起来，因此我选择记忆和固体物理中的推导相同的推导方式。

方式二：

去计算等能面附近的能态数

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{V}{(2\pi)^3} \times 4\pi k^2 dk$$

再利用 $d\epsilon$ 和 dk 之间的关系就可以得到 $g(\epsilon)$ 。但是要注意了我们这里采用的是周期性边界条件，因此得到的状态密度是 $\frac{V}{(2\pi)^3}$ 但是如果采取驻波边界条件的话，状态密度就是 $\frac{V}{\pi^3}$ ，不过积分的体积则是八分之一球而不再是整个的球，不过这两者本质上是等价的计算结果也是相同的。还需要注意的一点是课本上给出的是 $g(k)$ 而不是 $g(\epsilon)$ ，我们千万不能认为 $g(\epsilon) = g(\frac{\hbar^2 k^2}{2m})$ ，这两者不相等的原因在于前者的含义是能量为 ϵ 附近单位能量间隔内的能态数，而后者的定义是波矢为 k 附近单位波矢间隔内的能态数，能量间隔显然和波矢间隔是不同的，相同的是：

$$g(\epsilon)d\epsilon = g(k)dk$$

2.7 能量均分定理

下面讨论一下十分重要的能量均分定理。首先考虑一个简单的例子：1 个 1 维自由运动的粒子与热库接触求其能量平均值。我们这次在相空间中考虑问题：

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} = \frac{1}{h} \int e^{-\beta\epsilon} dp dq = \frac{1}{h} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp dq$$

$$\langle \epsilon \rangle = \sum_i \epsilon_i P_i = \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}}{Z} = \frac{\frac{1}{h} \int \epsilon e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp dq}{\frac{1}{h} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp dq}$$

$$\Rightarrow \langle \epsilon \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha p^2 e^{-\beta \alpha p^2} dp}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \alpha p^2} dp}$$

利用高斯积分公式我们就可以得到一个重要的结果：

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

下面我们再考虑一个 3 维的自由运动的粒子的情形：

$$\langle \epsilon_x \rangle = \frac{\frac{1}{h^3} \int \epsilon_x e^{-\beta \epsilon} d^3 p d^3 q}{\frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \epsilon} d^3 p d^3 q} = \frac{\int \epsilon_x e^{-\beta \epsilon_x} dp_x \int \dots \int \dots}{\int e^{-\beta \epsilon_x} dp_x \int \dots \int \dots} = \frac{\int \epsilon_x e^{-\beta \epsilon_x} dp_x}{\int e^{-\beta \epsilon_x} dp_x} = \frac{1}{2} k_B T = \langle \epsilon_y \rangle = \langle \epsilon_z \rangle$$

那么很自然地推广到 N 个粒子的三维情况就是

$$\epsilon_{i\mu} = \frac{1}{2} k_B T \quad i = 0, 1, \dots, N; \mu = x, y, z$$

最后再提一下能量均分定理成立的前提条件：

- 能量可以写为平方之和 这个前提条件通常都是成立的。我们考虑粒子处于一个势场中的平衡位置，我们总可以对势能函数进行泰勒展开：

$$V(x) = V(x_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{x_0} (x - x_0)^2 + \dots \approx V(x_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{x_0} (x - x_0)^2$$

也就是说所有的势阱底部都可以近似看成一个二次函数，当然这里我们不考虑那些确实存在的例外，课本上的边角处有对这个问题的注释。

- 温度不可以太高也不可以太低如果温度太低，系统的量子特性会十分显著，这个时候定理不再成立，齐次温度也不能太高，如果温度太高，简谐近似会被破坏，因为这个时候之前被我们忽略掉的高阶项很有可能起很重要的作用。

2.8 相对论气体与实际气体

2.8.1 相对论性气体

相对论性的色散关系：

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$$

对于非相对论极限下的气体满足：

$$p \ll mc \implies E = \frac{p^2}{2m} + mc^2$$

对于极端相对论极限则有：

$$m = 0 \implies E = pc$$

考虑自由光子气的单粒子配分函数：

$$Z_1 = \sum_k e^{-\beta E_k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{-\beta \epsilon_k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk 4\pi k^2 e^{-\beta E_k} = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3$$

我们可以引入相对论气体的热德布罗意波长：

$$\Lambda_{th} = \frac{hc}{k_B T} \pi^{\frac{2}{3}}$$

于是配分函数就有了我们熟悉的形式：

$$Z_1 = \frac{V}{\Lambda_{th}^3} \Rightarrow Z_N = \frac{(Z_1)^N}{N!}$$

简单的计算后可以得到：

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = 3Nk_B T \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{N}{V} k_B T = nk_B T$$

$$\boxed{p = \frac{u}{3}}$$

2.8.2 实际气体

之前所有考虑的都是理想气体，但是实际上我们现实中碰到的一定是实际气体，我们需要抛弃几个理想气体的假设，复杂一下情况。现在我们需要考虑相互作用，来处理气体的相变等问题。直接给出真实气体的范德瓦尔斯方程：

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - nb) = Nk_B T$$

这个公式对理想气体状态方程做了两个修正，一个是考虑气体分子有体积，一个是考虑到分子间作用力对压强的修正。首先考虑体积，压强减小可以缩小体积，但是不能无穷缩小，顶多缩小到 $V - Nb$ ，其次考虑分子势能对压强的修正：

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

考虑到势能存在于任意两个分子之间，我们可以简单地认为：

$$U \propto \frac{N}{V} \times N$$

分子数密度来表征一个分子周围成键的分子数再乘上总的分子数。我们可以写为：

$$\text{总势能} = -\alpha \frac{N^2}{V} \Rightarrow p_p = -\alpha \frac{N^2}{V^2}$$

于是就得到了修正后的气体状态方程：

$$p = \frac{Nk_B T}{V - bN} - \alpha \frac{N^2}{V^2} \Leftarrow \text{由于考虑了相互作用可以用来描述相变}$$

这里有一些复杂而且具体的计算并不困难，不再展开，其中的一些细节可以查阅课本。

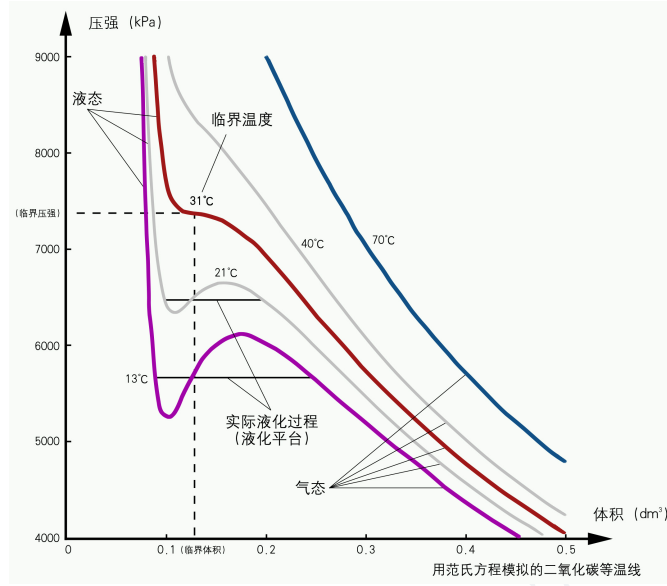


图 2.1: $p-V$ 曲线

下面介绍一下重要的位力展开和集团展开。从范德瓦尔斯方程来引出：

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (V = V_m)$$

$$p = \frac{RT}{V} \left[\frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \right] - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \frac{pV}{RT} = \left[1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots \right] - \frac{a}{V^2} \frac{V}{RT} = 1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{b^2}{V^2} + \dots$$

简单说就是按照 $\frac{1}{V}$ 的级数展开

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

引入玻意耳温度的概念。玻意耳温度就是理想气体近似成立的温度，我们只需要令 $B(T_B) = 0$ 即可求出。下面考虑一些实际气体的统计理论。关键仍然是求出配分函数

$$Z = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dq_i^{3N} dp_i^{3N} e^{-\beta \left[U_k(\{p_i\}) + U_p(\{q_i\}) \right]} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int dp_i^{3N} e^{-\beta U_k(\{p_i\})} \times \frac{1}{V^N} \int dq_i^{3N} e^{-\beta U_p(\{q_i\})}$$

$$Z = Z_K \times Q_P$$

这里的 $Z_K = Z_{id}$

$$Q_P = \frac{1}{V^N} \int dq_i^{3N} e^{-\beta U_p(\{q_i\})} = \frac{1}{V^N} \int dq_i^{3N} e^{-\beta \sum_{i < j} \mathcal{V}(q_i, q_j)}$$

这里明确比较一下两种求和方法：

$$U_P = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathcal{V}(q_i, q_j) = \sum_{i < j} \mathcal{V}(q_i, q_j)$$

为了方便，定义：

$$f_{ij} := e^{-\beta \mathcal{V}(q_i, q_j)} - 1 \Rightarrow Q_P = \frac{1}{V^N} \int dq_i^{3N} e^{-\beta \sum_{i < j} \mathcal{V}_{ij}} = \frac{1}{V^N} \int dq_i^{3N} \prod_{i < j} (1 + f_{ij})$$

下面我们开始展开：

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots$$

取高温、低密近似，仅保留到一阶展开项：

$$Q_p = \frac{1}{V^N} \int dq_i^{3N} (1 + \sum_{i < j} f_{ij}) = 1 + \frac{1}{V^N} \int dq_i^{3N} \sum_{i < j} f_{ij}$$

$$Q_p = 1 + \frac{1}{V^N} \underbrace{\left[\int f_{ij} dq_1^3 dq_2^3 dq_i^{3(N-2)} \right]}_{\text{每对积分结果相同}} = 1 + \frac{1}{V^2} \frac{N(N-1)}{2} \int f_{12} dq_1^3 dq_2^3$$

$$Q_p = 1 + \frac{1}{V^2} \frac{N(N-1)}{2} \int f_{12} d^3(q_1 - q_2) d^3 q_2 = 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int \left[e^{-\frac{V(r)}{k_B T}} - 1 \right] d^3 r$$

2.8.3 相变

潜热：相变过程中的吸热现象。

$$\mathcal{L} \equiv \Delta Q = T_c(S_2 - S_1) \Leftarrow dQ = T_c dS$$

两相平衡时要求：

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$

$$\mu_1(p + dp, T + dT) = \mu_2(p + dp, T + dT)$$

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{T(s_2 - s_1)}{T(v_2 - v_1)} = \frac{\ell}{T(v_2 - v_1)} = \frac{\mathcal{L}}{T(V_2 - V_1)}$$

吉布斯相律：

$$\mathcal{F} = 2 + C - P$$

Ising Model 所谓伊辛模型即自旋格子 + 最近邻相互作用

$$\mathcal{H} = -\mu_B B \sum_i \sigma_i - J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

若 $J > 0$, 那么倾向于 \uparrow, \uparrow 这种铁磁情况。反之倾向于 \downarrow, \uparrow 这种反铁磁情况。下面我们只考虑一维的伊辛模型，因为严格可解。

$$Z = \sum_{\text{所有微观态}} e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta \{ J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j + h \sum_i \sigma_i \}}$$

$$J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j = J \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}$$

$$\sum_i h \sigma_i = \underbrace{\sum_i \frac{h}{2} \sigma_i + \sum_i \frac{h}{2} \sigma_i}_{\text{将能量人为拆分给左键和右键, 遍历全键因此正确}} = \sum_i \frac{h}{2} \sigma_i + \sum_i \frac{h}{2} \sigma_{i+1} = \frac{h}{2} \sum_i (\sigma_i + \sigma_{i+1})$$

将能量人为拆分给左键和右键，遍历全键因此正确

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_i e^{\beta J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{\beta h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1})}$$

每一个键都对应一个因子，同时一旦自旋取向指定，值就给定了。我们可以用一个 2×2 的矩阵来描述：

$$P_{\sigma_i \sigma_{i+1}} \equiv e^{\beta J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{\beta h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1})}$$

$$P_{+1+1} = e^{\beta(J+h)} \quad P_{+1-1} = e^{-\beta J} \quad P_{-1+1} = e^{-\beta J} \quad P_{-1-1} = e^{\beta(J-h)}$$

在热力学极限下采用周期性边界条件：

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} P_{12} P_{23} \dots P_{N1}$$

采用老师的时髦记法：

$$P_{ij} \equiv \langle i | P | j \rangle \implies Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \langle \sigma_1 | P^N | \sigma_1 \rangle = \text{Tr}(P^N)$$

要求出 P^N 的迹，对之对角化即可。直接给出本征值：

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \cosh(\beta h) \pm e^{\beta J} \sqrt{\cosh^2(\beta h) - 1 + e^{-4\beta J}}$$

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right) \approx \lambda_+^N$$

在有限尺寸下书中给了一个例子，看似发生相变但是我们一定要注意，这不是量子相变，量子相变要求在热力学极限下！同时还有一个重要的结论直接记忆：**1D Ising model 在有限温时没有铁磁相变**。除此之外还有一部分自治方程的内容见具体笔记和课本。

Chapter 3

量子统计与信息论

事实上这是十分十分重要的一部分内容。我们主要首先学习一下密度矩阵理论之后具体进入一些特定的情况进行学习。

3.1 量子统计初步

下面首先给出一些概念。

- 纯态 (微观态): 从统计角度将系统一个确定的多体波函数称为纯态。
- 混态 (宏观态): 给定宏观条件下, 系统允许的纯态 ($|\psi_i\rangle$) 非常多, 随着时间的演化, 系统在不同的 $|\psi_i\rangle$ 中演化。因此我们需要利用系综概念, 用 P_i 以及统计平均来表示宏观量的测量量。

稍微解释一下, 所谓的纯态就是十分“纯净”的一个微观态不妨理解为系统的“本征态”, 但是所谓的混态就是系统不是确定的处于某一个纯态的, 而是一种量子力学和统计力学的混合状态。直观一点给个例子:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{2}|\psi_1\rangle + \frac{1}{2}|\psi_2\rangle$$

其中 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ 分别是两个纯态, 系统各有二分之一的概率处于这两个纯态上, 这里的概率就是经典的概率。而这里的纯态 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ 也不要理解为单纯的一个简单态, 它事实上也可以是本征态的叠加, 例如可以有以下情况:

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{2}|\phi_1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\phi_2\rangle$$
$$|\psi_2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}(|\phi_2\rangle + |\phi_3\rangle)$$

因此这里就存在这两种不确定: 量子力学本身的不确定和经典的概率的不确定! 因此我们给出量子统计的核心公式:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i P_i \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle$$

这个公式的意思是非常直白的, 内积体现了量子力学平均, 求和体现了统计系综平均。下面引入密度矩阵, 密度算符。我们考虑纯态时某一算符 \hat{O} 期望值:

$$\langle \hat{O} \rangle \equiv \langle \phi | \hat{O} | \phi \rangle$$

具体研究某一个问题的時候，我們一定是選取了某一個表象的，那麼一定可以用該表象的一組正交歸一完備基展開，在量子力學中我們經常用的一個代換：

$$\sum_m |m\rangle \langle m| = \hat{1}$$

將它插入期望值計算公式：

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_m \langle \phi | \hat{O} | m \rangle \langle m | \phi \rangle = \sum_m \langle m | \phi \rangle \langle \phi | \hat{O} | m \rangle$$

我們定義

$$\hat{\rho} := |\phi\rangle \langle \phi|$$

那麼上式就可以轉化為

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_m \langle m | \hat{\rho} \hat{O} | m \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{O})$$

如果我們選定了一某一組具體的基矢之後密度算符就轉化為了密度矩陣：

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_m \langle m | \hat{\rho} \hat{O} | m \rangle = \sum_m \sum_n \langle m | \hat{\rho} | n \rangle \langle n | \hat{O} | m \rangle = \sum_{mn} \rho_{mn} \mathcal{O}_{nm}$$

如果我們考慮混態，那情況會稍微複雜一些直接給出結論：

$$\hat{\rho} := \sum_{\lambda} P_{\lambda} |\phi_{\lambda}\rangle \langle \phi_{\lambda}|$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_m \langle m | \hat{\rho} \hat{O} | m \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{O})$$

下面討論一下密度矩陣的性質：

- $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \langle m | \hat{\rho} | m \rangle = \sum_{\lambda, m} P_{\lambda} \langle m | \phi \rangle \langle \phi | m \rangle = \sum_{\lambda, m} P_{\lambda} (C_m^{\lambda})^2 = 1$$

這裡用混態給出最普遍的解釋， λ 是構成混態的純態的指標，求和遍及所有構成混態的純態以及所有基矢。

- $\hat{\rho}$ 是厄米矩陣

$$\langle m | \hat{\rho} | n \rangle = \langle n | \hat{\rho} | m \rangle^*$$

- $\text{Tr}(\hat{\rho}^2)$

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = \begin{cases} 1 & (\text{pure states}) \\ < 1 & (\text{mixed states}) \end{cases}$$

下面用一個例子來體會一下純態和混態的區別（例子的數學不是很嚴謹，但是足夠說明問題）。首先考慮一個粒子存在兩個本征態，有一個純態為：

$$|\psi\rangle = a_1 |k_1\rangle + a_2 |k_2\rangle$$

一個混態為：

$$|\psi\rangle = P_1 |k_1\rangle + P_2 |k_2\rangle$$

Ensemble 1

$$\begin{array}{cccc} a_1|k_1\rangle + a_2|k_2\rangle & a_1|k_1\rangle + a_2|k_2\rangle & a_1|k_1\rangle + a_2|k_2\rangle & a_1|k_1\rangle + a_2|k_2\rangle \\ a_1|k_1\rangle + a_2|k_2\rangle & a_1|k_1\rangle + a_2|k_2\rangle & a_1|k_1\rangle + a_2|k_2\rangle & a_1|k_1\rangle + a_2|k_2\rangle \end{array}$$

Pure States versus Mixed states

Ensemble 2

$$\begin{array}{cccccc} P_1|k_1\rangle & P_2|k_2\rangle & P_1|k_1\rangle & P_2|k_2\rangle & P_1|k_1\rangle & P_2|k_2\rangle \\ P_1|k_1\rangle & P_2|k_2\rangle & P_1|k_1\rangle & P_2|k_2\rangle & P_1|k_1\rangle & P_2|k_2\rangle \end{array}$$

这里看起来形式相同，但是实际上不同，纯态中的系数表示的是量子力学的概率而混态中的概率表示的是统计意义上的概率，我们也可以这么理解：考虑纯态系综，里面每一个系统都是乖乖的纯态，可是再去看混态系综里，我们并不确定到底会取出什么样的一个系统来，只知道能以 P_1 概率取出 $|k_1\rangle$ ，以 P_2 概率取出 $|k_2\rangle$ 。

对于纯态而言：

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= (a_1|k_1\rangle + a_2|k_2\rangle)(a_1^*\langle k_1| + a_2^*\langle k_2|) \\ \langle k_1|\hat{\rho}|k_1\rangle &= a_1^2 & \langle k_1|\hat{\rho}|k_2\rangle &= a_1a_2^* \\ \langle k_2|\hat{\rho}|k_1\rangle &= a_1^*a_2 & \langle k_2|\hat{\rho}|k_2\rangle &= a_2^2 \end{aligned}$$

可以看见纯态密度矩阵的对角项并不为 0，但迹为 1，我们可不可以将这个矩阵对角化呢？显然是可以的，那样处理可以得到只有对角线有 1 个 1 的密度矩阵，其他元素均为 0。而对于混态而言密度矩阵本身就不是这个形式：

$$\hat{\rho} = P_1|k_1\rangle\langle k_1| + P_2|k_2\rangle\langle k_2|$$

可见

$$\begin{aligned} \langle k_1|\hat{\rho}|k_1\rangle &= P_1^2 & \langle k_1|\hat{\rho}|k_2\rangle &= 0 \\ \langle k_2|\hat{\rho}|k_1\rangle &= 0 & \langle k_2|\hat{\rho}|k_2\rangle &= P_2^2 \end{aligned}$$

虽然非对角元不是 0，但是迹明显小于 1。我们也可能见到非对角元不为 0 的混态密度矩阵，但是非对角元是否为 0 并不是判断密度矩阵是混态还是纯态的标准，主要关注迹是为 1 还是小于 1，因为在么正变换下迹是不会改变的。

下面我们考虑**密度算符随时间的演化**：量子刘维尔方程。

$$i\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

下面给出证明，首先考虑薛定谔方程：

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}|\phi(t)\rangle = \hat{H}|\phi(t)\rangle$$

$$-i\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}\langle\phi(t)| = \langle\phi(t)|\hat{H}$$

于是有：

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = i\frac{\partial}{\partial t}\left[\sum_i P_i |\phi_i(t)\rangle\langle\phi_i(t)|\right] = \sum_i i\frac{\partial}{\partial t}\left[P_i |\phi_i(t)\rangle\frac{\partial\langle\phi_i(t)|}{\partial t} + P_i \langle\phi_i(t)|\frac{\partial|\phi_i(t)\rangle}{\partial t}\right]$$

代入薛定谔方程就有：

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \sum_i \left[\hat{H} |\phi_i(t)\rangle P_i \langle\phi_i(t)| - |\phi_i(t)\rangle P_i \langle\phi_i(t)| \hat{H} \right] = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

对于平衡态而言：

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = 0 \implies [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$$

也就是说系统能量守恒，这和经典力学中的描述是十分类似的。而这个对易关系在量子力学中又意味着两个算符有共同的本征函数，密度算符可以在能量表象下对角化。下面给出冯诺伊曼熵：

$$S = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \sum_m \langle m | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | m \rangle = -k_B \sum_m \langle m | m \rangle P_m \ln P_m = -k_B \sum_m P_m \ln P_m$$

回到了我们熟悉的吉布斯熵的表达式。最后简单提一下正则系综中的密度算符：

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \implies \hat{\rho} = \sum_i P_i |i\rangle\langle i| = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} |i\rangle\langle i| = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \underbrace{\sum_i |i\rangle\langle i|}_1 = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z}$$

3.2 经典极限

下面我们讨论一些不那么量子的统计。定义热德布罗意波长：

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

这个值可以衡量物质波波包的长度，如果波包的尺寸远远小于气体分子之间的距离，那么我们完全没有必要采用量子的统计，可以用经典的眼光去看待气体分子。上述条件有以下几个等价的描述：

$$\begin{cases} \lambda_{th} \ll d \\ \lambda_{th}^3 \ll \frac{N}{V} \\ n\lambda_{th}^3 \ll 1 \end{cases}$$

这三个描述的本质都是体现的第一点：波包的大小和分子间距的量级比较，用第一条来记忆最为方便和直观。除此之外，从热德布罗意波长的公式出发，我们可以给出量子气体所要满足的条件：**低温，高密**，经典气体则需要满足**高温，低密**。

这里还有一个非常重要的知识点，我们可以用热德布罗意波长表示**单原子理想气体**配分函数

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda_{th}^3} \implies \text{单位体积为波包数 (不恰当)}$$

上面的解释是一个不恰当的理解，但是容易记忆。下面我们讨论经典极限下的组合配分函数，通过一个简单的例子我们猜出组合配分函数应该修正为：

$$Z_N = \frac{1}{N!} (Z_1)^N$$

但是这个结论是有条件的！**所有粒子处于不同的微观态，同时满足 $\lambda_{th} \ll d$** ，也就是要求波包之间的距离足够大。下面还有一个问题，我们之前在考虑能量均分定理的时候完全没有考虑到这个量子修正系数，为什么没有得到错误的结论呢？仔细一想可以发现，我们计算的能量平均值在分子和分母中同时会出现这个因子，无形中就被消掉了，因此即使我们忽略了这一个系数也不会得到错误结果。

下面，我们在这个新的框架下去思考一些热力学量。

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right]^N$$

$$\ln Z_N = N \ln V + \frac{3}{2} N \ln T - \ln N! + N \ln(2\pi m k_B) - 3N \ln h \equiv N \ln V + \frac{3}{2} \ln T + C$$

首先考虑一下内能：

$$U = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

下面考虑即为重要的熵：

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{3}{2} N k_B + k_B \ln Z_N$$

利用斯特林公式有：

$$\ln Z_N = N \ln Z_1 - N \ln N + N \ln e$$

$$S = \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \frac{eV}{N \lambda_{th}^3} = N k_B \ln \left[\frac{e^{\frac{5}{2}} V}{N \lambda_{th}^3} \right] = N k_B \left[\frac{5}{2} - \ln(n \lambda_{th}^3) \right]$$

我们可以利用这个公式讨论一下吉布斯佯谬。首先考虑焦耳膨胀：

$$\Delta S = -N k_B \ln \left(\frac{n}{2} \lambda_{th}^3 \right) + N k_B \ln(n \lambda_{th}^3) = N k_B \ln 2$$

两种不同气体膨胀的话直接乘 2 即可，但是如果是同种气体由于前后无法分辨，不存在熵变。硬算也是一样：

$$S_1 = 2 \times N k_B \left[\frac{5}{2} - \ln(n \lambda_{th}^3) \right]$$

$$S_2 = 2 N k_B \left[\frac{5}{2} - \ln(n \lambda_{th}^3) \right]$$

$$\Delta S = 0$$

3.3 光子气 (电磁辐射)

定义：封闭的腔体中，腔壁不断吸收和放出电磁辐射，平衡后，光子气和腔体有同样的温度，平衡后的辐射就被称为黑体辐射。

$$\text{能量密度 } u = \frac{U}{V} = \frac{N \langle \hbar \omega \rangle}{V} = n \langle \hbar \omega \rangle$$

$$\text{谱能量密度 } u = \int_0^\infty u_\lambda d\lambda = \int_0^\infty u_\nu d\nu$$

基尔霍夫定律： u_λ 和腔体的材料无关，仅仅和光子的波长和温度有关。我们可以用反证法来证明这个定律，假设谱能量密度是和腔体材料相关的一个量，那我们可以选取两个材料不同但是温度相同的腔体连接起来，按照假设，由于两者材料不同必然导致

$$\exists \lambda_i \text{ s.t. } u_{\lambda_i}^{(1)} \neq u_{\lambda_i}^{(2)}$$

一旦有某一种频率的光子在两边的浓度不等，那么必然导致扩散，而这就会导致两边温度的变化。总的结果就是温度从相等自发变成了不相等，这是违反热力学第二定律的现象，因此不可能发生，假设错误。

斯特藩-玻尔兹曼定律

$$u = AT^4$$

我们可以从热力学证明出这个关系，但是热力学无法给出 A 的具体数值。

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T - p$$

$$\frac{uV}{\partial V} = u = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T - p$$

利用光子气满足的：

$$p = \frac{u}{3} \Rightarrow 4u = T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_T$$

移项积分就可以得到：

$$u = AT^4$$

光子通量：单位时间内撞击到容器壁上的光子数。首先直观考虑与墙壁相碰的光子的夹角一定是在 $[0, \frac{\pi}{2}]$ 范围内于是有：

$$dS = 2\pi r \sin \theta r d\theta \Rightarrow d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$$

所以相撞夹角在 $\theta - \theta + d\theta$ ，速度为 $v - v + dv$ 范围内的粒子数为：

$$nf(v)dv \times \frac{1}{2}\pi \sin \theta d\theta$$

于是：

$$\Phi = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^\infty \frac{1}{2}\pi \sin \theta nv f(v) dv d\theta = \frac{1}{4}n\bar{v} = \frac{1}{4}nc$$

入射功率

$$F = \langle \hbar\omega \rangle \Phi = \frac{1}{4}nc \langle \hbar\omega \rangle = \frac{1}{4}uc = \frac{1}{4}AcT^4 \equiv \sigma T^4$$

辐射压强

$$p = \frac{u}{3} = \frac{AT^4}{3}$$

谱吸收率和谱辐射率

$$\alpha_\lambda := \frac{\text{吸收功率}}{\text{入射功率}} \Rightarrow \text{吸收功率} = \frac{1}{4}u_\lambda \alpha_\lambda c d\lambda$$

定义辐射功率 $e_\lambda d\lambda$ ，当达到平衡时：

$$e_\lambda d\lambda = \frac{1}{4}u_\lambda \alpha_\lambda c d\lambda \Rightarrow \frac{e_\lambda}{a_\lambda} = \frac{cu_\lambda}{4}$$

可见吸收功率和辐射功率的比值也仅仅和温度以及光子波长有关，因此说在同一波长下，好的辐射体也是好的吸收体。于是有一个小问题：有一个黑杯子，一个白杯子哪一个的保温效果好呢？答案是不知道。因为黑杯

子虽然吸收能力很差，相应的辐射能力也很差，但是这是对可见光而言的，但是对于一杯水的温度辐射出来的是红外波段的光子。如果我们真正想要判断哪个杯子的保温效果更好，我们应该去看一看红外波段下两个杯子的颜色（当然这只是开玩笑）。

下面简单地讨论一下光子统计。我们知道光子其实就是将电子振荡量子化后的结果，我们考虑被束缚在三维盒子中的电磁波，利用周期性边界条件：

$$\Delta k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

因此等能面上的电磁波模数为：

$$g(k)dk = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \times 2 \Leftarrow \text{代表 2 个偏振方向}$$

$$g(k)dk = \frac{V k^2}{\pi^2} dk = \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$$

再考虑一个谐振子的配分函数为：

$$Z_1 = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

因此单个简振模的平均能量为：

$$u_\omega = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right)$$

而总的能量就是将所有的简振模都积分起来：

$$U = \int_0^\infty g(\omega) u_\omega d\omega = \int_0^\infty \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) d\omega$$

$\frac{1}{2}$ 这个数代表的是零点能，我们把它丢掉不考虑，因此：

$$U = \int_0^\infty \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} \hbar\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega = \frac{V \pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4$$

$$\Rightarrow u = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4$$

这正是斯特藩-玻尔兹曼定律，黑体辐射的能量密度正比于 T^4 。

3.4 声子气

这一部分主要参考固体物理。

3.5 量子统计

微观粒子的不可分辨性决定了微观粒子多体波函数的交换简并性。引入交换算符 \hat{P}

$$\hat{P}\phi(x_1, x_2) = \phi(x_2, x_1)$$

很容易可以证明交换算符和哈密顿算符对易，因此哈密顿算符的本征态同时也是交换算符的本征态。不妨设交换算符的本征值为 λ

$$\hat{P}^2\phi(x_1, x_2) = \lambda^2\phi(x_1, x_2) = \phi(x_1, x_2)$$

$$\lambda = \pm 1$$

这就是玻色子和费米子的引出。对于本征值为 +1 的情况对应玻色子，对应本征值为-1 的情况对应费米子。下面着重讲一下 N 个费米子的多体波函数。由于它必须满足交换反对称的性质，因此用行列式来描述是非常方便的。

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P |\phi_{P_1}(x_1)\rangle \otimes |\phi_{P_2}(x_2)\rangle \otimes \dots \otimes |\phi_{P_N}(x_N)\rangle$$

写成行列式的形式：

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(x_1) & \phi_{k_1}(x_2) & \dots & \phi_{k_1}(x_N) \\ \phi_{k_2}(x_1) & \phi_{k_2}(x_2) & \dots & \phi_{k_2}(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{k_N}(x_1) & \phi_{k_N}(x_2) & \dots & \phi_{k_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

这个式子显然是满足交换反对称的，而且非常自然地蕴涵了泡利不相容原理，不会有二个粒子占据相同的状态，每一个和项中的乘积都是不重复的本征态。

下面我们引入占据数表象，我们把能级排序，然后用一个数表示每个能级上所占据的粒子数。

$$|n_{k_1}, n_{k_2} \dots n_{k_N}\rangle$$

那么这个形式下我们很容易求出量子理想气体的本征能量：

$$\hat{H} |n_{k_1}, n_{k_2} \dots n_{k_N}\rangle = E |n_{k_1}, n_{k_2} \dots n_{k_N}\rangle$$

$$N = \sum_i n_{k_i} \quad E = \sum_i \epsilon_{k_i} n_{k_i}$$

下面考虑一下重点**配分函数**！由于这里的粒子数显然是可以变化的，因此我们采用的是巨正则系综。

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} \Leftarrow \text{通常的巨配分函数}$$

这里需要注意的是我们通常的巨配分函数中求和的是**微观态**，但是现在我们需要考虑 2 个求和，一个是微观态的求和，第二个是每个微观态内部需要求出能量，粒子数。具体地说对于一种特定的微观态：

$$|n_{k_1}, n_{k_2} \dots n_{k_N}\rangle \in \{n_k\} \Rightarrow \epsilon - \mu N = \sum_k \epsilon_k n_k - \mu \sum_k n_k = \sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k$$

但是这里一定要脑子清醒，这不是对各个微观态求和，**这里只是对一个微观态内部的各个能级求和！**下一步还需要对所有的可能出现的微观态求和：

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n_k\}} e^{-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k} = \sum_{\{n_k\}} \prod_k e^{-\beta (\epsilon_k - \mu) n_k} = \prod_k \sum_{\{n_k\}} e^{-\beta (\epsilon_k - \mu) n_k}$$

再次强调 $\{n_k\}$ 是对微观态求和，具体展开写为：

$$\sum_{\{n_k\}} = \sum_{n_{k_1}} \sum_{n_{k_2}} \dots \sum_{n_{k_N}}$$

k 是对一个微观态下的能级求和。下面先从简单的情况考虑，就考虑一个二态系统

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_{k_1}} \sum_{n_{k_2}} e^{-\beta [(\epsilon_{k_1} - \mu) n_{k_1} + (\epsilon_{k_2} - \mu) n_{k_2}]} = \sum_{n_{k_1}} e^{-\beta (\epsilon_{k_1} - \mu) n_{k_1}} \cdot \sum_{n_{k_2}} e^{-\beta (\epsilon_{k_2} - \mu) n_{k_2}}$$

对于费米子而言 $n_k = 0/1$

$$\mathcal{Z}^F = \prod_k \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right]$$

对于玻色子而言: $n_k = 0, 1, 2, \dots, +\infty$

$$\mathcal{Z}^B = \prod_k \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} + e^{-2\beta(\epsilon_k - \mu)} + \dots \right] = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}$$

这个级数求和只有在 $\mu < \epsilon_k$ 时才成立, 因此推论对于玻色气体, 其化学势要小于系统的最低能级。

这两个结论非常重要, 我们交换求和和连乘的目的是十分重要的。本来我们是先考虑系统里所有的能级在一个微观态下对总的配分函数的贡献再对所有的微观态求和求出配分函数, 但是这样不太方便, 因此我们交换顺序先考虑某一个能级的所有微观态下的贡献再将所有的能级的贡献连乘得到最终的配分函数! 这样的物理意义同样清晰, 而且可以直接利用费米子和玻色子的特性简化计算。

得到了巨配分函数, 我们就可以计算得到巨正则系综中的特性函数巨势。回忆一下巨势的一些特性:

$$\Phi_G = U - TS - N\mu = -k_B T \ln \mathcal{Z} \implies d\Phi_G = -SdT - pdV - Nd\mu$$

$$U - TS + pV = G = N\mu \implies \Phi_G = U - TS - \mu N = -pV \iff \text{这是一个普适而且重要的结论}$$

考虑一下第 k 能级上的平均占据数

$$\langle n_k \rangle = \sum_{\{n_k\}} n_k \frac{e^{-\beta \sum_{k'} (\epsilon_{k'} - \mu) n_{k'}}}{\mathcal{Z}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \left[\sum_{\{n_k\}} \frac{e^{-\beta \sum_{k'} (\epsilon_{k'} - \mu) n_{k'}}}{\mathcal{Z}} \right] = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \epsilon_k}$$

考虑费米子:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^F &= \prod_k \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right] \\ \ln \mathcal{Z}^F &= \sum_k \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right] \\ \langle n_k \rangle &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \epsilon_k} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} \end{aligned}$$

考虑玻色子:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^B &= \prod_k \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} + e^{-2\beta(\epsilon_k - \mu)} + \dots \right] = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} \\ \ln \mathcal{Z}^B &= -\sum_k \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right] \\ \langle n_k \rangle &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \end{aligned}$$

整理一下所有结论:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu)} + \alpha} \begin{cases} \alpha = +1 & \text{Fermion} \\ \alpha = 0 & \text{Boltzmann} \\ \alpha = -1 & \text{Boson} \end{cases}$$

为了求出量子理想气体的所有性质，我们必须要知道化学势的大小。我们可以用粒子数方程来确定。

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle = \int_0^{+\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

对于自由电子气而言

$$\begin{aligned}\epsilon_k &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ g(\epsilon) &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \epsilon^{\frac{1}{2}} \\ \langle N \rangle &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{z^{-1} e^{\beta\epsilon} + 1} \quad z = e^{\beta\mu} \text{逸度} fugacity\end{aligned}$$

考虑总能量：

$$\langle U \rangle = \sum_k \epsilon_k \langle n_k \rangle = \sum_k \epsilon_k f_F(\epsilon_k) = \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon) f_F(\epsilon) d\epsilon$$

下面引入一个非常重要的概念：**简并度**。我们可以利用简并度来区分子和经典极限。

$$\text{简并度} = \frac{N \lambda_{th}^3}{V} = \frac{\lambda_{th}^3}{V/N} \Leftarrow \text{波包体积和分子占据体积的比值}$$

分为 4 种情况去讨论：

1. 若简并度趋向于 0：我们就认为非简并，可以看作经典气体。
2. 简并度远远小于 1，但是不可忽略：认为弱简并。
3. 简并度远远大于 1：强简并，量子效应强。
4. 温度趋向于 0，完全简并，因为这时热德布罗意波长趋向于无穷大。

我们可以借助粒子数方程来求出简并度的具体表达式：

$$N = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\epsilon \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$$

对积分变元做一个无量纲化处理，构造：

$$\xi = \frac{\epsilon}{k_B T}$$

积分变为：

$$\begin{aligned}N &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\xi \frac{\xi^{\frac{1}{2}}}{z^{-1} e^\xi + 1} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{8\pi^{\frac{3}{2}}}{\lambda_{th}^3} u(\xi) \\ \frac{N}{V} \lambda_{th}^3 \frac{\sqrt{\pi}}{4} &= u(\xi) = \int d\xi \frac{\xi^{\frac{1}{2}}}{z^{-1} e^\xi + 1}\end{aligned}$$

下面引入费米-狄拉克函数：

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1} e^x + 1} dx$$

有：

$$f_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{1}{\Gamma(\frac{3}{2})} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{z^{-1} e^x + 1} dx$$

于是就有：

$$\frac{N}{V} \lambda_{th}^3 \underbrace{\frac{1}{2}}_{g_s} = f_{\frac{3}{2}}(z)$$

如果我们对能量也这样做一个积分可以得到类似结果，这里不展示，但是需要记住一个非常重要的结论：

$$\Phi_G = -\frac{2}{3}U$$

对于费米球，费米能等内容这里不展开，可以参考固体物理讲义。

下面主要考虑玻色气体（比如光子气）。我们的出发点仍然是配分函数和玻色分布：

$$\mathcal{Z}^B = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} \quad f_B(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}$$

以及三个基本方程：

$$\begin{aligned} N &= \sum_k \langle n_k \rangle \\ U &= \sum_k \epsilon_k \langle n_k \rangle \\ \Phi_G &= -k_B T \ln \mathcal{Z} = -pV \end{aligned}$$

在数学上和费米气体的不同仅仅在于积分的时候分布函数从 $f_F \rightarrow f_B$ 。考虑玻色气体的态密度函数：这次完整地求一下：

$$\begin{aligned} dN &= (2S+1) \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \times 4\pi^2 k^2 dk = \frac{(2S+1)V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} \equiv CV \sqrt{\epsilon} \\ \Phi_G &= -K_B T \ln \mathcal{Z} = k_B T \int_0^\infty \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}] CV \sqrt{\epsilon} d\epsilon \end{aligned}$$

积分出来的结果同样有：

$$\Phi_G = -\frac{2}{3}U = -pV \implies pV = \frac{2}{3}U$$

为了方便我们同样定义玻色-爱因斯坦函数

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1}$$

但是具体处理问题的时候我们一定要注意玻色气体和费米气体不同的地方在于 $\epsilon = 0$ 态上的占据数，从公式上来看 $g(\epsilon = 0) = 0$ ，但是实际上这是被我们忽略了。

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} &= \frac{z}{1 - z} \\ N &= \int d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1} + \frac{z}{1 - z} \end{aligned}$$

下面我们就来考虑非常重要的零温下的玻色-爱因斯坦凝聚。首先考虑 μ 的取值范围，由于要求 $\mu \leq \epsilon \implies \mu \leq 0$ ，因此逸度的取值范围为 $0 < z \leq 1$ 。这里有一个十分重要的结论在 $T = 0$ 时， $f_B(\epsilon > 0) = 0$ ，在能量不为 0 的能级上没有粒子占据！换句话说，粒子一定占据在能量为 0 的最低能级上！这是由粒子数守恒所保证的。那这样的话我们必须得保证 $f(\epsilon = 0) \neq 0$

$$\frac{1}{e^{\frac{-\mu}{k_B T}} - 1} \implies \mu \rightarrow 0^-$$

只有化学势也趋向于 0 才能抵抗分母 $T = 0$ 导致的发散, 于是就可以导致:

$$f_B(\epsilon = 0) = \frac{1}{1+1}$$

BEC 现象: 玻色气体, 在温度趋向于 0 的时候, 所有的粒子都会凝聚到最低的能级, 此时化学势从负方向趋向于 0。

显然这个过程不是瞬间完成的, 中间一定有一个比较复杂的过程, 我们下面就来研究一下中间的这个过程。考虑粒子数方程:

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \left[\int d\epsilon \frac{g_s g(\epsilon)}{z^{-1} e^{\beta\epsilon} - 1} + g_s \frac{z}{1-z} \right] = \underbrace{\frac{N_e}{V}}_{n_e} + \underbrace{\frac{N_0}{V}}_{n_0}$$

最开始的时候温度比较高, 最低能级上的粒子数可以忽略不计, 但是随着温度的降低, 最低能级上的粒子数密度开始变得不能忽略, 玻色爱因斯坦凝聚发生了。我们可以以 n_e 为切入点来研究:

$$\frac{N_e}{V} = \frac{g_s}{V} \int d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{z^{-1} e^{\beta\epsilon} - 1} = \frac{g_s}{\lambda_{th}^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$$

主要关心两个量 $g_{\frac{3}{2}}(z)$, λ_{th} , 注意到含有热德布罗意波长的一项会随着温度下降而下降; 而带有玻色-爱因斯坦函数的一项则随着 z 的增加而单调递增, 但是:

$$g_{\frac{3}{2}}(z) \leq g_{\frac{3}{2}}(z=1) \equiv \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

也就是说激发态上所能容纳的粒子数是有上限的:

$$n_e \leq \frac{g_s}{\lambda_{th}^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

下面考虑全过程的物理图像:

- 高温时

$N \approx N_e$, 粒子主要处于各种激发态

- 降温

$$T \downarrow \quad n_e = \underbrace{\frac{g_s}{\lambda_{th}^3}}_{\downarrow} \underbrace{g_{\frac{3}{2}}(z)}_{\uparrow}$$

通过这种此消彼长, 可以保证粒子数不变。具体来说就是通过 μ 从 $-\infty$ 逐渐增加来导致 $z = e^{\beta\mu}$ 的增加从而保证 $g_{\frac{3}{2}}(z)$ 的增加。

- 临界

总有一个时刻 $z \approx 1$, 这时再降温无法此消彼长了, 只能一直消! 于是 n_e 开始下降, n_0 变得不可忽略, **BEC** 发生了。而这个临界条件正是 $z = 1$ 的时刻, 此刻玻色-爱因斯坦函数可以用黎曼 ζ 函数表示:

$$\frac{N}{V} = \frac{g_s \zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\lambda_{th}^3(T_c)}$$

我们可以形象地理解一下也就是说热德布罗意波长和粒子间距达到了同一个数量级。我们可以计算出这个临界温度：

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left[\frac{N}{Vg_s\zeta(\frac{3}{2})} \right]^{\frac{2}{3}}$$

当 $T < T_c$ 时, N_0 为宏观大

$$N_0 = \frac{1}{z^{-1} - 1}$$

我们可以认为 $z = 1$ 。

$$N_0 = N - N_e = N - \frac{V}{\lambda_{th}^3} g_s g_{\frac{3}{2}}(z = 1) = N - \frac{V}{\lambda_{th}^3} g_s g_{\frac{3}{2}}\left(\frac{3}{2}\right)$$

于是：

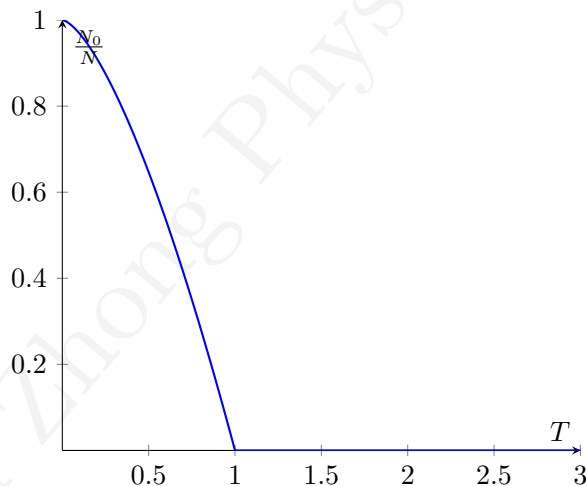
$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{Vg_s}{N\lambda_{th}^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

利用临界条件：

$$\frac{N}{V} = \frac{g_s}{\lambda_c^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

代入就有：

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^3 = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$



总结：基态上的宏观数量的粒子占据的现象被称为玻色-爱因斯坦凝聚。要注意的是 **BEC** 是 k 空间的凝聚： $k = 0$ 的态。

3.6 信息论

- 单位：1 个 2 进制数给出的信息量为 1 比特 (*bit*)
- 信息函数：

$$I(P) := -\log_2(P)$$

- 香农熵

$$S = -k \sum P_i \log_2 P_i \quad k \text{ 通常取 } 1$$