量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

光电科学与工程学院 王智勇

第 二部分： 统计物理

第一讲：统计热力学

引入：

1．近独立粒子体系

由N个粒子体系构成的体系，若粒子间的相互作用可忽略，称近独立粒子体系

$$\hat{H}(q_1, q_2, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N, t) = \sum_{i=1}^{N}[-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla_i^2 + U(q_i, t)] + \sum_{i<j}^{N} W(q_i, q_j)$$

$$= \sum_{i=1}^{N}[-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla_i^2 + U(q_i, t)]$$

$$= \sum_{i=1}^{N}\hat{H}(q_i, t)$$

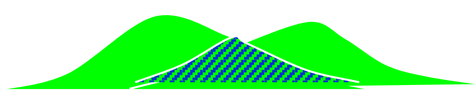
2. 不可区分性

所有固有属性都相同的粒子称为全同粒子，由它们构成的体系称全同粒子体系

不可区分性：

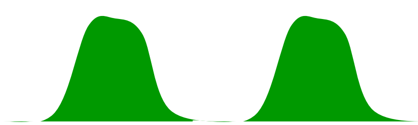
波函数重迭的离域粒子不可区分

（量子计算+量子统计）



波函数无重迭的局域粒子可区分

（量子计算+经典统计）



3．费米子与玻色子

费米子：自旋量子数为 1/2奇数倍的粒子称为费米子。如电子、质子、中子等粒子，自旋量子数均为1/2，它们均为费米子。

全同费米子体系的波函数反对称：

$$\Phi_A(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_1(q_1) & \phi_1(q_2) & \cdots & \phi_1(q_N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \phi_i(q_1) & \phi_i(q_2) & \cdots & \phi_i(q_N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \phi_j(q_1) & \phi_j(q_2) & \cdots & \phi_j(q_N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \phi_k(q_1) & \phi_k(q_2) & \cdots & \phi_k(q_N)\end{vmatrix}$$

玻色子：自旋量子数为整数的粒子称为玻色子。如介子、光子的自旋量子数分别为0或1，它们均为玻色子。

全同玻色子体系的波函数对称

$$\Phi_S(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\sqrt{\frac{\prod_{l=1}^{k}n_l!}{N!}}\sum_P P\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)\cdots\cdots\phi_k(q_N)$$

玻色子服从玻色-爱因斯坦统计

费米子服从费米-狄拉克统计

一：微观态与宏观态

1. 单粒子体系的微观态

能级法：

无简并：一个能级对应一个波函数，从而对应一个量子态

有简并：一个能级对应f个波函数，从而对应f个量子态

量子数法：

粒子的自由度为r，一组r个“好量子数”确定一个波函数，对应一个量子态

2-1、N粒子体系的微观态（单态占据数分布法）：

非定域（量子）体系：粒子不可分辨，确定占据各单粒子态的粒子数，构成一个占据数分布，对应一个微观态。

如用$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_l, \ldots,$表示单粒子各态的能量,$a_1, a_2, \ldots, a_l, \ldots,$标记各能级上粒子的占据数，它们构成一个占据数分布，用$\{a_l\}$表示，对应体系的一个微观态。

量子态编号	1,	2,	…,	l,	…
能量	ε_1,	ε_2,	…,	ε_l,	…,
态函数	ψ_1,	ψ_2,	…,	ψ_l,	…,
态占据数	a_1,	a_2,	…,	a_l,	…,

定域（经典）体系：粒子可区分，一个占据数分布，随意交换两个粒子，会产生一个新的微观态。因此一个分布+一组粒子编号对应一个微观态

2-2、N粒子体系的微观态（量子数法）：

定域（经典）体系： 设单粒子自由度为r，则N粒子体系自由度为: $f=Nr$。定域体系能量含有$2f$个自变量，张开一个$2f$维的相空间（Γ），一个相点对应体系一个微观态。

$$\varepsilon(q_1, q_2, q_3, \cdots q_f; p_1, p_2, p_3, \cdots p_f)$$

对于非定域(量子)体系，由于测不准原理，位置和动量不能同时确定，波函数或者是位置空间函数，或者是动量空间函数。因此描述量子状态的空间是$f=Nr$维的，

$$\left| q_1, q_2, q_3, \cdots, q_f \right\rangle$$

若依然采用$2f$维相空间法，则一个相格对应一个微观态，相格大小由不确定关系给出：

$$\Delta q_i \Delta p_i = h = 2\pi\hbar \Rightarrow \Delta q_1 \cdots \Delta q_f \Delta p_1 \cdots \Delta p_f = h^f = h^{Nr}$$

3. 体系的宏观态

（1） **定义：** 孤立系统经过足够长时间弛豫后，必定会自发地到达一种宏观上的平衡状态，此时**测量各宏观物理量有确定值，称为体系的一个宏观态。**

（2） **简并度：** 平衡只是热动力学意义上的平衡，测量某宏观量（比如能量E）的过程时，有许许多多的微观态参与了测量。这些参与态的总数目为该宏观态的简并度，也称为简并函数，记着：

$$\Omega(E)$$

（3） **最概然宏观态**

$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} = 0$$

（4） 总微观态数目

$$\Phi(E)=\int_{\varepsilon\le E}\Omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

对于一个正常体系（能级无上限），宏观态能量越高，包含的微观态越多，此时，体系总微观态数目与能级简并度呈指数关系（推导见教材）：

$$\Phi(E)=CE^{f}$$

例1： 求$V=L^3$内的自由粒子体系在ε~$\varepsilon+d\varepsilon$能量范围内可实现的状态数

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon$$

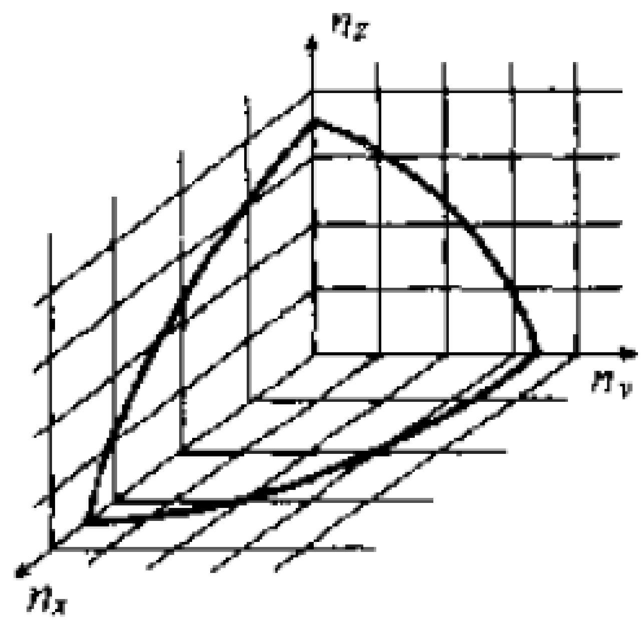
解：处于3维方势阱中的粒子，其能级的量子描述为：

$$\varepsilon=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)\Rightarrow n_x^2+n_y^2+n_z^2=(\frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2m\varepsilon})^2=r_\varepsilon^2$$

这是一个3维球面，能量小于ε的相格构成球的第一象限。所以球体积的1/8就是能量小于ε 的体系微观态总数目。

$$\Phi(\varepsilon)=\frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi r_\varepsilon^3=\frac{1}{6}\pi(\frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2m\varepsilon})^3$$

$$\Phi(\varepsilon)=\frac{1}{6}\frac{V}{\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{3/2}$$



$$\Phi(\varepsilon)=\frac{1}{6}\frac{V}{\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{3/2}$$

计算简并度：

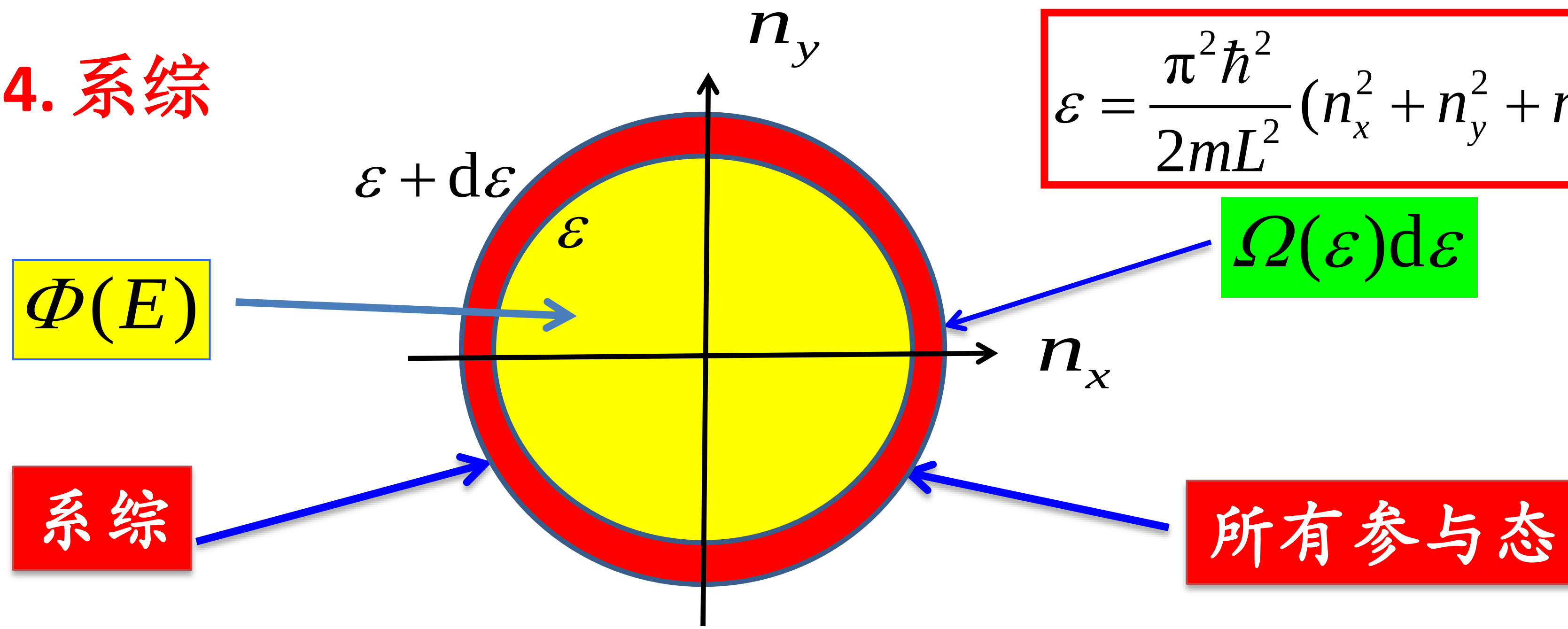
$$\Omega(\varepsilon)=\frac{\mathrm{d}\Phi(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}=\frac{1}{4}\frac{V}{\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}$$

从而简并度（即在能量间隔ε-$\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$上的微观状态数量）：

$$\boxed{\Omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{1}{4}\frac{V}{\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}$$

若考虑粒子的自旋量子数为s，则每个相格对应$2s+1$个量子态。则还应乘以这个因子。

4. 系综



$$\varepsilon = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

两球面之间红色区域内的任意一点(n_x, n_y, n_z)(严格地说，是该点处的一个相格)，代表体系的一个微观态，此时体系的能量总在ε-$\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$之间(d$\varepsilon$代表能量涨落）。因此，此区域内所有微观态就是对应宏观态（能量为ε）的所有可能参与态。

如果我们把这个区域内的每一个微观态看成这个体系的一个思维复本，那么，这个区域含有与参与态数目相同多个的思维复本。它们能量相同，却处于不同的微观态。由这些思维复本构成一个集合，称为系综。

课外阅读：量子统计基本概念

宏观状态

宏观上总是用一组单值的参数（如温度T，能量E，体积V，压力P，粒子数N等）来确定体系的状态。体系的所有其他性质都可以表达成这些参数的函数（状态函数）。如果在一定的时间范围内，这些参数具有确定不变的值，就说这个体系处于平衡态。

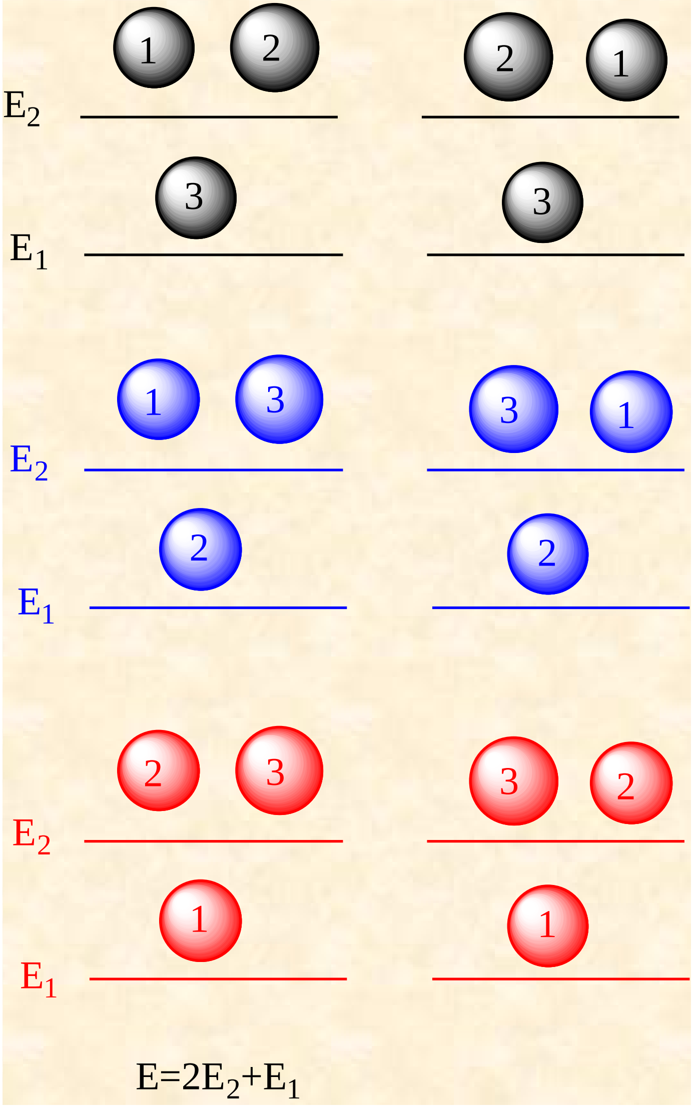
一般这些参数（状态函数）只有三个是独立的，其他参数都是这三个参数的函数，所以一般可以用NVT, NPT等来表示体系的宏观状态。

微观状态

- 当体系的热力学状态完全确定时，组成体系的各粒子的运动状态并不是完全确定的，也就是说对应于同一宏观状态，体系可以有大量不同的粒子运动状态，每一个运动状态称为体系的一个微观状态
- 打个比方，掷三个骰子时总的点子数为10，其中有好几种可能: (334)、(235)、(622)…

量子力学的微观状态

- 每一个状态矢量 $|\psi_i>$ (i=1,2,…)描述一个微观状态(离散分布时，每一个状态对应一组特定的量子数)。
- 处于一定能级上的系统，微观状态对应能级上的不同排列方式，一种排列方式就是一个微观状态(右图是粒子可分辨情形,仅作示例之用,实际上由于粒子的全同性，它们对应同一个微观状态)



统计系综

- 系统在一定的宏观条件下（例如温度、压强、体积给定），系统内部的微观状态远没有固定下来。系统的同一个宏观状态, 可以同时对应数目巨大的不同微观状态。
- 在给定的宏观条件下，在对系统进行测量的测量时间内，假定系统内部微观状态经历了所有可能的变化。重复测量的结果是系统在宏观上对时间的平均结果，即对各个时刻所有可能的微观状态进行平均。

统计系综

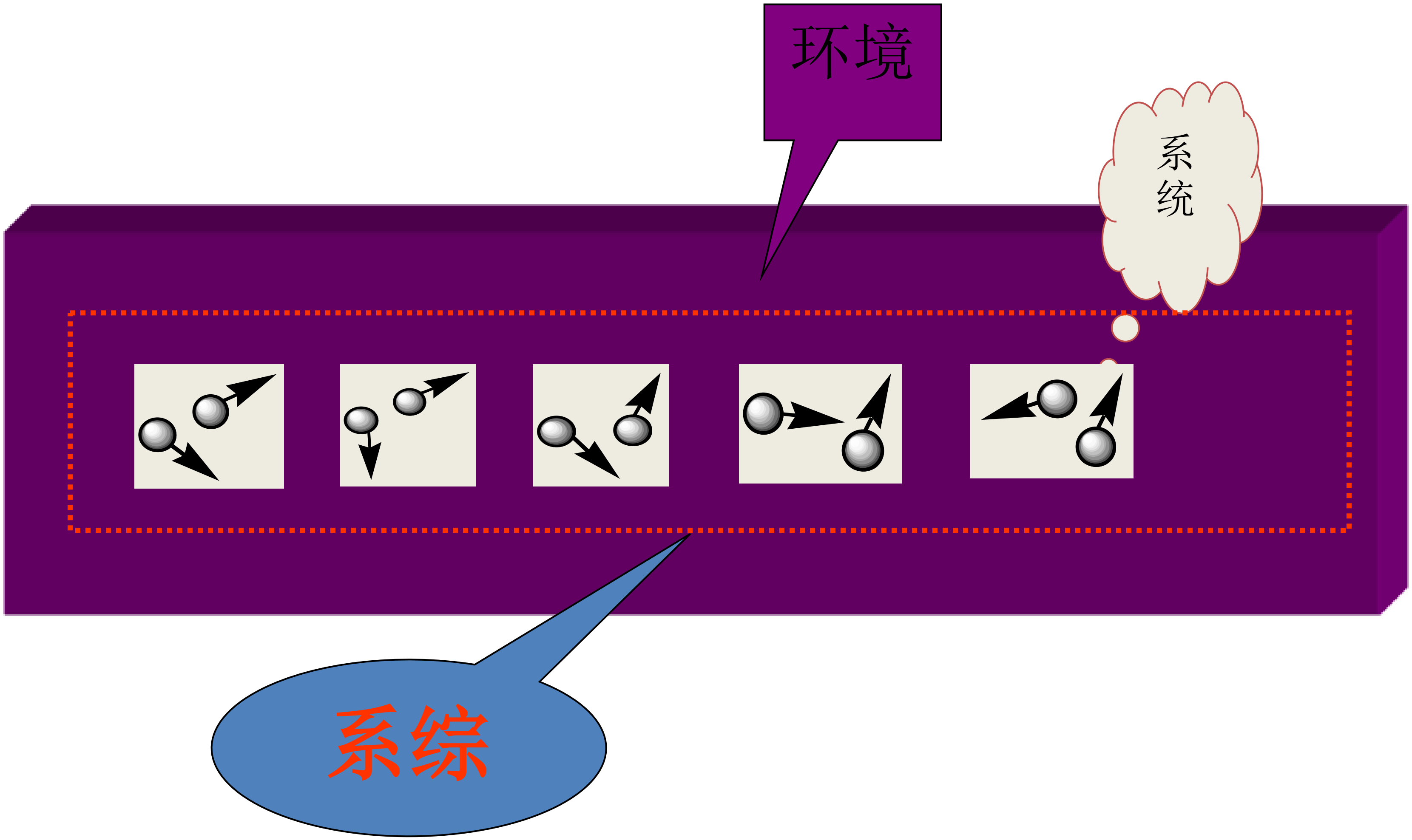
- 同一个系统A处于不同微观状态时，可以看作是该系统的不同化身A_1，A_2，A_3,…(它们都对应同一个宏观状态下的系统A)。
- 处于所有可能微观状态下的系统A，构成一个集合{A_1，A_2，A_3,…}，称为统计系综，简称为系综（ ensemble ）。
- 就好比把一段视频进行截图，变成一组截图照片的集合（截图的时间间隔趋于零）。

统计系综

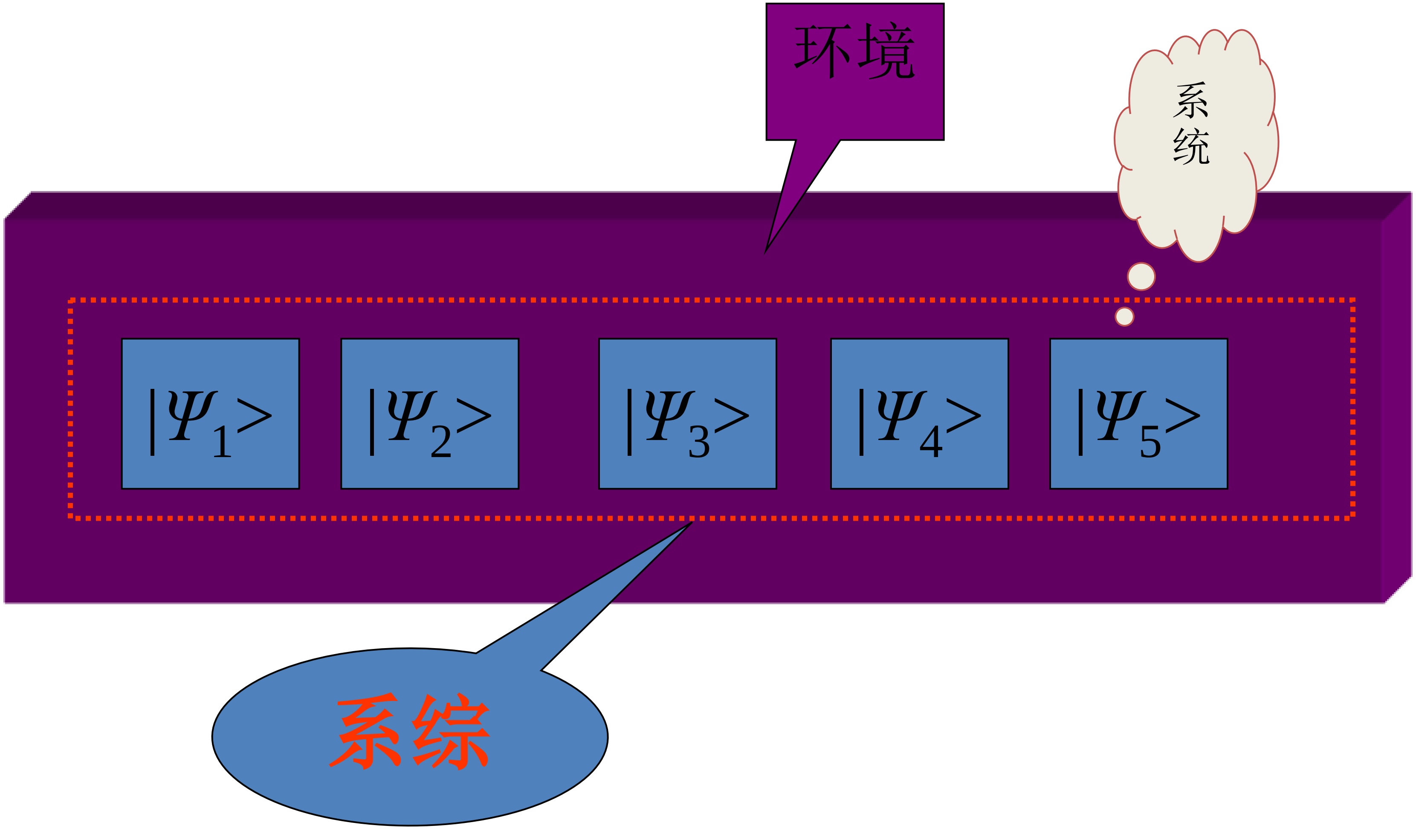
•对系统A的某一物理量F进行反复测量，假定在测量的这段时间T内，系统内部历经了所有可能的微观状态A_1, A_2, A_3,…(在每一个微观状态A_i上有一个测量值F_i， i=1,2,3,…)。于是对物理量F求时间平均，等同于对系综求该物理量的平均值，即系综平均。

•系综又称为统计系综。系统某力学量的时间平均，是对系统所有微观状态的统计平均，因而可以完全等价地描述为对系综的平均。

- 经典统计系综



• 量子统计系综



量子统计系综

- 当微观粒子采用量子力学来描述时，相应的统计系综，是量子统计系综，它将遵从量子统计力学规律。
- 能用Hilbert空间中的一个态矢描述的态称为纯态。任意个态矢的线性叠加是一个态矢，故仍为纯态。
- 如果系综中所有系统都处于同一个纯态$|\psi\rangle$，则称该系综为纯系综。
- 假设系综总共包含N个系统状态（$N\to\infty$），其中有N_1个处于态$|\psi_1\rangle\ldots N_i$个系统处于$|\psi_i\rangle\ldots$，即系统处于态$|\psi_i\rangle$的概率为$P_i = N_i/N$，则该系综称为混合系综。

量子统计系综

混合系综是由若干纯态$|\psi_i>$混合描述，系综中系统的状态处于$|\psi_i>$的概率为P_i 。混合系综可以表达为$\{|\psi_i> , P_i, i=1,2,\ldots\}$，其含义是

mixed states: $\left|\psi_1\right\rangle, \left|\psi_2\right\rangle, \ldots\left|\psi_i\right\rangle, \ldots$

with the probabilities: $P_1, \quad P_2, \ \ldots \ P_i, \ \ldots$

$$\sum_i P_i = 1, \ 0 \le P_i \le 1$$

纯态是混合态的特殊情况，混合态是纯态按一定统计权重分布的集合。

•纯系综平均

假设纯系综处于纯态$|\psi>$上，则力学量算符 $\hat{A}$ 的纯系综平均，即是它在该态下的量子力学平均。用一组正交归一完备基$\{|\varphi_i>\}$来展开$|\psi>$ (利用 $\sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = 1$)

$$|\psi\rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\psi\rangle = \sum_i c_i|\varphi_i\rangle,\ c_i = \langle\varphi_i|\psi\rangle$$

则有

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\varphi_i|\hat{A}|\varphi_j\rangle$$

$$= \sum_i |c_i|^2 \langle\varphi_i|\hat{A}|\varphi_i\rangle + \sum_{i\neq j} c_i^* c_j \langle\varphi_i|\hat{A}|\varphi_j\rangle$$

右边第二项对应各纯态$|\varphi_i>$之间的干涉贡献

- 混合系综平均

力学量算符$\hat{A}$在混合系综中求平均，是先在系综的各个纯态$|\psi_i>$上，对力学量求量子力学平均，

$$A_i = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle$$

再对系统处于各个态$|\psi_i>$上的概率P_i进行统计平均

$$\bar{A} = \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_i P_i A_i$$

因此，混合系综的平均包含两次平均，同时进行两种不同性质的概率平均。

密度算符

选取一组正交归一完备基{|φ_n>}，并且利用完备性关系 $\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = I$，有(从以下运算可以体会Dirac符号之妙)

$$\bar{A} = \sum_i P_i \langle\psi_i|\hat{A}|\psi_i\rangle = \sum_i P_i \langle\psi_i|\sum_n |n\rangle\langle n|\hat{A}|\psi_i\rangle$$

$$= \sum_{n,i} P_i \langle\psi_i|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\hat{A}|\psi_i\rangle = \sum_{n,i} P_i \langle\varphi_n|\hat{A}|\psi_i\rangle\langle\psi_i|\varphi_n\rangle$$

$$= \sum_n \langle\varphi_n|\hat{A}\{\sum_i P_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|\}|\varphi_n\rangle = \sum_n \langle\varphi_n|\hat{A}\hat{\rho}|\varphi_n\rangle$$

$$\Rightarrow \bar{A} = \mathrm{tr}(\hat{A}\hat{\rho}),\ \hat{\rho} \equiv \sum_i P_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

其中已经定义**密度算符**如下：

$$\hat{\rho}=\sum_i P_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|,\ (\sum_i P_i=1)$$

密度算符在任一个表象下的矩阵表示，称为**密度矩阵**。

密度算符的若干性质

➢纯系综的密度算符即是投影算符，因为它满足

$$\hat{\rho}^2=|\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi|=|\psi\rangle\langle\psi|=\hat{\rho}$$

➢密度算符的迹等于1（迹与表象无关，因而该结论与表象无关），本质上是概率的归一化条件

$$\mathrm{tr}\hat{\rho}=1$$

➢密度算符平方的迹满足(据此鉴别密度算符的类型)

$$\begin{cases} \mathrm{tr}\hat{\rho}^2 = 1, & \text{for pure ensemble} \\ \mathrm{tr}\hat{\rho}^2 < 1, & \text{for mixed ensemble} \end{cases}$$

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad \text{for pure ensemble}$$

$$\hat{\rho} = \sum_i P_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad \text{for mixed ensemble}$$

➢密度算符是厄米算符，因此它的本征值必为实数（本征值为系统处于相应本征态的概率），在$\{|\varphi_n>\}$表象下有：

$$\begin{cases} \hat{\rho}^{\dagger} = \hat{\rho} \Leftrightarrow \rho_{nm}^{*} = \rho_{mn} \\ \rho_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle \end{cases}$$

1) 若干个纯态的线性叠加仍然是一个纯态；

2) 混合态的线性叠加，可由密度算符来完成.

➢假定混合系统中，系统处于各个微观态$|\psi_i>$的概率P_i不随时间而改变，则利用Schrödinger方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi(t)\right\rangle=\hat{H}\left|\psi(t)\right\rangle\Rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi_i\right\rangle=\hat{H}\left|\psi_i\right\rangle,$$

和密度算符的定义，

$$\hat{\rho}=\sum_i P_i\left|\psi_i\right\rangle\left\langle\psi_i\right|,\ (\sum_i P_i=1)$$

可以证明**量子Liouville方程**（与Schrödinger方程等价）：

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

5、宏观量与微观量的关系

对宏观体系的某一宏观量进行测量，在这段宏观短、微观长的测量时间里，体系已经历了大量的微观状态变化。测量值应该是对各个微观态上的值进行统计平均的结果，即：系综平均。

$$\bar{F}_{测} = \sum_{l} \rho_l F_l$$

即：对体系力学量F测量时，体系处于微观态（l）的概率是ρ_l，测得F的值是F_l，它是N个单粒子f值之和，从而有：

$$F_l = \sum_{i}^{N} f_{i,l}, \quad \bar{F}_{测} = \sum_{i,l} \rho_l f_{i,l}$$

* 对态积分…

$$\overline{F}_{测} = \sum_l \rho_l F_l$$

$$= \sum_l F_l \rho_l \quad \text{(离散分布)}$$

$$= \int F(q,p)\rho(q,p,t)\mathrm{d}\Omega \quad \text{(连续分布)}$$

问题：参与概率 ρ ，如何求?

统计物理学的第一要务…

二. 微正则、正则和巨正则系综

1. 三种体系

（1）孤立体系（无能量，无粒子交换）微正则系综

（2）封闭体系（有能量，无粒子交换）正则系综

（3）开放体系（有能量，有粒子交换）巨正则系综

（1）孤立体系（等概率原理，微正则）

等概率原理（统计物理基本原理）

统计物理的基本假定是：当孤立系统达到统计平衡时，系统处于能量 $E - E + \Delta E$ 间各种状态的概率相等．这一假设简称为等概率假设．这里包含两层含义，一是系统可以处于能量层间的所有微观态，二是出现各种微观态的概率相等． （玻耳兹曼，1870s；　条件：孤立+平衡）

如果用E_l $(l = 1, 2, \cdots)$ 表示孤立系统的各本征能级，g_l 是它的简并度，则总微观态为：

$$\Omega = \sum_l g_l \quad \text{(微正则分布量子表达式)}$$

$$\rho_l = \frac{1}{\Omega}, \quad \bar{F}_{测} = \sum_l \rho_l F_l$$

（2）封闭体系（正则）

封闭体系是恒温系统，具有确定（N，V，T），它相当于一个和大热源接触而达到平衡的系统。系统和大热源构成一个复合的孤立系统。假设系统和热源作用很弱。

$$\boxed{\text{系统+热源=孤立系统}}$$

$$\boxed{E + E_r = E^{(0)},\quad E \ll E^{(0)}}$$

$$\boxed{\Omega(E)\Omega_r(E_r) = \Omega^{(0)}(E^{(0)}) = \text{constant}}$$

$$\boxed{\rho^{(0)} = \frac{1}{\Omega^{(0)}} = \text{constant} = c}$$

$\boxed{\Omega(E)\Omega_r(E_r)=\Omega^{(0)}(E^{(0)})}$ $\boxed{E+E_r=E^{(0)}}$ $\boxed{\rho^{(0)}=1/\Omega^{(0)}=c}$

对于体系中能量为$E=E_s$的任一微观态s，在总体系上有 $\Omega_r(E_r)$个微观态与之对应，所以处于这个态上的概率为：

$$\rho_s=\frac{\Omega_r(E^{(0)}-E_s)}{\Omega^{(0)}}=c\,\Omega_r(E^{(0)}-E_s)$$

由于$E_s \ll E^{(0)}$,可以将$\ln\Omega_r(E^{(0)}-E_s)$展开为E_s的幂级数：

$$\boxed{\begin{aligned}\ln\Omega_r(E^{(0)}-E_s)&\approx\ln\Omega_r(E^{(0)})+\left(\frac{\partial\ln\Omega_r}{\partial E_r}\right)\Bigg|_{E_r=E^{(0)}}(-E_s)\\&=\ln\Omega_r(E^{(0)})-\beta_r E_s\\&=\ln\Omega_r(E^{(0)})-\frac{E_s}{k_BT},\quad(\beta_r=1/k_BT)\end{aligned}}$$

$$\ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) \approx \ln \Omega_r(E^{(0)}) - E_s / k_B T$$

$$\Rightarrow \Omega_r(E^{(0)} - E_s) \approx \Omega_r(E^{(0)}) \exp(-E_s / k_B T)$$

$$\rho_s = \frac{\Omega_r(E^{(0)} - E_s)}{\Omega^{(0)}} \approx \frac{\Omega_r(E^{(0)})}{\Omega^{(0)}} \exp(-E_s / k_B T),$$

$$\Omega\Omega_r = \Omega^{(0)} = \text{constant}, \quad \Omega = \Omega_r(E^{(0)}) / \Omega^{(0)} = \text{constant}$$

$$\Rightarrow \rho_s = \frac{1}{\Omega} \exp(-E_s / k_B T) = \frac{1}{\Omega} \exp(-\beta E_s)$$

$$\sum_s \rho_s = \sum_s \frac{1}{\Omega} \mathrm{e}^{-\beta E_s} = \frac{1}{\Omega} \sum_s \mathrm{e}^{-\beta E_s} = 1 \Rightarrow \Omega = \sum_s \exp(-\beta E_s) = Z$$

$$\rho_s = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_s),$$

称 $Z = \sum_s \exp(-\beta E_s)$ 为配分函数

$$Z=\sum_{s}\exp(-\beta E_s),\ \rho_s=\frac{1}{Z}\exp(-\beta E_s),\ \ \bar{F}_{测}=\sum_{s}\rho_s F_s$$

(对s求和, 可推广到对所有可能的微观态求和)

如果以$E_l\ (l=1,2,\cdots)$表示系统的各个能级，g_l 表示能级 E_l 的简并度，则系统处于能级 E_l 的概率为：

$$\rho_l=\frac{1}{Z}g_l e^{-\beta E_l},\ Z=\sum_{l}g_l e^{-\beta E_l}\quad \text{(正则分布)}$$

$$\bar{F}_{测}=\sum_{l}\rho_l F_l$$

(对能级求和)

(3) 开放体系（巨正则）

开放系统的粒子数不具有确定值，它和外界(源)不仅可以交换能量还可能交换粒子，

由于源很大，交换能量和粒子不会改变源的温度和化学势，达到平衡后系统将和源具有相同的温度和化学势，因此开放系统具有确定的体积V、温度T和化学势μ。(V, T, μ)

系统+源=孤立系统

$$E + E_r = E^{(0)} = \text{Const}, \quad E \ll E^{(0)}$$

$$N + N_r = N^{(0)} = \text{Const}, \quad N \ll N^{(0)}$$

$$\boxed{\begin{aligned} &E + E_r = E^{(0)} = \text{Const}, \quad E \ll E^{(0)} \\ &N + N_r = N^{(0)} = \text{Const}, \quad N \ll N^{(0)} \end{aligned}}$$

当系统处于粒子数为N、能量为$E=E_s$的微观状态s 上时：

$$\Omega(N, E_s) \cdot \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) = \Omega^{(0)} = \text{Const}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\Omega(N, E_s)} \cdot \frac{1}{\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)} = \frac{1}{\Omega^{(0)}}$$

$$\rho_{Ns} \equiv \rho(N, E_s) \equiv \frac{1}{\Omega^{(0)}} \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) = \frac{1}{\Omega(N, E_s)}$$

由于 $N \ll N^{(0)}, E_s \ll E^{(0)}$，可以将 $\ln \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)$ 展开为N、E_s的幂级数：

$$
\begin{aligned}
&\ln \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) \\
&= \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r}\right)_{N_r = E^{(0)}} (-N) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r}\right)_{E_r = E^{(0)}} (-E_s) \\
&= \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) - \alpha N - \beta E,
\end{aligned}
$$

其中：$\alpha = \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r}\right)_{N_r = E^{(0)}} = -\frac{\mu}{kT}$，$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r}\right)_{E_r = E^{(0)}} = \frac{1}{kT}$

因此，对于开放系统，其处于粒子数为N、能量为E_s的微观状态s 上的概率为：

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\xi}\exp(-\alpha N - \beta E_s),$$

其中 $\xi = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s}\exp(-\alpha N - \beta E_s)$

称为巨配分函数（巨正则分布）

$\exp(-\alpha N - \beta E_s)$ 称为吉布斯因子,

$\exp(-\beta E_s)$ 称为玻尔兹曼因子

处于粒子数为N_l、能量为E_l的能级l上的概率为：

$$\rho_l \propto e^{-\alpha N_l - \beta E_l} \Rightarrow \rho_l = \frac{1}{\xi} e^{-\alpha N_l - \beta E_l},$$

$$\xi = \sum_l e^{-\alpha N_l - \beta E_l}$$

$$\bar{F}_{测} = \sum_l \rho_l F_l$$

****小结****

$$\bar{F}_{测}=\sum_l \rho_l F_l$$

（1）孤立体系（无能量，无粒子交换，微正则）

$$\rho_l=\frac{1}{\Omega},\quad \Omega=\sum_l g_l$$

g_l是能级E_l的简并度

（2）封闭体系（有能量，无粒子交换，正则）

$$\rho_l=\frac{1}{Z}g_l e^{-\beta E_l},\quad Z=\sum_l g_l e^{-\beta E_l}$$

（3）开放体系（有能量，有粒子交换，巨正则）

$$\rho_l=\frac{1}{\xi}e^{-\alpha N_l-\beta E_l},\quad \xi=\sum_l e^{-\alpha N_l-\beta E_l}$$

****求（巨）配分函数****

方法1. 体系能级法

- 求体系能级$\{E_l\}$及简并度$\{g_l\}$
- 对体系能级求和 $Z=\sum_l g_l \exp(-\beta E_l)$

方法2. 单粒子能级法

- 单粒子的能级$\{\varepsilon_n\}$及简并度$\{g_n\}$
- 求和得单一粒子配分函数 $z_1=\sum_n g_n \exp(-\beta\varepsilon_n)$
- 体系的 $Z=z_1^N$

方法3.　体系微观态法

- 列出体系各微观态s：$\{E_s\}$
- 写出各微观态的玻尔兹曼因子$\exp(-\beta E_s)$
- 对玻尔兹曼因子求和 $Z=\sum_s \exp(-\beta E_s)$

$$\rho_s=\frac{1}{Z}\exp(-\beta E_s),\ Z=\sum_s \exp(-\beta E_s)$$

$$\bar{F}_{\text{测}}=\sum_s \rho_s F_s$$

例：由N个粒子构成的封闭体系(T，V，N)中，每个粒子可处的状态有两个，能量分别为$0, \varepsilon$，求体系的配分函数，能量平均值

解：方法1.体系能级法

体系能级谱 E_l：$0,\ \varepsilon,\ 2\varepsilon,\ \cdots,\ l\varepsilon,\ \cdots,\ N\varepsilon$

能级简并度 g_l：$1,\ C_N^1,\ C_N^2,\ \cdots,\ C_N^l,\ \cdots,\ C_N^N$

注：$E_l = l\varepsilon$, 意味着N个粒子中有l个处于能级ε,

剩下的$(N-l)$个粒子处于能级0

写出配分函数：

$$Z = \sum_l g_l e^{-\beta E_l} = \sum_l C_N^l e^{-\beta l\varepsilon} = (1+e^{-\beta\varepsilon})^N$$

方法2. 单粒子能级法：

单粒子能级 ε_n： 0, ε

能级简并度 g_n： 1, 1

单粒子配分函数 $z = g_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + g_2 e^{-\beta\varepsilon_2} = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$

N粒子体系配分函数 $Z = z^N = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^N$

三、热力学统计诠释

g_l是能级E_l的简并度,即同一个能级对应的微观状态数量

1. 热力学第一定律的统计意义

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - \mathrm{d}W = \mathrm{d}Q - Y\mathrm{d}X$$

{体系内能的增量，等于系统吸收的热能dQ减去系统对外做的功dW,其中对外做的功，等于广义力Y乘以广义位移dX}

设孤立体系处于某能级l（能量为E_l）的概率为 ρ_l。则体系的能量是各能级能量的加权平均

$$U = \bar{E} = \sum_l E_l \rho_l \Rightarrow \mathrm{d}U = \sum_l E_l \mathrm{d}\rho_l + \sum_l \rho_l \mathrm{d}E_l$$

$$\rho_l = \rho_s g_l = \frac{1}{\Omega} g_l,\ \Omega = \sum_l g_l$$

与热力学第一定律比较:

$$\boxed{\begin{aligned} \mathrm{d}U &= \sum_l E_l \mathrm{d}\rho_l + \sum_l \rho_l \mathrm{d}E_l \\ \mathrm{d}U &= \mathrm{d}Q - \mathrm{d}W = \mathrm{d}Q - Y\mathrm{d}X \end{aligned}}$$

可得其统计意义:

$$\mathrm{d}Q = \sum_l E_l \mathrm{d}\rho_l, \quad -\mathrm{d}W = \sum_l \rho_l \mathrm{d}E_l,$$

$$Y = \frac{\partial W}{\partial X} = -\sum_l \rho_l \frac{\partial E_l}{\partial X} = -\left\langle \frac{\partial E_l}{\partial X} \right\rangle$$

统计意义:

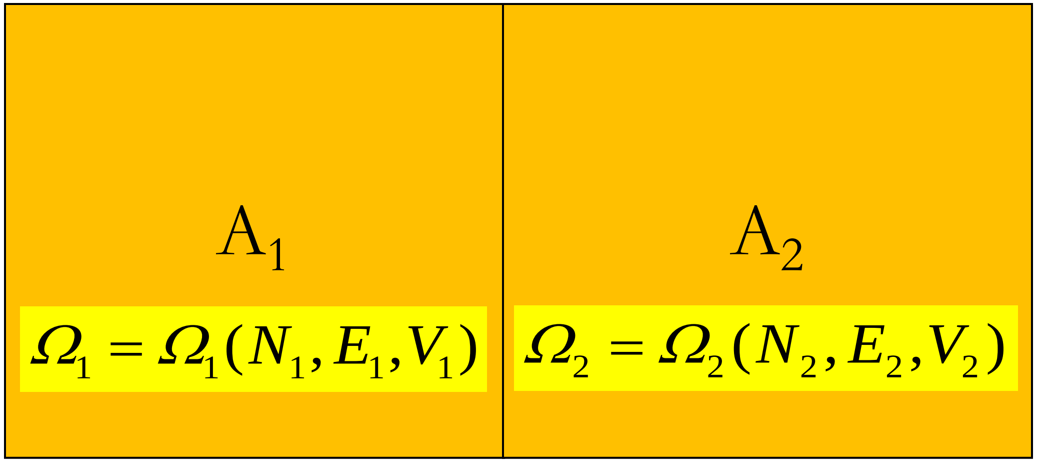
(1). 热传递可导致体系处于各能级的概率发生变化。

(2). 作功可导致体系能量本征谱发生变化。

(3). 能级对坐标的微商的统计平均就是力。

2 温度和熵的统计意义

把孤立系统A(N, E, V)分成两个子系统A_1和A_2，它们之间可以交换能量。Ω_1, Ω_2为它们所含微观态数目



$$\boxed{E_1 + E_2 = E^{(0)} = \text{Const};\ \ N_1, V_1, N_2, V_2 = \text{Const}}$$

$$\boxed{\Omega^{(0)}(E_1, E_2) \equiv \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E^{(0)} - E_1)}$$

根据等概率原理，平衡态下孤立系统一切可能的微观状态出现的概率都相等，最概然宏观态所含的微观状态数目（简并度）取极大值。

$$\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial E_1} = 0,\ \Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E^{(0)} - E_1) \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial E_1} = \Omega_2(E_2)\frac{\partial}{\partial E_1}\Omega_1(E_1) + \Omega_1(E_1)\frac{\partial}{\partial E_1}\frac{\partial E_1}{\partial E_2}\Omega_2(E_2)$$

$$= \Omega_2 \frac{\partial}{\partial E_1}\Omega_1 - \Omega_1 \frac{\partial}{\partial E_2}\Omega_2 = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{1}{\Omega_1}\frac{\partial}{\partial E_1}\Omega_1 = \frac{1}{\Omega_2}\frac{\partial}{\partial E_2}\Omega_2 \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2}$$

因此

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(N, E, V)}{\partial E_1}\right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(N, E, V)}{\partial E_2}\right)_{N_2, V_2} \Leftrightarrow \beta_1 = \beta_2$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(N,E,V)}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(N,E,V)}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2} \Leftrightarrow \beta_1 = \beta_2}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2} \Leftrightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}}$$

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega(N,E,V)}{\partial E}\right)_{N,V}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$$

与热力学的热平衡条件比较得：

β具有温度的意义！熵具有总微观态数目的意义！

$$\boxed{T = \frac{1}{k_B \beta},} \qquad \boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

$$\frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial E}$$

（1）β的统计意义： N， V不变时， 体系微观态随能量变化时的相对变化量

（2）熵的统计意义：熵是状态量，是体系微观状态数的量度

（3）热力学第二原理（熵增加原理）的统计意义：

$$S = k_B \ln \Omega$$

熵增加，即体系所含微观态总数目增加：

宏观体系总是自发地从所含微观态少的状态向所含微观态多的状态演化，直到其所含微观态数目最多为止。因此自然过程总体上沿着熵增加的方向进行！

熵增加只是统计意义的增加：

体系的演化既可向**熵增加**的方向，也可向**熵减少**的方向，只是前者发生的概率大于后者，这种大概率的叠加导致**熵减少**的自然过程不能被观察到。

微观可逆和宏观不可逆的物理根源：

微观态的演化是幺正变换过程，是**可逆的**；**宏观体系**总体向着最概然宏观态演化，沿着熵增加的方向进行，是**不可逆的**。

（4）热力学第三定律：

$$S = k_B \ln \Omega$$

系统中的各粒子的能量都是量子化的，当绝对温度趋零时，各粒子均处于能量最低的基态。基于全同性原理，体系的微观状态数目Ω趋于 1，有：

$$\boxed{S_{T=0} = k_B \ln 1 = 0}$$

（5）绝对温度的定义（热力学第0定律）：

$$\boxed{T = \frac{1}{k_B \beta} \Rightarrow}$$

$$\boxed{k_B T = \frac{1}{\beta} = 1\bigg/\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{N,V} \simeq \frac{\bar{E}}{f}}$$

a). 正常体系的绝对温度都是正值

b). 绝对零度时，体系处于基态

c). T温时，一个 $k_B T$ 大约等于一个自由度上的平均能量（能量均分定理）

f=Nr, r是每个粒子的自由度

四、热力学量的统计计算

（1）内能与配分函数：

$$Z=\sum_s e^{-\beta E_s},\quad \frac{\partial Z}{\partial \beta}=\sum_s(-E_s)e^{-\beta E_s}$$

$$\boxed{\begin{aligned}U\equiv\langle E\rangle\equiv\bar{E}\equiv\sum_s E_s\rho_s=\frac{1}{Z}\sum_s E_s e^{-\beta E_s}\\ =-\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}=-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\end{aligned}}$$

（2）广义力与配分函数：

$$\boxed{\begin{aligned}
&Y \equiv \left\langle -\frac{\partial E_s}{\partial X} \right\rangle \equiv -\sum_s \frac{\partial E_s}{\partial X}\rho_s = -\frac{1}{Z}\sum_s \frac{\partial E_s}{\partial X} e^{-\beta E_s} \\
&\because\ Z = \sum_s e^{-\beta E_s},\quad \frac{\partial Z}{\partial X} = -\beta \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial X} e^{-\beta E_s} \\
&\therefore\ Y = \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial X} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial X}
\end{aligned}}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z}$$

$$\boxed{\mu = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial N}\ln Z}$$

（3） 熵与配分函数：

$$Z=\sum_s e^{-\beta E_s}=Z(\beta,E_s)=Z(\beta,X)$$

$$\boxed{Y=\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial X}}$$

$$\mathrm{d}\ln Z=\frac{\partial \ln Z}{\partial X}\mathrm{d}X+\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\mathrm{d}\beta=\beta Y\mathrm{d}X-U\mathrm{d}\beta$$

$$=\beta Y\mathrm{d}X+\beta\mathrm{d}U-\mathrm{d}(\beta U)$$

$$\boxed{U=-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}}$$

$$\Rightarrow \beta(\mathrm{d}U+Y\mathrm{d}X)=\mathrm{d}\ln Z+\mathrm{d}(\beta U)$$

$$=\mathrm{d}(\ln Z-\beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}),\quad \beta=1/k_BT$$

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-Y\mathrm{d}X\Rightarrow T\mathrm{d}S=\mathrm{d}U+Y\mathrm{d}X\Rightarrow \frac{1}{k_B}\mathrm{d}S=\mathrm{d}(\ln Z-\beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta})$$

$$\boxed{S=k_B(\ln Z-\beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta})=k_B(\ln Z+\beta U)}$$

（4） 自由能F与配分函数：

$$\boxed{\begin{aligned} F &\equiv U - TS \\ &= U - Tk_B(\ln Z + \beta U) \\ &= -k_B T \ln Z \end{aligned}}$$

结论：

（1） 热力学量都是配分函数Z的函数，只要求得配分函数，一切热力学量都可计算

（2） 这些热力学量与配分函数Z的函数中，以自由能F的最简单，因此，一般先计算自由能！

自由能：

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

内能：

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

熵：$F = U - TS$

$$S = \frac{U - F}{T}$$

压强：

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

作业*. 热力学量与巨配分函数:

若使用开放系统的巨配分函数， $\xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s} e^{-\alpha N - \beta E_s}$

采用与正则分布类似的推导，可得如下热力学公式:

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \xi$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \xi$$

$$Y = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial X} \ln \xi$$

$$S = k \left[\ln \xi + \beta U + \alpha \bar{N} \right]$$

推导左边四个公式

附录：配分函数Z的时间演化因子的关系

将态的时间演化

$$\left|\psi,t\right\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\left|\psi,t_0\right\rangle$$

进入坐标表象

$$\begin{aligned}\left\langle\vec{x}''\middle|\psi,t\right\rangle &= \left\langle\vec{x}''\right|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\left|\psi,t_0\right\rangle \\ &= \int d^3\vec{x}'\left\langle\vec{x}''\right|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\left|\vec{x}'\right\rangle\left\langle\vec{x}'\middle|\psi,t\right\rangle\end{aligned},$$

定义演化算符的矩阵元

$$K(\vec{x}'',t;\vec{x}',t_0) = \left\langle\vec{x}''\right|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\left|\vec{x}'\right\rangle,$$

有

$$\psi(\vec{x}'',t) = \int d^3\vec{x}'K(\vec{x}'',t;\vec{x}',t_0)\ \psi(\vec{x}',t_0),$$

$$\psi(\vec{x}'',t)=\int d^3\vec{x}'K(\vec{x}'',t;\vec{x}',t_0)\ \psi(\vec{x}',t_0)\ ,$$

说明$K(\vec{x}'',t;\vec{x}',t_0)$是传播子，将时空中的初态波函数$\psi(\vec{x}',t_0)$传播到末态波函数$\psi(\vec{x}'',t_0)$。积分意味着初态所有可能的空间位置都对末态有贡献。

考虑到上述推导中已暗含$t>t_0$，故传播子的严格定义是

$$K(\vec{x}'',t;\vec{x}',t_0)=\left\langle\vec{x}''\right|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\left|\vec{x}'\right\rangle\theta(t-t_0)\ ,$$

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}K(\vec{x}'',t;\vec{x}',t_0)&=\left\langle\vec{x}''\right|\hat{H}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\left|\vec{x}'\right\rangle\theta(t-t_0)+i\hbar\left\langle\vec{x}''\right|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\left|\vec{x}'\right\rangle\delta(t-t_0)\\
&=\int d^3\vec{x}\left\langle\vec{x}''\right|\hat{H}\left|\vec{x}\right\rangle\left\langle\vec{x}\right|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\left|\vec{x}'\right\rangle\theta(t-t_0)+i\hbar\left\langle\vec{x}''\middle|\vec{x}'\right\rangle\delta(t-t_0)\ ,\\
&=\int d^3\vec{x}\hat{H}(\vec{x}'')\delta(\vec{x}''-\vec{x})K(\vec{x},t;\vec{x}',t_0)+i\hbar\left\langle\vec{x}''\middle|\vec{x}'\right\rangle\delta(t-t_0)\\
&=\hat{H}(\vec{x}'')K(\vec{x}'',t;\vec{x}',t_0)+i\hbar\delta(\vec{x}''-\vec{x}')\delta(t-t_0)
\end{aligned}$$

即

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\hat{H}(\vec{x}'')\right)K(\vec{x}'',t;\vec{x}',t_0)=i\hbar\delta(\vec{x}''-\vec{x}')\delta(t-t_0)$$

注意到

$$\begin{aligned}\int d^3\vec{x}'K(\vec{x}',t;\vec{x}',0) &= \int d^3\vec{x}'\langle\vec{x}'|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|\vec{x}'\rangle \\ &= \sum_E\int d^3\vec{x}'\langle\vec{x}'|E\rangle\langle E|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|\vec{x}'\rangle \\ &= \sum_E\int d^3\vec{x}'\langle E|x'\rangle\langle x'|E\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \\ &= \sum_E e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \\ &= \text{配分函数}Z=\sum_E e^{-E/T}\end{aligned}$$

表明虚时封闭传播子与统计热力学的关系。