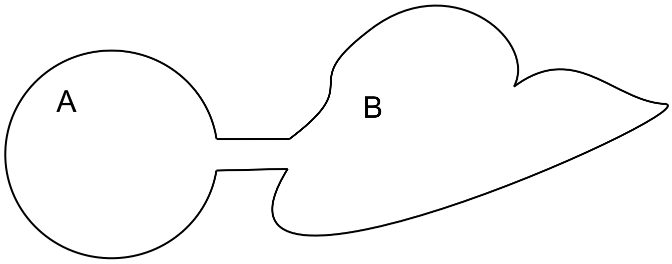
第四章 经典系统

1. 热辐射（光子气体）

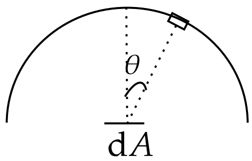
对于一个温度T的材料，我们想要得到其通过电磁波辐射单位时间单位面积释放的能量。因此在理论分析时，我们试建立一个理想化的材料，使之具有这样的性质：这种材料能够吸收外来的全部电磁辐射，并且不会有任何的反射与透射，对于这样的材料，我们称其为黑体。

首先定义能流密度$K(\nu)$:能流密度指单位时间单向通过面元的能量。显然对于黑体，$K(\nu)$即为热辐射功率。我们接下来将argue该函数只与温度有关。



若A、B与黑体的其他细节有关，那么想象两个细节（形状、大小、材质等）不同的黑体空窨A、B，使得在相同温度T下$K_A(\nu) \neq K_B(\nu)$,则A、B间有能量流动，违反热力学第二定律。由此可知黑体的热辐射功率是一个只与温度T有关的普适函数。

我们接下来定义$U(\nu)$为电磁波单位频率的能量密度，下计算 $K(\nu) \propto c\, U(\nu)$[1].



考虑一个面元$\mathrm{d}A$, 在$\mathrm{d}t$时间内吸收的能量为：

$$K(\nu)\mathrm{d}\nu\mathrm{d}A = U(\nu)d\nu\int_0^{cdt}\int_0^{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} r^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r \times \frac{\mathrm{d}A\cos\theta}{4\pi r^2}$$

$$= (c\mathrm{d}t)\mathrm{d}A \times U(\nu)\mathrm{d}\nu \times \frac{1}{4\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\mathrm{d}\theta\sin\theta\cos\theta \times 2\pi = \frac{1}{4}(c\mathrm{d}t)U(\nu)\mathrm{d}\nu\mathrm{d}A$$

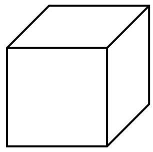
[1] $K(\nu)\mathrm{d}\nu$量纲：$\dfrac{E}{tL^2}$, $U(\nu)\mathrm{d}\nu$量纲：$\dfrac{E}{L^3}$，从量纲上看是差了个速度

$$\boxed{K(\nu) = \frac{1}{4} c U(\nu)}$$

接下来我们计算一下$U(\nu)$，$U(\nu)$由电磁波的特性决定。考虑一个$L\times L\times L$的盒子，计算盒子里电磁波的能量。电磁波取周期性边界条件：$\Psi \sim e^{i\frac{2n_x\pi x}{L}} e^{i\frac{2n_y\pi y}{L}} e^{i\frac{2n_z\pi z}{L}}$，自由度除了波矢$(n_x, n_y, n_z)$外，还有偏振自由度：$\sigma = \pm 1$. 因此电磁波能级可以用$(\vec{n}, \sigma) = (n_x, n_y, n_z, \sigma)$标定，可以算出$\varepsilon_{(\vec{n},\sigma)} = h\nu_{(\vec{n},\sigma)}$, 其中

$$\nu_{(\vec{n},\sigma)} = \frac{c}{L}\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \tag{1}$$

令$m_{(\vec{n},\sigma)}$为能级$(\vec{n}, \sigma)$上的占据数，那么一个微观状态可以用所有能级的占据数表示:$\{m_{(\vec{n},\sigma)}\}$.



由此可以计算配分函数和其他热力学量：

$$z = \sum_{\{m_{(\vec{n},\sigma)}\}} e^{-\beta \Sigma_{\vec{n},\sigma} m_{(\vec{n},\sigma)} \frac{hc}{L}\sqrt{\vec{n}^2}} = \Pi_{\vec{n},\sigma} \Sigma_m e^{-\beta m \frac{hc}{L}\sqrt{\vec{n}^2}} = \Pi_{\vec{n},\sigma} \frac{1}{1 - e^{-\beta\frac{hc}{L}\sqrt{\vec{n}^2}}} \tag{2}$$

$$F = -k_B T \ln z = +k_B T \sum_{\vec{n},\sigma} \ln\left(1 - e^{-\beta\frac{hc}{L}\sqrt{\vec{n}^2}}\right) = 2k_B T \sum_{\vec{n}} \ln\left(1 - e^{-\beta\frac{hc}{L}\sqrt{\vec{n}^2}}\right) \tag{3}$$

其中 $\vec{n}^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. 使用传统艺能，定义态密度[2]$D(\nu) \equiv \sum_{\vec{n}} \delta(\nu - \nu(\vec{n}))$，把$F$的表达式改写成态密度的形式：

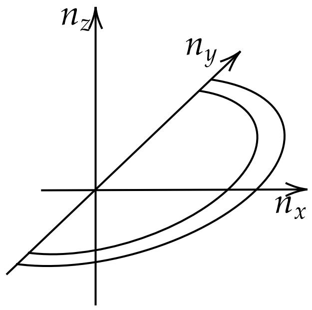
$$F = 2k_B T \sum_{\vec{n}} \ln\left(1 - e^{-\frac{\beta hc}{L}\sqrt{\vec{n}^2}}\right) \times \int \mathrm{d}\nu\ \delta(\nu - \nu(\vec{n})) = 2k_B T \int \mathrm{d}\nu\ D(\nu) \ln\left(1 - e^{-\frac{\beta hc}{L}\sqrt{\vec{n}^2}}\right) \tag{4}$$

根据态密度的定义，有[3]：

$$D(\nu)\mathrm{d}\nu = 4\pi n^2 \mathrm{d}n \tag{5}$$

[2] 这个态密度没有考虑偏振

[3] $D(\nu)d\nu = 4\pi n^2 dn$就表示(n_x, n_y, n_z)空间里的一个厚度为$\mathrm{d}n$的球壳。



由(1)，有

$$D(\nu) = 4\pi n^2 \times \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\nu} = 4\pi \frac{L^2\nu^2}{c^2} \times \frac{L}{c} = 4\pi \left(\frac{L}{c}\right)^3 \nu^2$$

回到我们的$L \times L \times L$的盒子，盒子里频率为$\nu \sim \nu + \mathrm{d}\nu$的电磁波的能量为[4]

$$U(\nu)\mathrm{d}\nu\, L^3 = \left(2 \times 4\pi n^2 \mathrm{d}n\right) \times \overline{m(\nu)} \times h\nu$$

$\overline{m(\nu)}$表示频率为ν对应能级的粒子占据数，有[5]

$$\overline{m(\nu)} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

则

$$U(\nu)\mathrm{d}\nu\, L^3 = 8\pi \left(\frac{L}{c}\right)^3 \nu^2 \mathrm{d}\nu \times \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

推出[6]

$$\boxed{U(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}}$$

2. 固体热容

2.1. 经典统计理论

考虑一个cubic lattice，其中有N个原子，每个原子的振动情况由六个参数刻画：(q_1, q_2, q_3)， (p_1, p_2, p_3)。因此系统的微观状态可由 $(\vec{q}_{i=1,\ldots,N}, \vec{p}_{i=1,\ldots N})$表示。此外，还可以写出总能量：$E = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \vec{q}_i^{\,2} \right)$.下面运用sommerfeld 量子化理论[7]计算配分函数：

[4] 第二个式子中$2 \times 4\pi n^2 \mathrm{d}n$中的2来自偏振自由度, $2 \times 4\pi n^2 \mathrm{d}n$同上，是球壳体积。

[5] 这里满足玻色爱因斯坦分布（why？？）

[6] 这个公式很好，很容易测，只有h和k_B需要拟合。只要测热辐射就可以知道遥远恒星的温度。

[7] 忘记的话请见第一章，简单来说就是把Σ_r用$\frac{1}{h^{3N}} \int d^3\vec{q}_1 \cdots d^3\vec{q}_N d^3\vec{p}_1 \cdots d^3\vec{p}_N$ 替换。

$$z=\Sigma_r e^{-\beta E_r}=\frac{1}{h^{3N}}\int \mathrm{d}^3\vec{q}_1\cdots\mathrm{d}^3\vec{q}_N\mathrm{d}^3\vec{p}_1\cdots\mathrm{d}^3\vec{p}_N e^{-\beta\Sigma_{i=1}^{N}\left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\vec{q}_i^2\right)}$$

$$=\frac{1}{h^{3N}}\prod_{i=1}^{3N}\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\, e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2q^2\right)}=\frac{1}{h^{3N}}\mathbb{Z}^{3N}$$

其中$\mathbb{Z}=\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\, e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2q^2\right)}=\frac{2\pi}{\beta\omega}$(回忆高斯积分）。有了配分函数，可以导出各大热力学量：

$$\overline{E}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z=-3N\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln\frac{2\pi}{\beta h\omega}\right)=3N\left(\frac{\beta h\omega}{2\pi}\frac{2\pi}{\beta^2h\omega}\right)=3Nk_BT$$

$$F=-\frac{1}{\beta}\ln z=-3Nk_BT\ln\left(\frac{2\pi}{h\omega}k_BT\right)$$

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=3Nk_B\ln\left(\frac{2\pi k_BT}{h\omega}\right)+3Nk_BT\left(\frac{h\omega}{2\pi k_BT}\frac{2\pi}{h\omega}k_B\right)=3Nk_B\ln\left(\frac{2\pi k_BT}{h\omega}\right)+3Nk_B$$

$$C_v=\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}=3Nk_B$$

然后发现定容比热是一个与温度无关的常数。此外，只要我们的能量写成正则坐标的形式是个二次型$\left(\lambda_ix_i^2+\lambda_i{}'P_i^2\right)$，就满足能量均分定理，即每个自由度($\lambda_ix_i^2$或$\lambda_i{}'P_i^2$)的能量都是$\frac{1}{2}k_BT.$

2.2. 量子理论

能量量子化取值：$\varepsilon_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$，微观状态可用$\left\{n_j^{(i)}\right\}$标定,$i=1,2,...,N$, $j=1,2,3.$

$$\begin{array}{cccccc} & 1 & 2 & 3 & \cdots & N\\ x_1 & n_1^{(1)} & n_1^{(2)} & \vdots & & \vdots\\ x_2 & n_2^{(1)} & n_2^{(2)} & & & \\ x_3 & n_3^{(1)} & n_3^{(2)} & & & \end{array}$$

可以写出配分函数：

$$z=\sum_{\left\{n_j^{(i)}\right\}}e^{\Sigma_{i,j}-\beta\left(n_j^{(i)}+\frac{1}{2}\right)h\nu}=Z^{3N}$$

其中$Z=\sum_n e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu}=\frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1-e^{-\beta h\nu}}$,然后就可以导出各大热力学量了：

$$F=-\frac{1}{\beta}\log Z=-3Nk_BT\ln Z$$

$$C_v=3Nk_B\left(\frac{hv}{k_BT}\right)^2\frac{e^{hv/k_BT}}{\left(e^{hv/k_BT}-1\right)^2}$$

3. 元激发有效模型：声子与旋子

我们首先解释什么是有效模型。很多时候，我们直接从微观模型出发建立的模型非常复杂，这时就需要引入一些方便计算的有效模型。元激发，又叫准粒子，用于描述宏观物体处于低激发态时的物理性质。不同物理模型对应着不同准粒子，这些独立的准粒子的集合体就是一种有效模型，它们使本来复杂的多体问题变得易于处理。常见的元激发有: 声子，旋子, 自旋波量子/磁子, 极化子, 能带底的电子, 能带顶的空穴等。

再来解释什么是声子：晶格振动的能量是量子化的, 与光子相似, 这种能量量子被称为声子Q。声子是凝聚态物质中原子（或分子）振动的集体激发, 常用来描述晶格振动的一种准粒子。我们引入声子可以将（晶格离子间的）相互作用的复杂描述简化为非相互作用的集体激发(声子) 的简单描述。直观地, 声子很像光子, 光子是电磁场的集体激发，声子是晶格位移场的集体激发。

我们接下来介绍液氦的超流态元激发与热力学性质。液氦在低温下会发生λ相变，从正常流体变成超流体。在1atm 下，相变温度 $T_\lambda\approx 2.2K$. 在$0<T<T_\lambda$时，我们采用二流体模型：液氦流体中同时存在正常流体和超流体。当温度略小于T_λ时，超流体占比很小，而当温度极接近于0时，系统几乎全是超流体。本章主要讨论零温附近液氦流体的性质。

朗道假定在零温附近液氦流体中存在两种不同的元激发，一种是声子，另一种是旋子，二者都是玻色子。下面进入统计物理的套路：我们有量子化的波矢
$\vec{k}=\left(\frac{2n_x\pi}{L},\frac{2n_y\pi}{L},\frac{2n_z\pi}{L}\right)$和波函数$\psi(\vec{x})\sim e^{ik_xx}e^{ik_yy}e^{ik_zz}$，自然有量子化的动量 $\vec{p}=\hbar\vec{k}$.

由此可得声子的单粒子能级$\varepsilon_1(\vec{p})=c_1|\vec{p}|$ 和旋子的单粒子能级$\varepsilon_2(\vec{p})=\Delta+\frac{(|\vec{p}|-p_0)^2}{2m^*}$，我们还可以用$\left\{m_{\vec{p}}^{[1]},m_{\vec{p}}^{[2]}\right\}$表出系统的微观状态，其中$m_{\vec{p}}^{[1]}$表示声子各能级的微观占据数，$m_{\vec{p}}^{[2]}$表示旋子各能级的微观占据数。进一步写出配分函数：

$$z=\sum_{m_{\vec{p}}^{[1]},m_{\vec{p}}^{[2]}}e^{-\beta\left(\sum_{\vec{p}}m_{\vec{p}}^{[1]}\varepsilon_1(\vec{p})+\sum_{\vec{p}}m_{\vec{p}}^{[2]}\varepsilon_2(\vec{p})\right)}=z_1z_2$$

其中$z_1=\sum\limits_{m_{\vec{p}}}e^{-\beta\Sigma_{\vec{p}}m_{\vec{p}}\varepsilon_1(\vec{p})},z_2=\sum\limits_{m_{\vec{p}}}e^{-\beta\sum_{\vec{p}}m_{\vec{p}}\varepsilon_2(\vec{p})}$. 现对二者分别计算。

声子部分：

我们发现声子和光子其实差不多，只不过一个是声速，一个是光速，并且声子没有偏振自由度。因此可以直接类比光子的配分函数(2)，写出z_1：$z_1=\Pi_{\vec{p}}\left(1-e^{-\beta c_1|\vec{P}|}\right)$. 同样地，还可以计算$F_1$，并写成态密度的形式：

$$F_1 = k_BT\sum_{\vec{p}}\ln\left(1-e^{-\beta c_1|\vec{P}|}\right) = k_BT\int \mathrm{d}\varepsilon D_1(\varepsilon)\ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon}\right)$$

其中$D_1(\varepsilon) = 4\pi\left(\frac{L}{hc_1}\right)^3\varepsilon^2$. 对$\varepsilon$做无量纲化处理，令$\varepsilon = k_BT\,x$，并将$D_1(\varepsilon)$代入上式，推出

$$\frac{F_1}{V} = \frac{4\pi k_BT}{(hc_1)^3}\int \mathrm{d}\varepsilon\ \varepsilon^2\ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon}\right) = \frac{4\pi(k_BT)^4}{(hc_1)^3}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\ x^2\ln\left(1-e^{-x}\right)$$
$$= -\frac{4\pi(k_BT)^4}{3(hc_1)^3}\int_0^{+\infty}dx\ \frac{x^3}{e^x-1} = -\Gamma(4)\frac{4\pi(k_BT)^4}{3(hc_1)^3}g_4(1) = -\frac{4\pi^5(k_BT)^4}{45(hc_1)^3}$$

最后一个等号用到了$g_4(1)\propto\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$. 有了自由能，所有的热力学性质也都有了：

$$S_1 = -\left.\frac{\partial F_1}{\partial T}\right|_V = \frac{16\pi^5}{45}\frac{(k_BT)^3}{(hc_1)^3}\times(k_BV)$$

$$C_{V,1} = T\left.\frac{\partial S_1}{\partial T}\right|_V = \frac{16\pi^5}{15}\left(\frac{k_BT}{hc_1}\right)^3(k_BV)\propto T^3$$

旋子部分：

$$z_2 = \Pi_{\vec{p}}\frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon_2(P)}}$$

$$F_2 = k_BT\Sigma_{\vec{p}}\ln\left[1-e^{-\beta\varepsilon_2(p)}\right] = k_BT\int\frac{\mathrm{d}^3\vec{p}}{\left(\frac{h}{c}\right)^3}\ln\left[1-e^{-\beta\varepsilon_c(p)}\right]$$
$$= \frac{V}{h^3}(k_BT)\times(4\pi)\int\mathrm{d}p\ p^2\ln\left[1-e^{-\beta\varepsilon_L(p)}\right]$$

类似地，对p做一个无量纲化处理: $p-p_0 = \sqrt{2m^*k_BT}x$ ； $x_0 = \frac{p_0}{\sqrt{2m^*k_BT}}$. 推出

$$\frac{F_2}{V} = \frac{4\pi k_BT}{h^3}\left(\sqrt{2m^*k_BT}\right)^3\times\int_{-x_0}^{+\infty}\mathrm{d}x\ (x_0+x)^2\ln\left[1-e^{-\frac{\Delta}{k_BT}}e^{-x^2}\right]$$

当$T\to 0, x_0 >> 1$，同时考虑到$[-\infty,-x_0]$上e^{-x^2}衰减很快，因此可以把$\int_{-x_0}^{+\infty}$近似换成$\int_{-\infty}^{+\infty}$，此时：

$$\frac{F_2}{V}\approx\frac{4\pi k_BT}{h^3}\left(\sqrt{2m^*k_BT}\right)^3\times(x_0)^2\times\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\left[1+2\left(\frac{x}{x_0}\right)+\left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right]\ln\left[1-e^{-\frac{\Delta}{k_BT}}e^{-x^2}\right]$$

$$\approx \frac{4\pi k_B T}{h^3}\left(\sqrt{2m^* k_B T}\right)^3 \times (x_0)^2 \times \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \left[1+2\left(\frac{x}{x_0}\right)+\left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right]\left(-e^{-x^2} e^{-\frac{\Delta}{k_0 T}}\right)$$

我们考察这个积分，由于e^{-x^2}的存在，x在0附近才会对积分结果有较多贡献，而此时

$2\left(\frac{x}{x_0}\right)+\left(\frac{x}{x_0}\right)^2$

是小量，可以忽略。因此

$$\frac{F_2}{V} \approx \frac{4\pi k_B T}{h^3}\left(\sqrt{2m^* k_B T}\right)^3 \times (x_0)^2 \times \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \ -e^{-x^2} e^{-\frac{\Delta}{k_0 T}}$$

$$\approx -\frac{4\pi^{3/2} k_B T \left(2m^* k_\Delta T\right)^{1/2} p_0^2}{h^3} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} = -(k_B T) \times \frac{4\pi p_0^2}{h^3}\sqrt{2\pi m^* k_B T}\, e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$$

有了自由能，所有的热力学性质也都有了。下面计算S_2和$C_{V,2}$：

$$S_2 = -\left.\frac{\partial F_2}{\partial T}\right|_V = \frac{6\pi k_B p_0^2}{n^3}\sqrt{2\pi m^* k_B T} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} + \frac{\Delta}{k_B T^2}(k_B T) \times \frac{4\pi p_0^2}{h^3}\sqrt{2\pi m^* k_B T}\, e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$$

$$= \frac{4\pi p_0^2}{h^3}\sqrt{2\pi m^* k_B T}\, e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \times \left(\frac{3}{2}k_B + \frac{\Delta}{T}\right)$$

$$C_{V,2} = \left. T\frac{\partial S_2}{\partial T}\right|_V = \frac{4\pi p_0^2}{h^3}\sqrt{2\pi m^* k_B T}\, e^{-\frac{\Delta}{k\Delta T}} \times \left(\frac{3}{4}k_B + \frac{\Delta}{T} + \frac{\Delta^2}{k_B T^2}\right) \sim T^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$$

4. 负温度系统

可以从平均能量或平均自旋的角度来理解负温度。考虑N个无相互作用的自旋,自旋有两种状态：向上和向下，存在一个磁场作用在这些自旋上。对于第i个自旋，如果自旋向上，那么自旋的能量为ε_i，若自旋向下，则自旋的能量为$-\varepsilon_i$，这也就是传说中的zeemann split.

$$\uparrow\ \uparrow\ \uparrow\ \downarrow\ \uparrow\ \cdots$$

那么我们不难知道系统的微观状态为$\{s_1, s_2, \cdots s_N\}$，其中 $s_i = \pm 1$,总能量为$E = \Sigma_{i=1}^N s_i \varepsilon_i$. 这里我们令$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \cdots = \varepsilon_N = \varepsilon$.由此可以写出配分函数：

$$Z = \sum_{\{s_{s_1} \cdots s_N\}} e^{-\beta E} = \prod_{i=1}^{N}\left[\Sigma_{s_i} e^{-\beta s_i \varepsilon_i}\right] = \Pi_{i=1}^N Z^*(\beta, \varepsilon_i) \tag{6}$$

其中$Z^*(\beta, \varepsilon_i) \equiv e^{-\beta\varepsilon_i} + e^{\beta\varepsilon_i}$.由此计算$\overline{E}$:

$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \sum_i -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z^*(\beta, \varepsilon_i) = \sum_i \frac{\varepsilon_i\left(e^{-\beta\varepsilon_i} - e^{\beta\varepsilon_i}\right)}{e^{\beta\varepsilon_i} + e^{-\beta\varepsilon_i}} = -N \times \left[\frac{\varepsilon\left(e^{\beta\varepsilon} - e^{-\beta\varepsilon}\right)}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}}\right] \tag{7}$$

当$\overline{E} > 0$时，对应$\beta > 0$,亦即$T > 0$;$\overline{E} < 0$时，对应$\beta < 0$,亦即$T < 0$,此时即为负温度。
也可以计算$\overline{s_i}$:

$$\begin{aligned}\overline{s_i} &= \frac{1}{Z}\sum_{s_1\cdots s_N} s_i e^{-\beta\sum_{i=1}^N s_i\varepsilon_i} = \frac{1}{Z}\sum_{s_1\cdots s_N} -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_i}e^{-\beta\sum_{i=1}^N s_i\varepsilon_i} \\ &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_i}\ln Z = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_i}\ln Z^*(\beta,\varepsilon_i) = \frac{e^{-\beta\varepsilon}-e^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}}\end{aligned} \tag{8}$$

类似地，有当$\overline{s_i} < 0$时，对应$\beta > 0$,亦即$T > 0$;$\overline{s_i} > 0$时，对应$\beta < 0$,亦即$T < 0$,此时即为负温度。

那么如何在现实中制备负温度？在正温度下，有：$\begin{cases} P(s=-1) = \dfrac{e^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}} \\ P(s=+1) = \dfrac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}} \end{cases}$,将磁场翻转，有$\varepsilon' = -\varepsilon$,在翻转的瞬间，系统来不及响应，因此各自旋状态对应的概率不变：

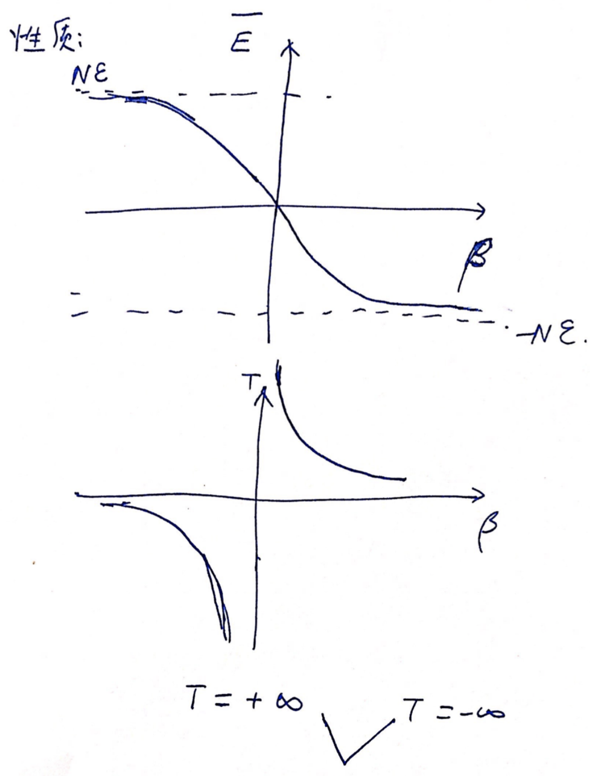
$$\begin{cases} P(s=-1) = \dfrac{e^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}} = \dfrac{e^{\beta'\varepsilon'}}{e^{\beta'\varepsilon'}+e^{-\beta'\varepsilon'}} \\ P(s=+1) = \dfrac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}} = \dfrac{e^{-\beta'\varepsilon'}}{e^{\beta'\varepsilon'}+e^{-\beta'\varepsilon'}} \end{cases}$$

因此$\beta' = -\beta$,构造出负温度。这个例子中我们通过翻转自旋能量ε来得到负温度；在更一般的情况中，我们通过翻转哈密顿量$\mathrm{H} \to -\mathrm{H}$来得到负温度。

刚刚讨论的是翻转的瞬间，那么当翻转一段时间后，这个系统能否稳定？要想使负温度稳定存在，首先，系统与外界的耦合要尽量弱[8]。其次系统能量要有上限，比如不可能在连续运动自由度上实现负温度，因为这种情况下动能没有上限。不过实验表明，限制在光晶格里的运动自由度上可以实现负温度[9]。值得注意的是，只有在连续运动的系统中，温度才表示无规则热运动的剧烈程度；在离散运动系统中，温度只是在描述统计分布。不过当这两种系统相接触，二者达到热平衡时温度必须相等这点是不变的。系统的平均能量有如下性质：

[8] 1951, Purcell, Pound, Phys, Rev 81, 279(1951) 核自旋.

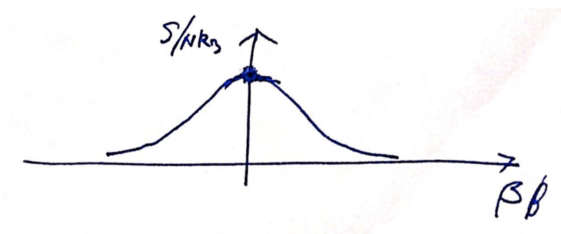
[9] Bloch group, Science 339,52-55(2013) 冷原子



这很好理解，因为β越大，自旋处于基态概率越大，平均能量越小。此外，对于熵，有：

$$
\begin{aligned}
S &= -(F-\overline{E})/T = k_B\left[\ln z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\log z\right] \\
&= Nk_B\left[\ln\left(e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}\right) - \frac{1}{k_BT}\frac{\varepsilon\left(e^{\beta\varepsilon}-e^{-\beta\varepsilon}\right)}{e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}}\right] \\
&= Nk_B\ln\left(e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}\right) - N\left(\frac{\varepsilon}{T}\right)\frac{e^{\beta\varepsilon}-e^{-p\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}}
\end{aligned}
$$

即温度为零的时候系统处于完全无序的状态，熵最大。随着温度的改变，熵逐渐减小。



5. 非理想气体

我们在第三章中讨论的都是无相互作用的理想气体，现在我们将处理一下有相互作用的非理想气体。假设体系中有N个粒子，质量均为m，则体系总能量为

$$
E = \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}U(\vec{x}_i-\vec{x}_j)
$$

其中$\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} U(\vec{x}_i-\vec{x}_j)$为相互作用产生的势能项, 我们采用硬核+范德瓦尔斯气体的模型:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} +\infty & |\vec{r}| < r_0 \\ -U_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & |\vec{r}| \geqslant r_0 \end{cases} \tag{9}$$

写出配分函数

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{h^{3N}}\int \mathrm{d}^3\vec{x}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{x}_N \mathrm{d}^3\vec{p}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{p}_N e^{-\beta E} \\ &= \frac{1}{h^{3N}}\int \mathrm{d}^3\vec{p}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{p}_N e^{-\beta\Sigma_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} \int \mathrm{d}^3\vec{x}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{x}_N e^{-\frac{\beta}{2}\Sigma_{i\neq j} U(\vec{x}_i-\vec{x}_j)} \end{aligned}$$

先对动能项积分，并代入德布罗意波长 $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$:

$$\frac{1}{h^{3N}}\int \mathrm{d}^3\vec{p}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{p}_N e^{-\beta\Sigma_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} = \frac{1}{h^{3N}}\left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\right)^{3N} = \frac{1}{\lambda_T^{3N}}$$

令相互作用项为$Q(N,\beta,V)$:

$$Q(N,\beta,V) = \int \mathrm{d}^3\vec{x}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{x}_N e^{-\frac{\beta}{2}\Sigma_{i\neq j} U(\vec{x}_i-\vec{x}_j)}$$

配分函数z可改写为:

$$z = \frac{1}{\lambda_T^{3N}} Q(N,\beta,V)$$

定义$\phi_{ij} \equiv e^{-\beta U(\vec{x}_i-\vec{x}_j)} - 1$，当$\beta U \to 0$时，$\phi_{ij} \to 0$. 则有[10]

$$\begin{aligned} Q(N,\beta,V) &= \int \mathrm{d}^3\vec{x}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{x}_N \Pi_{i<j} e^{-\beta U(\vec{x}_i-\vec{x}_j)} = \int \mathrm{d}^3\vec{x}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{x}_N \Pi_{i<j}(\phi_{ij}+1) \\ &= \int \mathrm{d}^3\vec{x}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{x}_N \left[1 + \Sigma_{i<j}\phi_{ij} + O\left(\phi^2\right)\right] \end{aligned}$$

对被积函数的第一项积分，得到V^N；对被积函数的第二项积分，以$\phi_{1,2}$为例，有:

$$\int \mathrm{d}^3\vec{x}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{x}_N\, \phi_{1,2} = V^{N-2}\int \mathrm{d}^3\vec{x}_1 \mathrm{d}^3\vec{x}_2 \phi_{1,2} = V^{N-1}\int \mathrm{d}^3\vec{r}\left[e^{-\beta U(\vec{r})} - 1\right]$$

其中$\vec{r} \equiv \vec{x}_1 - \vec{x}_2$. 由此可得

$$Q \approx V^N + \frac{1}{2}N(N-1)V^{N-1}\int \mathrm{d}^3\vec{r}\left[e^{-\beta U(\vec{r})} - 1\right]$$

[10] 最后一个等号的展开要求$\phi_{ij} \ll \frac{1}{N}$，但这在热力学极限下不make sense.

$$\ln Q(N,\beta,V) \approx N\ln V + \ln\left[1 + \frac{N^2}{2V}\int \mathrm{d}^3\vec{r}\left(e^{-\beta U(\vec{r})} - 1\right)\right]$$

定义位力系数 $B_2 \equiv -\dfrac{N}{2}\displaystyle\int \mathrm{d}^3\vec{r}\left(e^{-\beta U(\vec{r})} - 1\right)$，则有
$\ln Q(N,\beta,V) \approx N\ln V + \ln\left[1 - \dfrac{N}{V}B_2\right]$. 由此可以写出各大热力学量：

$$F(N,T,V) = -k_BT\ln Z = 3Nk_BT\ln(\lambda_T) - k_BT\ln Q \tag{10}$$

$$P \approx -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{N_1T} \approx k_BT\left[\frac{N}{V} + \frac{N}{V^2}B_2\right] = \frac{Nk_BT}{V}\left[1 + \frac{B_2}{V}\right] \tag{11}$$

考虑(9)，我们可以具体算一下B_2[11]:

$$\begin{aligned}
B_2 &= -\frac{N}{2}\int \mathrm{d}^3\vec{r}\left[e^{-\beta U(\vec{r})} - 1\right] = -\frac{N}{2}\times 4\pi\int_0^{+\infty} r^2\mathrm{d}r\left[e^{-\beta U(r)} - 1\right] \\
&= -\frac{N}{2}\times 4\pi\left[-\frac{1}{3}r_0^3 + \int_0^{+\infty} r^2\mathrm{d}r\left[e^{-\beta U(r)} - 1\right]\right] \\
&= \frac{2\pi N}{3}r_0^3 - 2\pi N\int_{r_0}^{+\infty} r^2\mathrm{d}r\times\beta U_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 = \frac{2\pi N}{3}r_0^3 - \frac{2\pi N}{3}\beta U_0 r_0^6 r_0^{-3} \\
&= 2\pi N\left(\frac{1}{3}r_0^3 - \frac{1}{3}\frac{U_0}{k_BT}r_0^3\right) \equiv Nb - \frac{Na}{k_BT}
\end{aligned}$$

其中$\frac{1}{3}r_0^3$表示近程排斥，$\frac{1}{3}\frac{U_0}{k_BT}r_0^3$表示远程吸引。代入压强表达式(11):

$$P = \frac{Nk_BT}{V}\left[1 + \frac{N}{V}b - \frac{N}{V}\frac{a}{k_BT}\right] \approx \frac{Nk_BT}{V\left(1 - \frac{N}{V}b\right)} - \left(\frac{N}{V}\right)^2 a$$

发现这就是范德瓦尔斯气体😂

[11] 第四个等号用了泰勒展开。