定态微扰论

微扰方程：原方程：$(\hat{H}^{(0)}+\hat{H}')\psi_n=E_n\psi_n$；
零级方程：$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)}=E_n\psi_n^{(0)}$；
一级方程：$(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(1)}=-(\hat{H}'-E_n^{(1)})\psi_n^{(0)}$；
二级方程：$(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(2)}=-(\hat{H}'-E_n^{(1)})\psi_n^{(1)}+E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$。

无简并的微扰论：能级一级修正：$E_n^{(1)}=H'_{nn}=\int\psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}\mathrm{d}\tau$；能级二级修正：$E_n^{(2)}=\sum_k\frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}$；波函数一级修正：$\psi_n^{(1)}(x)=\sum_{k\neq n}\frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}\psi_k^{(0)}(x)$。

推导过程 一级微扰推导：一级方程两边左乘 $\psi_n^{(0)*}$ 并积分：$\langle\psi_n^{(0)}|(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle=-\langle\psi_n^{(0)}|(\hat{H}'-E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle$ 得到：$0=-(H'_{nn}-E_n^{(1)})$，H'_{nn} 见上方，因此 $E_n^{(1)}=H'_{nn}$

一级波函数推导：一级方程两边左乘 $\psi_k^{(0)*}$ 并积分：
由 $\int\psi_k^{(0)*}\psi_m^{(0)}(x)\mathrm{d}x=\delta_{km}$ 对 $k\neq n$，得 $(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})\langle\psi_k^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle=\langle\psi_k^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle=H'_{kn}$
$a_{nk}^{(1)}=\langle\psi_k^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle=H'_{kn}/(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})$
代入 $\psi_n^{(1)}=\sum'_m a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)}$
二级能级推导：一级波函数修正带入二级方程得到：$(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(2)}=-\sum'_m\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\hat{H}'\psi_m^{(0)}+E_n^{(1)}\sum'_m\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}+E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$
利用正交性和左乘 $\psi_n^{(0)}$ 积分得到：$0=-\sum'_m\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\int\psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_m^{(0)}dt+E_n^{(2)}$
其中 $\int\psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_m^{(0)}dt=H'_{nm}$ 最终的二级微扰能量表达式: $E_n^{(2)}=\sum'_m\frac{H'_{mn}H'_{nm}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}$ 且 $H'_{nm}=(H'_{mn})^*$

带有简并的微扰论：
一级方程：$(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_{nl}^{(1)}=-(\hat{H}'-E_{nl}^{(1)})\psi_{nl}^{(0)}$；
零级波函数：$\psi_{nl}^{(0)}=\sum_{j=1}^k c_{jl}^{(0)}\phi_{nj}^{(0)}$；一级波函数：$\psi_{nl}^{(1)}=\sum_m c_{ml}^{(1)}\phi_m^{(0)}$，其中 $c_{ml}^{(1)}=\frac{\int\phi_m^{(0)*}\hat{H}'\psi_{nl}^{(0)}\mathrm{d}\tau}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}$；
一级能级修正：$E_{nl}^{(1)}$ 为 H' 对应子阵的本征值；二级能级修正：$E_{nl}^{(2)}=\sum_m\frac{|\int\phi_m^{(0)*}\hat{H}'\psi_{nl}^{(0)}\mathrm{d}\tau|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}$。

zeeman 效应：
实验证明，在外磁场中原子的能级会发生分裂。理论解释：电子的磁矩和外磁场有附加的相互作用能。$U_m=-\vec{M}\cdot\vec{B}=-M_zB=\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)$，能量本征值改为：$E_{nlm_lm_s}=E_n+\frac{eB\hbar}{2\mu}(m_l+2m_s)$，$(m_s=\pm\frac{1}{2})$。

量子跃迁

从一个能量本征态跃迁到另一个能量本征态，同时放出或吸收一定的能量。无扰动时无跃迁，有扰动时有跃迁。代入薛定谔方程：$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=(\hat{H}_0+\hat{H}'(t))\Psi(t)$
将 Ψ 按 $\hat{H}_0$ 本质函数系 $\{\phi_n\}$ 展开，$\Psi(x,t)=\sum_n c_n(t)\phi_n(x)$，$|c_m(t)|^2$ 是 $|k\rangle\to|m\rangle$ 的跃迁几率。设 $c_n(t)=a_n(t)\exp\{-\frac{iE_nt}{\hbar}\}$，
带入得到 $i\hbar\sum_n\dot{a}_n(t)\exp\left(-\frac{iE_nt}{\hbar}\right)\phi_n=\sum_n a_n(t)\exp\left(-\frac{iE_nt}{\hbar}\right)\hat{H}'(t)\phi_n$，两边左乘 ϕ_m^* 利用正交性 $\langle\phi_m|\phi_n\rangle=\delta_{mn}$ 得到严格方程：$i\hbar\dot{a}_m(t)=\sum_n H'_{mn}(t)e^{i\omega_{mn}t}a_n(t)$
其中 $\omega_{mn}=\frac{1}{\hbar}(E_m-E_n)$ 为固有角频率。

含时间微扰法：系数展开: $a_m(t)=a_m^{(0)}+a_m^{(1)}(t)+\ldots$
零级近似: $i\hbar\frac{da_m^{(0)}}{dt}=0\Rightarrow a_m^{(0)}(t)=a_m^{(0)}(0)$
初始条件: $a_n^{(0)}=a_n^{(0)}(0)=\delta_{nk}$
一级近似: $i\hbar\frac{da_m^{(1)}}{dt}=\sum_n H'_{mn}(t)e^{i\omega_{mn}t}a_n(0)=H'_{mk}(t')e^{i\omega_{mk}t}$ 积分得: 对 $m\neq k$，$a_m(t)=a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk}(t')e^{i\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t'$，
跃迁几率（处于 m 态的几率）为 $W_{k\to m}=|a_m(t)|^2$，跃迁速率为 $w=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|a_m(t)|^2$ 决定了光谱线相对强度。
玻尔理论只能给出谱线频率

光驱动原子的电偶极跃迁

$H'=e\vec{E}(t)\cdot\vec{x}=-e\vec{x}\cdot\vec{E}_0\sin(\omega t)$，$a_m(t)=a_m^{(1)}(t)=\frac{e\vec{x}_{mk}\cdot\vec{E}_0}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}-1}{i(\omega_{mk}+\omega)}-\frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{i(\omega_{mk}-\omega)}\right]$，共振条件为 $\omega_{mk}=\omega$ (吸收) 或 $\omega_{mk}=-\omega$ (受激辐射)。

选择定则

H' 矩阵元为零的跃迁被禁止，一般选择定则：$\hat{H}'_{mk}\neq0$，电偶极选择定则：$\vec{x}_{mk}=\int\psi_m^*(\vec{x})\vec{x}\psi_k(\vec{x})d\tau\neq0$，$|m\rangle$ 和 $|k\rangle$ 两态宇称相反，进一步考虑角动量选择准则得到 $\Delta l=\pm1$，$\Delta m=0,\pm1$；$\Delta m_s=0$

微扰法成立的必要条件：$|a_m^{(1)}(t)|^2\ll1$，尖锐共振 $\omega_{mk}-\omega=0$ 且 t 足够大时微扰法失效，需要严格求解 (Rabi 震荡)；微扰法对于通常的弱光在非共振情况一般是适用的。

Rabi 震荡 (非微扰理论)

考虑较强的激光与原子共振或近共振初始态条件：$a_1(0)=1$；$a_2(0)=0$，忽略非共振项：
由方程组：$i\frac{da_1}{dt}=\Omega a_2$，$i\frac{da_2}{dt}=\Omega^*a_1$，$\Omega=\frac{e\vec{E}_0\cdot\vec{x}_{12}}{2\hbar}$
得到：$\frac{d^2a_1}{dt^2}=|\Omega|^2a_1=0$ 解得：$a_1(t)=\cos(|\Omega|t)$，$a_2(t)=-i\frac{|\Omega|}{\Omega}\sin(|\Omega|t)$
对比微扰法，$i\frac{da_2}{dt}=\Omega^*a_1\approx\Omega^*$，得到 $a_2=-i\Omega^*t$，非微扰退化为微扰的条件为：$|\Omega|t\ll1$。

能量时间不确定关系

定义某个力学量 A 变化的特征时间为 $\tau\equiv\Delta A/|\frac{d\overline{A}}{dt}|$，
由 $\Delta A\Delta E\geq\frac{1}{2}|\overline{[A,H]}|$ 及 $\frac{d\overline{A}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[A,H]}$ 可以导出：$\tau=\frac{\Delta A}{|\frac{d\overline{A}}{dt}|}=\frac{\Delta A}{\frac{1}{\hbar}|\overline{[A,H]}|}\geq\frac{\Delta A}{\frac{1}{\hbar}(2\Delta A\Delta E)}=\frac{\hbar}{2\Delta E}$
由此可得：$\Delta E\cdot\tau_A\geq\hbar/2$

全同粒子

微观粒子内部属性要么全同，要么显著不同，同一种粒子内部属性全同；量子力学中，在两个波包的重叠区域不能区分 2 个全同粒子；全同粒子处于同一个环境中时，需要考虑粒子的不可区别性（全同性）
典型例子：多电子原子中的电子、固体中的“公用”电子、原子核中的核子等

Bose 子与 Fermi 子 交换任意两个粒子的全部坐标 (空间坐标 + 自旋坐标)，$\Psi(\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots)=C\Psi(\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots)$，交换对称 $(C=+1)$ 称为 Bose 子，交换反对称 $(C=-1)$ 称为 Fermi 子。Bose 子自旋 s 为整数 (例如光子自旋 1、介子自旋 0)，Fermi 子自旋 s 为半整数 (例如电子、质子、中子自旋 1/2)。复合粒子取决于总自旋 (例如中性原子取决于中子数，偶为 Bose，奇为 Fermi)。

两个全同粒子系统

分离变量形式特解 $\psi(q_1,q_2)=\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$ 不满足全同性要求，将其对称化 (反对称化) 处理：$\psi_\pm(q_1,q_2)=C[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\pm\psi_1(q_2)\psi_2(q_1)]$，

证明这个形式是唯一的
(1) 设波函数: $\psi(q_1,q_2)=c_1\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)+c_2\psi_1(q_2)\psi_2(q_1)$
(2) 交换性质: $\psi(q_2,q_1)=C\psi(q_1,q_2),(C=\pm1)$
(3) 代入求解: $(c_1-Cc_2)\psi_1(q_2)\psi_2(q_1)+(c_2-Cc_1)\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)=0$ (4) 解得: $c_2=Cc_1=\pm c_1$
(5) 最终形式: $\psi(q_1,q_2)=C'[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\pm\psi_1(q_2)\psi_2(q_1)]$

Pauli 不相容原理

不可能有两个或更多的费米子处于完全相同的单粒子态中
重要体现，如 - 元素周期表的物理根源（电子是费米子，每个壳层能够容纳的电子数有限）；- 固体中的能带填充（存在满带和不满带）- 电子束无法像激光那样输出 - 中子星（存在简并压强）。

Bose/Fermi 性质的不变性证明
设含时薛定谔方程: $i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H(q_1,q_2,\ldots)\Psi(t,q_1,q_2,\ldots)$
两个条件: 1) $H(q_2,q_1,\ldots)=H(q_1,q_2,\ldots)$ 2) $\Psi(t,q_2,q_1,\ldots)=C\Psi(t,q_1,q_2,\ldots)$ $(C=\pm1)$
由此可得: $\frac{\partial\Psi(t,q_2,q_1,\ldots)}{\partial t}=C\frac{\partial\Psi(t,q_1,q_2,\ldots)}{\partial t}$
时间演化: $\Psi(t+dt,q_2,q_1,\ldots)=\Psi(t,q_2,q_1,\ldots)+\frac{\partial\Psi(t,q_2,q_1,\ldots)}{\partial t}dt=C\Psi(t,q_1,q_2,\ldots)+C\frac{\partial\Psi(t,q_1,q_2,\ldots)}{\partial t}dt=C\Psi(t+dt,q_1,q_2,\ldots)$

全同粒子的性质

例子：一维无限深势阱中有两个电子 TODO
一般含时解由所有定态解叠加生成，自然也满足交换反对称性
例一：等效吸引和等效排斥作用
例二：两粒子占据两个正交单粒子态，有多少种可能情况

混合态

不能确切地知道状态波函数的情况下，只能借助于统计方法描述系统的状态，不是叠加态 (叠加态有确定的波函数，混合态只能给出波函数的概率分布)。$\langle F\rangle=\sum_\psi P_\psi\langle F\rangle_\psi=\sum_\psi P_\psi\langle\psi|F|\psi\rangle$。
纯态例子 $|\psi\rangle=\sum_n c_n|\psi_n\rangle$
$\langle F\rangle=\langle\psi|F|\psi\rangle=\sum_{mn}c_m^*c_n\langle\psi_m|F|\psi_n\rangle=\sum_n|c_n|^2\langle\psi_n|F|\psi_n\rangle+\sum'_{mn}c_m^*c_n\langle\psi_m|F|\psi_n\rangle$

密度算符

纯态: $\rho\equiv|\psi\rangle\langle\psi|$，定义 $\mathrm{tr}(A)\equiv\sum_n\langle n|A|n\rangle$，则有 $\mathrm{tr}(F\rho)=\mathrm{tr}(\rho F)=\langle F\rangle$；混合态：$\rho\equiv\sum_\psi P_\psi|\psi\rangle\langle\psi|$，则有 $\langle F\rangle\equiv\mathrm{tr}(F\rho)$。运动学方程：$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho=\frac{1}{i\hbar}[H,\rho]$。

热力学公式

- 热力学第零定律（热平衡原理）
- 热力学第一定律：闭系：$\mathrm{d}E=\overline{\mathrm{d}Q}+\overline{\mathrm{d}W}=\overline{\mathrm{d}Q}-P\mathrm{d}V$；开系：$\mathrm{d}E=\overline{\mathrm{d}W}+\overline{\mathrm{d}Q}+\sum_i\mu_i\mathrm{d}n_i$。
- 热容量：$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$，$C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$，其中 $H=E+PV$。
- 热力学第二定律：$\mathrm{d}S\geq\frac{\overline{\mathrm{d}Q}}{T}$，可逆过程时取等号。Clausius 表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。Kelvin 表述：不可能从单一热源取得热量使之完全变成有用功而不引起其他变化。
- 热力学第三定律：不可能用有限次的步骤使系统的温度降低到绝对零度
- 热力学基本函数：$H=E+PV$，$F=E-TS$，$G=E+PV-TS$。
- 重要的微分式：$\mathrm{d}E=T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}V$，$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}P$，$\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-P\mathrm{d}V$，$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}P$。
- 麦克斯关系：$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$，$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$，$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$，$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$。
- 理想气体熵变计算公式：$S(f)-S(i)=C_V\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)+Nk\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$。
- 化学势：$\mu=\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}=\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{S,P}=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$。
- 热力学能量方程 $dE(T,V)=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV=C_vdT+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$ $C_P=\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P=\left(\frac{dE+PdV}{dT}\right)_P=\left[\frac{C_vdT+(\frac{\partial E}{\partial V})_TdV+PdV}{dT}\right]_P=C_V+\left[P+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\Rightarrow\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=(C_P-C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P-P$
$dE(T,V)=C_VdT+\left[(C_P-C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P-P\right]dV$
- 如果一个过程发生以后，我们有办法使它和它的外界同时回到初始态，这个过程称为可逆过程。
- 可逆放热过程一定是熵减少的过程，自由绝热膨胀是不可逆过程，熵增加 (构造可逆过程，$\Delta S=nRln(V_2/V_1)$)
- **证明可逆热机效率最高**：假设热机 B 比可逆热机 A 效率更高，则可利用 B 所做的功的一部分推动 A 逆向运行（另一部分功输出到外界），而最后 2 个热机的工作物质和高温热源都没有变化，唯一变化是从单一（低温）热源吸取热量而全部变成了有用的功
- **证明热机效率等于温度之比**
$dQ=dE+PdV=C_vdT+PdV=0$ $dT=\frac{PdV+VdP}{nR}\Rightarrow C_v\frac{PdV+VdP}{nR}+PdV=0$ (1)
$C_p-C_v=nR$ $\gamma\equiv\frac{C_p}{C_v}\Rightarrow nR=C_v(\gamma-1)$
$C_v\frac{PdV+VdP}{C_v(\gamma-1)}+PdV=0\to VdP+\gamma PdV=0\to\frac{dP}{P}+\gamma\frac{dV}{V}=0\Rightarrow PV^\gamma=const$ (绝热方程)
$(4\to1)$ $T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_4^{\gamma-1}$ $(2\to3)$ $T_1V_2^{\gamma-1}=T_2V_3^{\gamma-1}\Rightarrow\frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}$
$Q_1=\int_1^2PdV=\int_1^2\frac{nRT_1}{V}dV=nRT_1\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
$Q_2=\int_3^4PdV=-\int_3^4\frac{nRT_2}{V}dV=nRT_2\ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$
$\eta=\frac{W}{Q_1}=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1}$
- **证明 G(T,P,N)=Ng(T,P)，即为化学势** $dE=TdS-PdV+\mu dN$ $G=E+PV-TS$ $dG=-SdT+VdP+\mu dN$ $\mu=\left[\frac{\partial G}{\partial N}\right]_{T,P}$

Language 乘子法

粒子数 $(\sum_i n_i=N)$ 和能量 $(\sum_i n_i\varepsilon_i=E)$，$F=\ln W\{n_i\}+\alpha(N-\sum_i n_i)+\beta(E-\sum_i n_i\varepsilon_i)$
最可几分布。$\alpha(\mu,T)=-\frac{\mu}{kT}$，$\beta(T)=\frac{1}{kT}$。**证明：构造两个有能量交换和（无）物质交换的系统**
$\ln W_B\{n_i\}\approx\sum_i[(n_i+g_i)\ln(n_i+g_i)-n_i\ln n_i-g_i\ln g_i]$ $\frac{\partial}{\partial n_i}\ln W_B\{n_i\}\approx\ln\left(\frac{g_i}{n_i}+1\right)$，
$\ln W_F\{n_i\}\approx\sum_i[g_i\ln g_i-n_i\ln n_i-(g_i-n_i)\ln(g_i-n_i)]$ $\frac{\partial}{\partial n_i}\ln W_F\{n_i\}\approx\ln\left(\frac{g_i}{n_i}-1\right)$，
进而由 $\frac{\partial F}{\partial n_i}=0$ 有 $\ln\left(1\pm\frac{g_i}{n_i}\right)-\alpha-\beta\varepsilon_i=0$ 即得

四种统计 $e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}\gg1\Rightarrow e^\alpha\gg1$ 满足能级非简并条件等价于 $n\lambda^3\ll1$，$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ 代入单原子理想气体 $e^\alpha=\frac{z}{N}$ 即证明
满足可区分粒子或者 $e^\alpha\gg1$ 时，玻尔兹曼统计适用

Bose 子：微观状态数：$W_B\{n_i\} = \prod_i \frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}$，
最可几分布：$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1}$（Bose 分布）。
Fermi 子：微观状态数：$W_F\{n_i\} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!)}$，
最可几分布：$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1}$（Fermi 分布）。
半经典近似：微观状态数：$W_S\{n_i\} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$，
最可几分布：$n_i = g_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$（Boltzmann 分布）。
定域或可区分粒子：微观状态数：$W_1\{n_i\} = N!\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$；
最可几分布：$n_i = g_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$（Boltzmann 分布）。

配分函数：定义配分函数 $z = \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$

计算 α：$\sum_i g_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} = N$，进而有 $e^{-\alpha} = \frac{N}{z}$，由此 $\alpha = \ln\frac{z}{N}$；
计算能量平均值、压强与物态方程：用最可几分布代替平均分布，

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \sum_i \varepsilon_n \bar{n}_i \approx \sum_i \varepsilon_i n_i = e^{-\alpha}\left(\sum_i -\frac{\partial}{\partial\beta}e^{-\beta\varepsilon_i}g_i\right)\\ &= \sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} = -\frac{N}{z}\frac{\partial}{\partial\beta}z = -N\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\\ P &= \sum_i -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_i}{\mathrm{d}V}n_i = -\sum_i g_i\frac{\mathrm{d}\varepsilon_i}{\mathrm{d}V}e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}\\ &= -e^{-\alpha}\left(\sum_i g_i\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}e^{-\beta\varepsilon_i}\right)\right) = \frac{N}{z}\frac{1}{\beta}\frac{\partial z}{\partial V} = \frac{N}{\beta}\frac{\partial\ln z}{\partial V}\end{aligned}$$

计算热量、β 和熵：利用配分函数和热力学第一定律计算热量变化：

$$\begin{aligned}\bar{\mathrm{d}}Q &= -N\mathrm{d}\left(\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right) + \frac{N}{\beta}\left(\frac{\partial\ln z}{\partial V}\right)\mathrm{d}V\\ &= \frac{N}{\beta}\left[\left(\frac{\partial\ln z}{\partial V}\right)\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)\mathrm{d}\beta - \left(\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)\mathrm{d}\beta - \beta\mathrm{d}\left(\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)\right]\\ &= \frac{N}{\beta}\left[\mathrm{d}\ln z - \mathrm{d}\left(\beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)\right] = \frac{N}{\beta}\mathrm{d}\left(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)\end{aligned}$$

代入 $\mathrm{d}S = \frac{\bar{\mathrm{d}}Q}{T}$ 得 $\mathrm{d}S = Nk\mathrm{d}\left(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)$。半经典 $S = k\ln W\{n_i\} = Nk(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}) + Nk\ln\frac{e}{N}$，定域粒子 $S = k\ln W\{n_i\} = Nk(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta})$。
计算自由能和 α 值：利用开系 $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$ 有 $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$、$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$、$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$
半经典 $F = -NkT\ln\frac{ez}{N}$；定域粒子 $F = -NkT\ln z$。

典型例子：立方体容器中的气体 $\varepsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{n_x\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n_y\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n_z\pi}{L}\right)^2\right] = A_iV^{-2/3}$
$\frac{d\varepsilon_i}{dV} = -\frac{2}{3}A_iV^{-2/3-1} = -\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_i}{V}$
$P = \sum_i -\frac{d\varepsilon_i}{dV}n_i = \frac{2}{3V}\sum_i\varepsilon_i n_i = \frac{2}{3}\frac{\bar{E}}{V}$

证明 k 是玻尔兹曼常数
由于 β 是 dQ 的积分因子，设 $\beta dQ = dS'$ (1)
根据热力学，$dQ = TdS$，代入 (1) 得：$dS' = \beta TdS$
因 $\beta = \beta(T)$，可设 $S' = S'(S,T)$，
于是 $dS' = \frac{\partial S'}{\partial S}dS + \frac{\partial S'}{\partial T}dT$
得到 $\beta T = \frac{\partial S'}{\partial S}$ (4) $\frac{\partial S'}{\partial T} = 0$
设 $S' = S'(S)$，$\frac{\partial S'}{\partial S} = f(S)$，代入 (4) 得
$\beta(T)T = f(S) =$ 常数 ($\frac{1}{k}$) $\rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$
熵：$\mathrm{d}S = k\mathrm{d}(\ln W_{sm}\{n_i\})$，$S = k\ln W_s\{n_i\}$
推导过程：先有 $\bar{\mathrm{d}}Q = \frac{N}{\beta}\mathrm{d}(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta})$，再根据 $\ln W_{sm}\{n_i\} = \sum_i(n_i\ln g_i - \ln n_i!)|_{n_i=g_i\exp\{-\alpha-\beta\varepsilon_i\}} \approx \sum_i[n_i\ln g_i - n_i(\ln n_i - 1)] \approx \sum_i[n_i\ln\frac{g_i}{n_i} + n_i]|_{\frac{g_i}{n_i}=\exp\{\alpha+\beta\varepsilon_i\}} = \sum_i n_i(\alpha+\beta\varepsilon_i+1) = N\alpha + \beta E + N = N(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}) + N(1-\ln N)$，
两边乘 k 对比即得。

量子态的相体积：在能量准连续的条件下，对于量子数足够大的状态，一个量子态在 μ 空间中对应 h^r 的相体积，r 是粒子的自由度数。能级准连续近似成立的条件为 $\frac{\Delta\varepsilon_i}{kT} \ll 1$。
态密度：相空间中能量曲面 ε 包围体积为 $\Omega(\varepsilon)$，则 ε 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 能量间隔内量子态数目是 $g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)}{h^r}J$，$J$ 是内部简并度，基本粒子为自旋简并度。
理想气体：近独立粒子组成、符合半经典分布，能级准连续情况下有：$n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = g(\varepsilon)e^{-\alpha-\beta\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon$。对于 n 维单原子理想气体有：$z(\beta,V) = \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon}g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{V}{h^n}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{n/2}$。
相空间算配分函数：$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + U(x,y,z)$，
$z(\beta,V) = \frac{1}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\cdot\int e^{-\beta U(x,y,z)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$
Boltzmann 统计模型
三维单原子非相对论气体：$\varepsilon = p^2/2m$，
势阱模型：$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)$ $\Omega(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{3}(2m\varepsilon)^{3/2}$，$g(\varepsilon)d\varepsilon = J\frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$，
$z(\beta,V) = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$，
$\ln z = \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi m}{h^2} - \frac{3}{2}\ln\beta + \ln V$
$E = -N\frac{\partial\ln z}{\partial\beta} = \frac{3}{2}\frac{N}{\beta} = \frac{3}{2}NkT$
$P = \frac{N}{\beta}\frac{\partial\ln z}{\partial V} = \frac{NkT}{V}$
$F(T,V) = -NkT(\frac{3}{2}\ln kT + \ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi m}{h^2} + 1)$
$S(T,V) = Nk(\frac{3}{2}\ln kT + \ln\frac{V}{N} + j + \frac{5}{2}), j = \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi m}{h^2}$
$\mu = kT(\ln\frac{N}{V} - \frac{3}{2}\ln kT - j)$
三维单原子光子气体：$\varepsilon = cp$，势阱模型：$\varepsilon_i = \frac{hc}{2L}\sqrt{n_1^2+n_2^2+n_3^2}$，$C_V = 3Nk$ $\Omega(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{3c^3}\varepsilon^3$，$g(\varepsilon)d\varepsilon = J\frac{4\pi V}{(hc)^3}\varepsilon^2 d\varepsilon$
三维双原子非相对论气体：$C_V = C_V^t + C_V^r + C_V^v$（平动、转动、振动），其中 $C_V^t = \frac{3}{2}Nk$，$C_V^r = Nk$，$C_V^v = Nk\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2} \ll Nk$
转动：$\Omega^r(\varepsilon^r) = 8\pi^2 I\varepsilon^r$，$g^r(\varepsilon^r)d\varepsilon^r = \frac{8\pi^2 I}{h^2}d\varepsilon^r$，$z^r(\beta) = \frac{8\pi^2 I}{h^2}\frac{1}{\beta}$ $\varepsilon_0^r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$，特征温度为 $\theta^r = \varepsilon_0^r/k$，准连续条件变为 $\theta^r \ll T$
振动：谐振子能级 $\varepsilon = (n+1/2)h\nu, \theta^\nu = \frac{h\nu}{k}, T \ll \theta^\nu$
整体：$\Omega(\varepsilon) = \frac{64}{15}\pi^3 VI(2m)^{3/2}\varepsilon^{5/2}$，$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{32\pi^3 VI(2m)^{3/2}}{3h^5}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon$
二维单原子非相对论气体：$C_v = Nk$，$\Omega(\varepsilon) = 2\pi mS\varepsilon$，$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi mS}{h^2}d\varepsilon$
Einstein 晶格振动模型：$H = \sum_{i=1}^{3N}(\frac{1}{2m}p_i^2 + \frac{m}{2}(2\pi\nu_i)^2q_i^2)$，假设 3N 个振动模式固有频率都相等 $\nu_i = \nu$，$\varepsilon = \varepsilon_n = (n+\frac{1}{2})h\nu$ $z(\beta) = \frac{e^{-1/2\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}}$，$\overline{E}(T) = 3Nh\nu(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta h\nu}-1})$，$C_\nu = 3Nk\varepsilon(\beta h\nu)$，其中 $\varepsilon(x) = \frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}$ 称为 Einstein 函数，$S = 3Nk[\frac{\beta h\nu}{e^{\beta h\nu}} - \ln(1-e^{-\beta h\nu})]$
令 $\theta_E = \frac{h\nu}{k}(100K - 300K)$，称为 Einstein 温度；
(1) 高温时，$T \gg \theta_E, x = \theta_E/T \ll 1, C_\nu \approx 3Nk$;
(2) 低温时，$C_\nu \approx 3Nk(\frac{\theta_E}{T})^2e^{-\theta_E/T}$
Bose/Fermi 统计公式：上 Bose，下 Fermi，
$\ln W\{n_i\} = \sum_i\left[n_i\ln\left(\frac{g_i}{n_i}\pm 1\right) \pm g_i\ln\left(1\pm\frac{n_i}{g_i}\right)\right]$，
$\Phi(\alpha,\beta,V) = \mp\sum_i g_i\ln(1\mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i})$，
$N = -\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}$，$E = -\frac{\partial\Phi}{\partial\beta}$，$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial\Phi}{\partial V}$，$S = k\left(\Phi - \alpha\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial\Phi}{\partial\beta}\right)$。
玻色-爱因斯坦凝聚 (BEC)：Bose 气体在低于某临界温度时，气体中大部分粒子凝聚在最低能级。其化学势 $\mu < 0$，T 越小化学势越高，越接近于 0−。临界温度：$T_c = \frac{h^2}{2\pi mk}\left(\frac{n}{2.612}\right)^{2/3}$ 即 $n\lambda^3(T=T_c) = 2.612$，$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$。
$N = \int_0^\infty\frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_c}-1} = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty\frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_c}-1} = \frac{2\pi V}{h^3}(2mkT_c)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\sqrt{x}dx}{e^x-1} = 2.612V\left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2}\right)^{3/2}$
即可解出临界温度。
半经典极限条件 $e^\alpha \gg 1$，即 $e^\alpha = z/N = (\frac{V}{N})(\frac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2} \gg 1$，可以改写为 $n\lambda^3 \ll 1$，
比较：另一种半经典近似条件——能级准连续条件
考虑平动能级：$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)$，$\Delta\varepsilon \approx \frac{h^2}{8mL^2}$ 准连续条件 $\Delta\varepsilon \ll kT$ 要求 $\frac{h^2}{8mL^2} \ll kT$
即 $\frac{h^2}{8mL^2} \ll \frac{h^2}{2m\pi\lambda^2}$，即 $L \gg \frac{\sqrt{\pi}}{2}\lambda$
作为估算，可取 $L \gg \lambda$ ($\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\pi kT}}$)
光子气体：(bose-einstein 分布) 腔内场域腔壁不断作用达到热平衡态，温度为 T。光子静止质量为零，能量和动量满足 $\varepsilon = cp$，$J = 2$。光子数不守恒！
$n_i = \frac{g_i}{e^{\beta\varepsilon_i}-1}$，$g(\nu)d\nu = \frac{4\pi JV}{c^3}\nu^2d\nu$，$n(\nu)d\nu = \frac{4\pi JV}{c^3}\frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT}-1}d\nu$，Planck 公式：$\bar{E}(\nu,T)d\nu = h\nu n(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1}d\nu$，
两个极限频率 $h\nu/kT \ll 1$: $\bar{E}(\nu,T) \approx \frac{8\pi V}{c^3}kT\nu^2$(瑞利金斯公式)，$h\nu/kT \gg 1$: $\bar{E}(\nu,T) \approx \frac{8\pi V}{c^3}h\nu^3e^{-h\nu/kT}$(维恩公式)，
总光子数：$N = \int_0^\infty n(\nu)d\nu = 8\pi V\times 2.404\left(\frac{kT}{hc}\right)^3$，
总能量：$\bar{E} = bVT^4$，总能量密度：$u = \frac{\bar{E}}{V} = bT^4$，
总面辐射强度：$J = \frac{1}{4}cu = \sigma T^4$，其中 $b = \frac{8\pi^5k^4}{15(hc)^3}$、$\sigma = \frac{2\pi^5k^4}{15h^3c^2}$。
声子气体：声子不断产生和消灭，能量和动量满足：$\varepsilon = vp$，横波 $J = 2$，纵波 $J = 1$。总声子数不守恒！根据总模式数只有 $3N$ 个，$\int_0^{\nu_D}g(\nu)d\nu = 3N$ 可以得到德拜频率。特征温度 $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$，平衡态平均声子数 $\bar{n_i} = \frac{g_i}{e^{h\nu_i/kT}-1}$。$n(\nu)d\nu = \frac{g(\nu)d\nu}{e^{\beta h\nu}-1}$，
本征模式：指具有有确定的频率、波矢、振动方向的特殊声波；• 引入声子概念后晶格的振动就被看做是声子气体的运动
de Broglie 关系：$\varepsilon = h\nu$ $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ $(p = \frac{h}{\lambda})$ $\nu = \mathrm{v}/\lambda$
$\varepsilon = h(\mathrm{v}/\lambda) = \mathrm{v}(h/\lambda) \Rightarrow \varepsilon = \mathrm{v}p$ (声子能量-动量关系)
Debye 假设：频率有上限
一维：$g(\nu)d\nu = 2L(\frac{2}{\mathrm{v}_t} + \frac{1}{\mathrm{v}_l})d\nu = B_1d\nu = \frac{3N}{\nu_D}d\nu$，$(0 \le \nu \le \nu_D)$ $n(\nu)d\nu = \frac{3N}{\nu_D}\frac{1}{e^{\beta h\nu}-1}d\nu$，$(0 \le \nu \le \nu_D)$，$\nu_D = \frac{3N}{B_1}$ $\overline{E}(T,V) = \frac{3N}{\nu_D}\frac{(kT)^2}{h}\frac{\pi^2}{6}$，$C_V = Nk\pi^2\frac{T}{\theta_D}$
二维：$g(\nu)d\nu = 2\pi S(\frac{2}{\mathrm{v}_t^2} + \frac{1}{\mathrm{v}_l^2})\nu d\nu = B_2\nu d\nu = \frac{6N}{\nu_D^2}\nu d\nu$，$(0 \le \nu \le \nu_D)$ $n(\nu)d\nu = \frac{6N}{\nu_D^2}\nu d\nu\frac{1}{e^{\beta h\nu}-1}$，$(0 \le \nu \le \nu_D)$，$\nu_D = (\frac{6N}{B_2})^{\frac{1}{2}}$ $\overline{E}(T,V) = \frac{6N}{\nu_D^2}(\frac{kT}{h^2})^3\cdot 2.404$，$C_V = 18Nk(\frac{T}{\theta_D})^2\cdot 2.404$
三维：$g(\nu)d\nu = 4\pi V(\frac{2}{\mathrm{v}_t^3} + \frac{1}{\mathrm{v}_l^3})\nu^2d\nu = B_3\nu^2d\nu = \frac{9N}{\nu_D^3}\nu^2d\nu$，$(0 \le \nu \le \nu_D)$
$n(\nu)d\nu = \frac{9N}{\nu_D^3}\nu^2d\nu\frac{1}{e^{\beta h\nu}-1}$，$(0 \le \nu \le \nu_D)$，
$\nu_D = (\frac{9N}{B_3})^{\frac{1}{3}}$ 合理性检验：取 $v_t = v_l = v, \lambda_D = \frac{v}{\nu_D} = (\frac{4\pi V}{3N})^{1/3}$
$\overline{E}(T,V) = \frac{9N}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu}-1}d\nu = \frac{9N}{y^3}kT\int_0^y\frac{x^3}{e^x-1}dx$，其中 $y = \frac{h\nu_D}{kT}$，$x = \beta h\nu = \frac{h\nu}{kT}$
高温时：$y \ll 1$，$\overline{E}(T,V) = 3NkT$，$C_V = 3Nk$
低温时：$y \gg 1$，$C_V = 3Nk\frac{4\pi^4}{5}(\frac{T}{\theta_D})^3$，其中 $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$，约为几百 K
Fermi 气体：以电子气体为例，$J = 2$，计算 Fermi 能级时利用 $T \to 0$ 时 $\mu_0 = \varepsilon_F$，$N = \int_0^{\mu_0}g(\varepsilon)d\varepsilon$，$\bar{E_0} = \int_0^{\mu_0}\varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon$。
零温情形 T=0K 的情形称为完全简并的电子 Fermi 气体。粒子从最低单粒子态填起，依次填充，直到填满为止（最高的单粒子能级叫做费米能级）定义单个量子态上的平均粒子数 $f_i = n_i/g_i$，$\alpha + \beta\varepsilon_i = (\varepsilon_i - \mu_0)/kT$
$f_i = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1} = \begin{cases}1, & \varepsilon_i < \mu_0\\ 0, & \varepsilon_i > \mu_0\end{cases}$
$g(\varepsilon) = J\frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{\varepsilon} = CV\sqrt{\varepsilon}$，其中 $J = 2$，$C = \frac{2\pi J(2m)^{3/2}}{h^3}$ $N = \sum_i n_i = \sum_{i(\varepsilon_i<\mu_0)}g_i = \int_0^{\mu_0}g(\varepsilon)d\varepsilon = CV\int_0^{\mu_0}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon = \frac{2}{3}CV\mu_0^{3/2}$
电子 $\varepsilon_F = \mu_0 = (\frac{3N}{2CV})^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{3}{8\pi}\frac{N}{V})^{2/3} \sim 10^{-18} - 10^{-19}J$
$\bar{E_0} = \frac{2}{5}CV\mu_0^{5/2}$，单粒子平均能量 $\frac{\bar{E_0}}{N} = \frac{3}{5}\mu_0$
$\bar{P_0} = \frac{2}{3}\frac{\bar{E_0}}{V} = \frac{2}{5}\frac{N\mu_0}{V}$，
证明:以立方体容器为例 $\varepsilon_i = \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}[(\frac{n_x\pi}{L})^2 + (\frac{n_y\pi}{L})^2 + (\frac{n_z\pi}{L})^2] = A_iV^{-2/3}$
$\frac{d\varepsilon_i}{dV} = -\frac{2}{3}A_iV^{-2/3-1} = -\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_i}{V}$
$P = \sum_i -\frac{d\varepsilon_i}{dV}n_i = \frac{2}{3V}\sum_i\varepsilon_i n_i = \frac{2}{3}\frac{\bar{E}}{V}$ ($\bar{E} = \sum_i n_i\varepsilon_i$)
有限温度情形 (kT 有限大但远小于 μ_0)
定义费米温度 $T_F = \frac{\mu_0}{k}$，$C_V = \frac{\pi^2}{2}Nk\left(\frac{kT}{\mu_0}\right) = \frac{\pi^2}{2}Nk\left(\frac{T}{T_F}\right)$，近似解法：$\Delta\bar{E} \approx N\cdot\frac{kT}{\mu_0}\cdot 2kT$，$C_V = 4Nk\left(\frac{T}{T_F}\right)$。
相对论情况：
$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1}$，$g(\varepsilon) = J\frac{4\pi V}{(hc)^3}\varepsilon^2$，
$\varepsilon_F = hc\left(\frac{3N}{4\pi JV}\right)^{\frac{1}{3}}$，$N = \frac{4\pi JV}{3(hc)^3}\varepsilon_F^3$，$\bar{E_0} = \frac{3}{4}N\varepsilon_F$，
$\bar{P_0} = \frac{1}{3}\frac{\bar{E_0}}{V}$。