第三章 量子统计物理学基础

- 热力学和统计物理：

热力学：从若干（宏观）经验定律出发，通过数学上的推导获得系统的宏观性质；

统计物理：从单个微观粒子的力学运动规律出发，加上统计的假设，来描述宏观物理量的行为。宏观量是相应微观物理量的统计平均值。

- 经典统计物理和量子统计物理：粒子遵从经典（量子）力学规律。
- 平衡态统计物理和非平衡态统计物理：研究系统与时间无关的性质或系统的时间演化行为（如前两章我们已讲述的）从现在开始我们的讨论仅限于平衡态统计物理。

3.1 经典统计系综

先从经典统计出发：

给定系统的动力学状态可用系统的**广义坐标*q***和与之共轭的**广义动量*p***来确定。对由*N*个粒子组成的系统，可记为 $(q_1, q_2, \ldots, q_N; p_1, p_2, \ldots, p_N) = (q, p)$，其中 (q_i, p_i) 为第 *i* 个粒子的坐标和动量。(*q*, *p*)是6*N*维的相空间(*Γ* 空间)的一个代表点，称为**相点**，它代表系统的一个微观状态。代表点在 *Γ* 空间的运动反映系统微观状态的演化。

系统的**动力学函数**或**力学量**：表征系统的状态，并能加以观测的量，它是*q*, *p*的函数，可记为*b*(*q*, *p*)。其中，表征系统能量的动力学函数*H*(*q*, *p*)非常重要，称为哈密顿量(Hamiltonian)。

系统的运动方程（哈密顿正则方程）：

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(q,p)}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H(q,p)}{\partial q_i}, \quad \text{where } i = 1, \ldots, 3N.$$

任意力学量*b*(*q*, *p*)的运动方程:

$$\frac{db(q,p)}{dt} = \sum_{n=1}^{3N} \left(\frac{\partial b}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_n} - \frac{\partial b}{\partial p_n} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_n} \right) \equiv \{b, H\}\,.$$

上面后两式称为力学量*b*和*H*的泊松符号(Poisson bracket)。

统计系综：

统计物理认为系统的动力学状态遵从**统计规律性**（对比牛顿力学的确定性）。即在一定的宏观条件下，某一时刻系统以一定的**概率**处于某一状态或某种状态范围内。并假设，宏观量是相应微观量对系统可能处的所有动力学状态的**统计平均值**。

如何获得统计平均值？ 大量的独立重复测量！

统计系综：由大量处于**相同宏观条件**下，性质**完全相同**而各处于某一微观状态、并**各自独立**的系统的集合。系综在相空间里的几何表示是无数多个相点的集合。

密度函数 $D(q,p,t)$：相点(q,p)附近单位相体积元内相点的数目。
特别地，概率密度函数 $\rho(q,p,t)$ 满足归一化条件（$D = N\rho$, N 为总相点数）：

$$\int \rho(p,q,t)\mathrm{d}q\mathrm{d}p = 1.$$

任意宏观量$A(t)$的测量值为：

$$A(t) = \int \rho(q,p,t)\, A(q,p,t)\, \mathrm{d}q\mathrm{d}p.$$

刘维尔定理

系综的概率密度函数在运动中不变，即 $\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}t = 0.$

在体积元$\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}q\mathrm{d}p$里，经过时间$\mathrm{d}t$后，代表点的增加为 $N\frac{\partial \rho}{\partial t}\mathrm{d}t\mathrm{d}\Omega,$

而通过平面q_i(对应的面积为$\mathrm{d}A = \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{i-1}\mathrm{d}q_{i+1} \ldots \mathrm{d}q_f\mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_f$)进入的代表点为$N\rho\dot{q}_i\mathrm{d}t\mathrm{d}A,$ 通过平面 $q_i + dq_i$ 走出的代表点为：

$$N\left(\rho\dot{q}_i\right)_{q_i+dq_i}\mathrm{d}t\mathrm{d}A = N\left[\left(\rho\dot{q}_i\right)_{q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i}\left(\rho\dot{q}_i\right)dq_i\right]\mathrm{d}t\mathrm{d}A,$$

因此净进入的代表点数为：$-N\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\rho\dot{q}_i\right)\mathrm{d}t\mathrm{d}\Omega,$ 考虑所有 q_i, p_i 我们发现

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}N\mathrm{d}t\mathrm{d}\Omega = -\sum_i\left[\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\rho\dot{q}_i\right) + \frac{\partial}{\partial p_i}\left(\rho\dot{p}_i\right)\right]N\mathrm{d}t\mathrm{d}\Omega.$$

利用正则方程及其推论：$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0,$我们发现（刘维尔定理）：

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i\left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right] = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0.$$

3.2 量子统计系综

由*N*个粒子组成的系统的状态用**波函数**来描写：$\Psi(q_1,q_2,\ldots,q_N,t)$，时刻*t*在$(q_1,q_2,\ldots,q_N)$ 找到该*N*个粒子的概率为$|\Psi(q_1,\ldots,q_N,t)|^2$.

纯粹系综和混合系综：
纯粹系综：**每次测量**，系统**总是处于同一态** $|\Psi\rangle$，可以用单一态矢量（可能为叠加态）来描写：$|\Psi\rangle=\sum_i c_i|\Psi_i\rangle$，这里 $|\Psi_i\rangle$ 是纯态态矢量。

混合系综：**每次测量**，系统**以一定的概率**可**处于多个态**上。混合系综是由若干纯态混合来描写，即
参加混合的态：$|\Psi_1\rangle,|\Psi_2\rangle,\ldots,|\Psi_i\rangle,\ldots$
各态混合的概率：P_1, P_2, , ..., P_i, ... 且 $\sum_i P_i=1.$

几个例子：
1. 考虑位置空间*x*，找到粒子处于*x*的概率密度为：
纯粹系综：$W(x)=|\langle x|\Psi\rangle|^2=|\sum_i c_i\langle x|\Psi_i\rangle|^2$, 各 $|\Psi_i\rangle$间有干涉。

混合系综：$W(x)=\sum_i P_i|\langle x|\Psi_i\rangle|^2$, 各 $|\Psi_i\rangle$ 间没有干涉。

2. 算符的系综平均值：

考虑算符 $\hat{A}$，其平均值为：
纯粹系综：$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$, 各 $|\Psi_i\rangle$ 间有干涉。

混合系综：$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_i \rangle = \sum_i P_i A_i$, 各 $|\Psi_i\rangle$ 间没有干涉。

统计算符

统计算符对应于经典统计物理里的概率密度函数，其在任意表象中的矩阵形式称为**密度矩阵**。

对混合系综，我们定义统计算符为：$\hat{\rho} = \sum_i |\Psi_i\rangle P_i \langle \Psi_i|$. 若 $|\varphi_n\rangle$ 为完全正交归一的基矢（$\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = 1$），我们有：

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

$$= \sum_n \sum_i \langle \varphi_n | \hat{A} | \Psi_i \rangle P_i \langle \Psi_i | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \hat{A}\hat{\rho} | \varphi_n \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}).$$

特点：

1. 若 $|\Psi_i\rangle$ 是正交归一的态矢量，则 $|\Psi_i\rangle$ 是统计算符的本征矢，这时密度矩阵为 $\rho_{ij} = P_i\delta_{ij}.$
2. 统计算符的求和中若只有一项 i 不为零，我们回到了纯粹系综。因此我们上面的定义对两种系综都成立。
3. 统计算符的迹为1，与表象无关。即：

$$\mathrm{Tr}\hat{\rho} = \sum_n \rho_{nn} = \sum_n \langle\varphi_n|\hat{\rho}|\varphi_n\rangle = \sum_n \sum_i \langle\varphi_n|\Psi_i\rangle P_i \langle\Psi_i|\varphi_n\rangle = \sum_i P_i \langle\Psi_i|\Psi_i\rangle = \sum_i P_i = 1.$$

4. 统计算符平方的迹对混合系综小于1，对纯粹系综等于1。
5. 统计算符是厄密算符，故其本征值为实数。

求统计算符的两个例子：见杨展如书第8-9页。

系综的熵算符：熵算符的定义为 $\hat{S} = -k_B \ln \hat{\rho}$, 而系综的熵由此为：

$$S = \langle\hat{S}\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{S}) = -k_B \sum_i P_i \ln P_i.$$

上式最后一个等式我们已取 $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \ldots, |\Psi_i\rangle, \ldots$ 为 $\hat{\rho}$ 的正交归一的本征态矢量。这称作von Neumann熵。

量子统计里的刘维尔定理

我们可以采用两种绘景：
薛定鄂绘景：态矢量显含时间，而算符不显含时间；
海森堡绘景：态矢量不显含时间，而算符显含时间。

用哪个？
注意到 $\hat{\rho} = \sum_i |\Psi_i\rangle P_i \langle\Psi_i|$, 我们采用薛定鄂绘景。此时：

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i |\Psi_i(t)\rangle P_i \langle\Psi_i(t)|.$$

由薛定鄂方程 $i\hbar \frac{\partial |\Psi_i(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\Psi_i(t)\rangle$, $\hat{H}$ 为系统的哈密顿算符，可得

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

所以 $\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \left(\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} \right) \equiv [\hat{H}, \hat{\rho}],$

这就是量子刘维尔方程，其中 $[\hat{H}, \hat{\rho}]$为量子泊松符号。

1. 刘维尔方程的形式解：

我们可以定义演变算符：$|\Psi_i(t)\rangle = \hat{U}(t)|\Psi_i(0)\rangle$，则 $\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t))\hat{\rho}(0)\hat{U}^+(t)$.
代入到薛定鄂方程中我们得到

$$i\hbar\frac{\partial\hat{U}(t)}{\partial t} = \hat{H}(t)\hat{U}(t).$$

若H不显含t，则 $\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)$.

统计算符的形式解为：$\hat{\rho}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\hat{\rho}(0)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)$.

如用能量表象的完备正交矢展开，我们发现：

$$\rho_{nm}(t) = \langle\varphi_n|\hat{\rho}(t)|\varphi_m\rangle = \rho_{nm}(0)\exp\left[-i(E_n - E_m)t/\hbar\right].$$

2. 统计平衡时（定态），统计算符不随时间变化，这时统计算符和系统的哈密顿算符对易。**若无简并，则统计算符是哈密顿算符的任意函数；若有简并，统计算符是哈密顿算符和所有与哈密顿算符对易的算符的函数**。反之，若统计算符是哈密顿算符的任意函数，则其不随时间变化！

3.3 几种平衡态量子统计系综

3.3.1 微正则系综

考虑一个由封闭的、能量孤立的系统组成的系综。系统体积为V，总粒子数为N。而能量有微小变化（在E到$E+\Delta E$之间）。

等概率假设:孤立系达到平衡态时，系统处于任一可能状态的概率相等。

平衡时统计算符和哈密顿算符对易，因此在能量表象里 $\rho_{nm} = P_n \delta_{nm}$. 若总状态数为 $\Omega(E)$，由等概率假设有

$$P_n = \begin{cases} 1/\Omega(E), & E < E_n < E + \Delta E, \\ 0, & \text{others.} \end{cases}$$

任何一个物理量的平均值为：$\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A})$.

特别地，系统的熵为：

$$S \equiv \langle \hat{S} \rangle = -k_B \sum_n \frac{1}{\Omega(E)} \ln \left(\frac{1}{\Omega(E)} \right) = -k_B \Omega(E) \left[\frac{1}{\Omega(E)} \ln \left(\frac{1}{\Omega(E)} \right) \right] = k_B \ln \Omega(E).$$

微正则系综的极值性质：对由孤立系组成的系综中，系统状态在ΔE内的一切可能分布里，微正则分布对应的熵最大（熵增加原理）！

证：由于对所有$x>0$ 有：$\ln(x) \geq 1 - 1/x$, 设 $\hat{\rho}'$ 是任一个可能的统计算符, $\hat{\rho}$ 是微正则分布对应的统计算符，令 $x = \hat{\rho}'\hat{\rho}^{-1}$，我们发现：在求迹的含义下有 $\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}' - \hat{\rho}' \ln \hat{\rho} \geq \hat{\rho}' - \hat{\rho}$. 即 $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}') - \mathrm{Tr}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) \geq 0$. 后式可通过直接对 $\hat{\rho}$ 的本征态求迹并利用 $\hat{\rho}'$ 的本征态展开和上面的不等式加以证明。于是

$$-S' \sim k_B \mathrm{Tr}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}') \geq k_B \mathrm{Tr}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) = -k_B (\ln \Omega) \mathrm{Tr}(\hat{\rho}') = -k_B \ln \Omega = -S.$$

3.3.2 正则系综

考虑一个封闭系统，它可以与外界交换能量，但不能交换粒子。可设想为与外界大热源接触而达到统计平衡的系统。平衡时有确定的粒子数N，确定的温度T和确定的体积V。

设系统和热源组成的（孤立）复合系统的总能量为E_0，系统处于能量 E_s（$E_0 \gg E_s$）。这时热源可处于能量为$E_r = E_0 - E_s$ 的任何一个状态，由等概率假设得：

$$P_s \propto \Omega(E_0 - E_s).$$

但
$$S \propto \ln \Omega(E_0 - E_s) = \ln \Omega(E_0) + \left.\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_r}\right|_{E_r = E_0} (-E_s) = \ln \Omega(E_0) - \beta E_s.$$

因此
$$P_s \propto \exp[-\beta E_s].$$

归一化后我们发现：$P_s = \frac{1}{Z}\exp[-\beta E_s]$, 这里 Z 是配分函数 $Z = \sum_s \exp[-\beta E_s]$, 其中$s$ 对所有粒子数为 N 和体积为 V 的微观状态求和。

考虑能量的本征矢 $|\Psi_i\rangle$，统计算符可表示为：

$$\hat{\rho} = \sum_i |\Psi_i\rangle P_i \langle\Psi_i| = \sum_i |\Psi_i\rangle \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \langle\Psi_i| = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \sum_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}.$$

配分函数可写为：$Z = \mathrm{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})$,

任一动力学量的平均值为：$\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}(\hat{A}e^{-\beta\hat{H}}) = \frac{\mathrm{Tr}(\hat{A}e^{-\beta\hat{H}})}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})}$.

自由能定义为：$F(T,V,N) = -\beta^{-1}\ln Z$.

正则系综的极值性质：在具有相同平均能量的所有可能的分布里，正则分布的熵最大（熵增加原理）。

证：设 $\hat{\rho}'$ 是任一个可能的统计算符，$\hat{\rho}$是正则分布对应的统计算符。故有：

$$\langle \hat{H} \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}'\hat{H}),\ \mathrm{Tr}\hat{\rho} = \mathrm{Tr}\hat{\rho}' = 1,\ \text{and}\ \ln\hat{\rho} = -\beta(\hat{H} - F).$$

利用此式即容易得证：$\mathrm{Tr}(\hat{\rho}'\ln\hat{\rho}') \geq \mathrm{Tr}(\hat{\rho}'\ln\hat{\rho})$.

3.3.3 巨正则系综

考虑一个开放系统，它可以与外界交换能量和交换粒子。可设想为与外界大热源和大粒子源接触而达到统计平衡的系统。平衡时有确定的化学势 μ，确定的温度 T 和确定的体积 V。

设系统和热源及粒子源组成的复合系统的总粒子数为 N，总能量为 E，系统的粒子数为$N_n(N \gg N_n)$，处于能量$E_n(E \gg E_n)$。这时热源可处于粒子数为 $N_r = N - N_n$，能量为 $E_r = E - E_n$ 的任何一个状态，由等概率假设得：

$$P_n \propto \Omega(E - E_n, N - N_n).$$

但 $S \propto \ln\Omega(E-E_n, N-N_n) = \ln\Omega(E) + \left.\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E_r}\right|_{E_r=E}(-E_n) + \left.\frac{\partial \ln\Omega}{\partial N_r}\right|_{N_r=N}(-N_n)$

$$= \ln\Omega(E,N) - \beta E_n + \beta\mu N_n.$$

因此 $P_n \propto \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]$.

归一化后有：$P_n = \frac{1}{\Xi}\exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]$, and $\Xi = \sum_{E_n, N_n} \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]$.

这里Ξ是巨配分函数，它常写为：$\Xi(T,V,\mu) = \sum_N z^N Z_N(T,V)$,

这里 $Z_N(T,V) = \sum_n e^{-\beta E_n}$是粒子数为 N 的正则配分函数，$z = e^{\beta\mu}$ 是易逸度。

考虑能量为 E，粒子数为 N 的完备本征矢，类似前面的情形容易发现巨正则系综的统计算符为：

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}.$$

巨配分函数可写为： $\Xi = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right).$

物理量的平均值为： $\langle\hat{A}\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \frac{1}{\Xi}\mathrm{Tr}(\hat{A}e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}).$

热力学势定义为： $\Omega(T,V,\mu) = -\beta^{-1}\ln\Xi(T,V,\mu).$

巨正则系综的极值性质：在具有相同平均能量和平均粒子数的所有可能的分布里，巨正则分布的熵最大（熵增加原理）。

证：设 $\hat{\rho}'$ 是任一个可能的统计算符，$\hat{\rho}$ 是巨正则分布对应的统计算符。故有：

$$\langle\hat{H}\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}'\hat{H}),\ \langle\hat{N}\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{N}) = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}'\hat{N}),\ \mathrm{Tr}\hat{\rho} = \mathrm{Tr}\hat{\rho}' = 1,\ \text{and}\ \ln\hat{\rho} = -\beta(\hat{H}-\mu\hat{N}-\Omega).$$

利用此式即容易得证：

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho}'\ln\hat{\rho}') \geq \mathrm{Tr}(\hat{\rho}'\ln\hat{\rho}).$$

3.4 计算密度矩阵举例

1. 置于边长为L的立方体里的自由单粒子：杨展如书第20-21页。

$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$，本征函数为：$\varphi_k(x,y,z)=\langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle=\frac{1}{L^{3/2}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

波函数满足周期性边界条件，其能量本征值为$E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$，$\mathbf{k}\equiv(k_x,k_y,k_z)=\frac{2\pi}{L}(n_x,n_y,n_z)$.

正则系综的统计算符为：$\hat{\rho}=\frac{1}{Z}e^{-\beta\hat{H}}=\sum_k|\mathbf{k}\rangle\frac{1}{Z}e^{-\beta\hat{H}}\langle\mathbf{k}|=\sum_k|\mathbf{k}\rangle\frac{1}{Z}e^{-\beta E_k}\langle\mathbf{k}|$,

这里 $|\mathbf{k}\rangle$是哈密顿量的本征矢。

在坐标表象下，统计算符的矩阵元为：

$$\langle\mathbf{r}|\hat{\rho}|\mathbf{r}'\rangle=\sum_k\langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle\frac{1}{Z}e^{-\beta\hat{H}}\langle\mathbf{k}|\mathbf{r}'\rangle=\sum_k\varphi_k(\mathbf{r})\frac{1}{Z}e^{-\beta E_k}\varphi_k^*(\mathbf{r}')=\frac{1}{V}e^{-m(r-r')^2/2\hbar^2\beta},$$

其中我们利用了：

$$Z=\mathrm{Tr}\,e^{-\beta\hat{H}}=\sum_k\int e^{-\beta E_k}\varphi_k^*(\mathbf{r})\varphi_k(\mathbf{r})d\mathbf{r}=V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2}.$$

而哈密顿量的系综平均值为：

$$\langle\hat{H}\rangle=\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{H})=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})\right]=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=\frac{3}{2}k_BT.$$

2. 磁场中的单粒子：杨展如书第21-22页。

其哈密顿量为： $\hat{H} = -\mu_B(\hat{\sigma}\cdot\mathbf{B}) = -\mu_B B\sigma_z.$

这里 $\dfrac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$ 是单粒子的自旋，$\hat{\sigma}$为泡利自旋算符，我们并取磁场为沿 z 方向。

在 $\hat{\sigma}_z$ 为对角化的表象里，其泡利矩阵为 $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$,于是正则系综的密度矩阵为：

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z}e^{-\beta\hat{H}} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{\mathrm{Tr}e^{-\beta\hat{H}}} = \frac{1}{e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B}}\begin{pmatrix} e^{\beta\mu_B B} & 0 \\ 0 & e^{-\beta\mu_B B} \end{pmatrix}.$$

而 $\hat{\sigma}_z$ 的系综平均值为：

$$\langle\hat{\sigma}_z\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{\sigma}_z) = \frac{e^{\beta\mu_B B} - e^{-\beta\mu_B B}}{e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B}} = \tanh(\beta\mu_B B).$$

3.5 三种独立粒子系统的最概然统计分布

自然界最基本的粒子分为两种：

• 波色粒子：粒子不可分辨，有整数自旋，系统每个状态的粒子数不受限制，多粒子系的波函数用对称波函数描述；

• 费米粒子：粒子不可分辨，有半整数自旋，系统每个状态的粒子数最多为一个（泡利不相容原理），多粒子系的波函数用反对称波函数描述。

经典近似：玻尔兹曼粒子，粒子可分辨，系统每个状态的粒子数不受限制。

考虑一个由大量全同独立粒子组成的孤立系统（总粒子数N，体积V，总能量E）。设 ε_i 为单个粒子的能级，g_i为该能级的简并度，α 表示该能级的简并态，则

$$\sum_{\alpha=1}^{g_i} n_{i\alpha} = n_i, \ \sum_i n_i = N, \ \sum_i n_i\varepsilon_i = E.$$

与填布数$(n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots)$对应的微观状态数为：

波色分布：$\Omega_{B-E} = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} = \prod_i \binom{n_i + g_i - 1}{n_i}.$

费米分布：$\Omega_{F-D} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} = \prod_i \binom{g_i}{n_i}.$

波尔兹曼分布：

（$n_i \ll g_i$ 极限）

$$\Omega_{M-B} = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_i g_i^{n_i}.$$

由等概率原理可知，每个可能的微观状态出现的概率相等，因此使微观状态数为极大的分布出现的概率最大（**最概然分布**），这时有$\delta\ln\Omega = 0$。因总能量和总粒子数恒定，我们有限制条件: $\delta N = 0$及$\delta E = 0$。用拉格朗日法求极值即可得出分布。

以波色粒子为例，利用斯特林公式 $\ln m! = m(\ln m - 1)$，近似有：

$$\ln \Omega_{B-E} = \sum_i \left[(n_i + \mathrm{g}_i)\ln(n_i + \mathrm{g}_i) - n_i \ln n_i - \mathrm{g}_i \ln \mathrm{g}_i\right].$$

因此我们有

$$\delta \ln \Omega_{B-E} = \sum_i \left[\ln(n_i + \mathrm{g}_i) - \ln n_i\right]\delta n_i = 0,\ \delta N = \sum_i \delta n_i = 0,\ \delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta n_i = 0.$$

及 $$\sum_i \left[\ln(n_i + \mathrm{g}_i) - \ln n_i - \alpha - \beta\varepsilon_i\right]\delta n_i = 0.$$

因所有δn_i独立，上式中的所有系数必为零。由此即得波色分布：

$$n_i = \frac{\mathrm{g}_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1},\ i = 1, 2, \ldots,\ \text{where } \beta = 1/k_B T,\ \alpha = -\beta\mu,\ \mu \text{ is chemical potential.}$$

类似可得：

对费米粒子系统：$n_i = \dfrac{\mathrm{g}_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1}.$

对玻尔兹曼粒子系统：$n_i = \mathrm{g}_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}.$

3.6 配分函数和统计热力学

所有表征系统平衡热力学性质的热力学函数都可以用**配分函数**表示出来（对经典和量子统计都适用）。对量子统计来说，配分函数可以通过对**统计算符**求迹获得。
这里我们将简述不同系综中统计热力学的基本公式。

正则系综:

基本热 力学量为自由能 F，由定义有：$\beta F(T,V,N) = -\ln Z = -\ln \mathrm{Tr}\exp[-\beta \hat{H}]$.
两边对β求微商，即得系统的内能U：

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z) = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F)_{V,N} = \mathrm{Tr}(\hat{H}e^{-\beta\hat{H}})/\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = \langle\hat{H}\rangle = U.$$

利用 $\hat{\rho} = e^{-\beta\hat{H}}/Z$，可以发现系统的熵为：

$$S = -k_B\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}) = (\langle\hat{H}\rangle - F)/T = (U-F)/T = \left(\frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F)_{V,N} - F\right)/T \quad = \quad \left(k_B\beta^2\frac{\partial F}{\partial\beta}\right)_{V,N} \quad = \quad -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}.$$

以 β, V, N 为独立变量，可导出自由能的增量：

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial\beta}\right)_{V,N} d\beta + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\beta,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\beta,V} dN = \frac{S}{k_B}\frac{1}{\beta^2}d\beta - PdV + \mu dN.$$

这里 压强 $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\beta,N}$，化学势 $\mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\beta,V}$.

定容热容量为：$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial (F+TS)}{\partial T}\right)_{N,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,V}$

能量涨落为：$-\frac{\partial\langle\hat{H}\rangle}{\partial\beta} = \langle\hat{H}^2\rangle - \langle\hat{H}\rangle^2 = k_B T^2 \frac{\partial\langle\hat{H}\rangle}{\partial T} = k_B T^2 C_V,$

能量相对涨落为：$\langle\delta H^2\rangle \equiv (\langle\hat{H}^2\rangle - \langle\hat{H}\rangle^2)/\langle\hat{H}\rangle^2 = k_B T^2 C_V/U^2.$

对理想气体，$U = 3Nk_BT/2,\ C_V = 3Nk_B/2,$

因此$\langle\delta H^2\rangle = 2/(3N)$，由此可见对宏观的大系统来说能量的涨落是极低的。

巨正则系综：

基本热 力学量为热力学势 Ω，由定义有:

$$\beta\Omega(T,V,\mu) = -\ln\Xi(T,V,\mu) = -\ln\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right).$$

两边分别对β和μ微分，易得平均能量和平均粒子数的表达式：

$$\langle\hat{H}\rangle - \mu\langle\hat{N}\rangle = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta\Omega)_{V,\mu},\quad \langle\hat{N}\rangle = -\left[\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right]_{\beta,V} = \frac{1}{\beta}\left[\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\mu}\right]_{\beta,V} = \frac{1}{\beta\Xi}\left[\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}\right]_{\beta,V}.$$

利用 $\hat{\rho} = e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}/\Xi$, 可以发现系统的熵为：

$$S = -k_B\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}) = (\langle\hat{H}\rangle - \mu\langle\hat{N}\rangle - \Omega)/T = \left(\frac{\partial}{\partial\beta}(\beta\Omega)_{V,\mu} - \Omega\right)/T = \left(k_B\beta^2\frac{\partial\Omega}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}.$$

以 β, V, μ 为独立变量，可导出热力学势的增量(这里记 $P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\beta,\mu}$, $N = \langle\hat{N}\rangle$)：

$$d\Omega = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} d\beta + \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} dV + \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} d\mu = \frac{S}{k_B}\frac{1}{\beta^2}d\beta - PdV - Nd\mu.$$

粒子数涨落：

由 $$\langle \hat{N}^2\rangle = \frac{1}{\Xi}\mathrm{Tr}\left[\hat{N}^2 e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right] = \frac{1}{\beta^2\Xi}\frac{\partial^2\Xi}{\partial\mu^2} = \frac{1}{\beta^2\Xi}\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\langle\hat{N}\rangle\beta\Xi\right] = \frac{1}{\beta}\frac{\partial\langle\hat{N}\rangle}{\partial\mu} + \langle\hat{N}\rangle^2,$$

因此粒子数涨落为：$\langle \hat{N}^2\rangle - \langle\hat{N}\rangle^2 = \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\langle\hat{N}\rangle}{\partial\mu}$.

其相对涨落为： $\langle\delta N^2\rangle \equiv \dfrac{\langle \hat{N}^2\rangle - \langle\hat{N}\rangle^2}{\langle\hat{N}\rangle^2} = \dfrac{1}{\beta\langle\hat{N}\rangle^2}\dfrac{\partial\langle\hat{N}\rangle}{\partial\mu} = \dfrac{V}{\beta N^2}\dfrac{\partial\rho}{\partial\mu}$.

其中 ρ=N/V 为系统的密度，应用热力学关系：$VdP = SdT + Nd\mu$ 可得 $(\partial\mu/\partial P)_T = V/N$,
因此 $$\frac{\partial\rho}{\partial\mu} = \frac{N}{V}\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T = \rho^2\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T = \rho^2\kappa.$$
这里 κ 为系统的等温压缩系数。我们最后有：$\langle\delta N^2\rangle = \dfrac{V}{\beta N^2}\dfrac{\partial\rho}{\partial\mu} = \dfrac{\rho}{\beta N}\kappa$.

对理想气体，可以验证粒子数相对涨落约为$1/N$。但在气液相变的临界点附近，压缩系数 κ 趋于无穷，这时粒子数的涨落很重要。如临界乳光现象，就是由大密度涨落导致的光散射效应的增强。

对费米和波色气体，我们有：$\langle\hat{n}_i\rangle = \mathrm{g}_i/(e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}\pm 1)$, 其中“＋”为费米气体。根据上面的公式可以发现相对粒子数涨落为：$\langle\delta n_i^2\rangle = \dfrac{1}{\beta\langle\hat{n}_i\rangle^2}\dfrac{\partial\langle\hat{n}_i\rangle}{\partial\mu} = \dfrac{1}{\langle\hat{n}_i\rangle} \mp \dfrac{1}{\mathrm{g}_i}$, 其中“—”号为费米气体。

由此可知费米气体的涨落很小，而波色气体当$\langle\hat{n}_i\rangle$取任何值时涨落都不为零，相对涨落的数量级为$1/\mathrm{g}_i$.

3.7 巨正则系综：理想气体的统计分布和物态方程

这里我们将通过巨正则系综对理想气体的统计分布和物态方程作较严格的推导（对比3.5节通过微正则系综获得的最概然分布）。

理想气体的能量和粒子数可写为：$E=\sum_p \varepsilon_p n_p,\ N=\sum_p n_p,$ 这里 ε_p 是动量为*p*的单个粒子的能量，n_p 是动量为*p*的粒子数。因此巨配分函数可写为：

$$\Xi(z,V,T)=\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V,T)=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\substack{\{n_p\},\\ \sum n_p=N}}\prod_p (ze^{-\beta\varepsilon_p})^{n_p}=\sum_{n_p}\prod_p (ze^{-\beta\varepsilon_p})^{n_p}=\prod_p\left[\sum_{n_p}(ze^{-\beta\varepsilon_p})^{n_p}\right].$$

对n_p的求和里可能有简并。由3.5节我们知道对波色气体，粒子数为 n_p，简并为g_p的微观状态数为$\binom{n_p+g_p-1}{n_p}$；对费米气体，粒子数为n_p，简并为 g_p的微观状态数为$\binom{g_p}{n_p}$。 因此，考虑到简并后，我们有

$$\Xi(z,V,T)=\begin{cases}\prod_p\left[\sum_{n_p}\binom{n_p+g_p-1}{n_p}(ze^{-\beta\varepsilon_p})^{n_p}\right]=\prod_p\left[\sum_{n_p}(-1)^{n_p}\binom{-g_p}{n_p}(ze^{-\beta\varepsilon_p})^{n_p}\right]=\prod_p\frac{1}{(1-ze^{-\beta\varepsilon_p})^{g_p}}, & \text{(Bose)}\\ \prod_p\left[\sum_{n_p}\binom{g_p}{n_p}(ze^{-\beta\varepsilon_p})^{n_p}\right]=\prod_p(1+ze^{-\beta\varepsilon_p})^{g_p}, & \text{(Fermi)}\end{cases}$$

动量为*p*的态的平均粒子数为：

$$\begin{aligned} n_p &= \langle\hat{n}_p\rangle=\mathrm{Tr}\left(\hat{n}_p\frac{1}{\Xi}e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}z^N\sum_{\{n_p\},\sum n_p=N}n_p e^{-\beta\sum_p\varepsilon_p n_p}\\ &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_p}\ln\Xi(z,V,T)=\frac{g_p z e^{-\beta\varepsilon_p}}{1\mp ze^{-\beta\varepsilon_p}}=\frac{g_p}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}\mp 1}\end{aligned}$$

其中“-”号是对波色统计，这与前面得到的相同。

物态方程：

对压强，有： $$\frac{PV}{k_BT}=\ln\Xi(z,V,T)=\begin{cases}-\sum\limits_p \mathrm{g}_p\ln(1-ze^{-\beta\varepsilon_p}), & \text{(Bose)}\\ \sum\limits_p \mathrm{g}_p\ln(1+ze^{-\beta\varepsilon_p}), & \text{(Fermi)}\end{cases}$$

对系统总粒子数，有：$$N=z\frac{\partial}{\partial z}\ln\Xi(z,V,T)=\begin{cases}\sum\limits_p \frac{\mathrm{g}_p ze^{-\beta\varepsilon_p}}{1-ze^{-\beta\varepsilon_p}}, & \text{(Bose)}\\ \sum\limits_p \frac{\mathrm{g}_p ze^{-\beta\varepsilon_p}}{1+ze^{-\beta\varepsilon_p}}, & \text{(Fermi)}\end{cases}$$

令V趋于无穷大，上面式子里的求和可以化为积分:$\sum\limits_p\cdots\to=\frac{V}{(2\pi)^3\hbar^3}\int d^3p\cdots=\frac{4\pi V}{h^3}\int p^2dp\cdots$，
可以把物态方程显式地表达出来。对波色气体，注意到p=0项当$z\to 1$时发散,因此我们必须对p=0项单独考虑。
结果为（无简并情形）：

理想费米气体：$$\begin{cases}\frac{P}{k_BT}=\frac{1}{\lambda^3}f_{5/2}(z)\\ \frac{1}{v}=\frac{1}{\lambda^3}f_{3/2}(z)\end{cases},\text{where } f_\alpha(z)=\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^{l+1}z^l}{l^\alpha}.$$

这里 $v=V/N$ 是比容, $\lambda=\sqrt{2\pi\hbar^2/mk_BT}$.

理想波色气体:$$\begin{cases}\frac{P}{k_BT}=\frac{1}{\lambda^3}\mathrm{g}_{5/2}(z)-\frac{1}{V}\ln(1-z)\\ \frac{1}{v}=\frac{1}{\lambda^3}\mathrm{g}_{3/2}(z)+\frac{1}{V}\frac{z}{1-z}\end{cases},\text{where } \mathrm{g}_\alpha(z)=\sum_{l=1}^{\infty}\frac{z^l}{l^\alpha}.$$

对波色气体，p=0的态的平均粒子占据数为$\langle n_0\rangle=z/(1-z)$，若 $\langle n_0\rangle/N$ 不是一个小量，它会对比容公式右边的第二项产生明显影响，它意味着系统中有限部分的粒子占据了p=0态，这与波色-爱因斯坦凝聚有关。

3.8 热力学函数的奇异性 李－杨定理

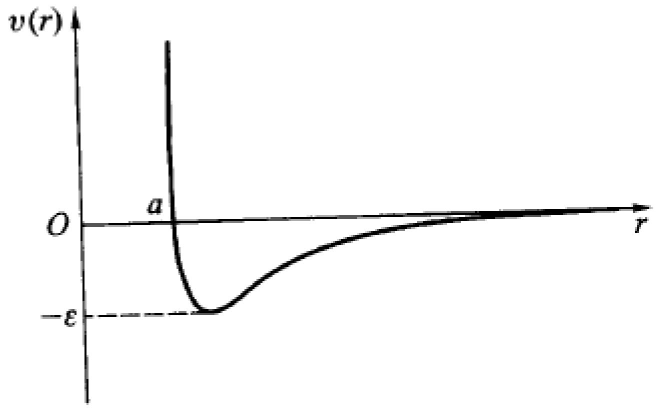
我们知道**热力学函数**可以用来描述**统计平衡**时宏观系统的热力学行为，那么自然界中经常出现的相变现象，能否用**同一**热力学量（的**单一数学表达式**）来描述？

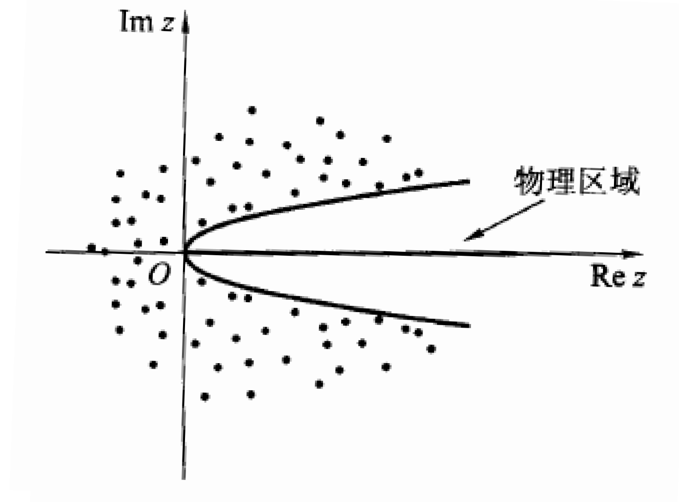
相变时某些热力学量**有奇异性（发散）**，如果上面的描述可行的话，这个奇异性必然与**配分函数**的行为有关（因为这些热力学量可以用配分函数表达出来）！

李－杨在理论上严格地解决了这个问题。虽然在**有限体积**时，**不会出现**热力学量的**奇异性**，但当**体积V趋于无穷大**，同时保持粒子密度 N/V 恒定时（这个条件称为**热力学极限**），奇异性可能出现（李－杨定理）。

原因：解析函数序列的极限并不一定解析（留意巨配分函数定义中的求和）。

有限体积的一个例子：
考虑N个粒子的系统，其体积为V，粒子间相互作用为短程吸引势包围的钢球势（如左下图），因此有限体积内最多只能容纳有限个粒子$M(V)$。如$N>M(V)$，必有两粒子接触，从而能量为无穷大，这时配分函数$Z_N(V)=\exp[-\beta E]=0.$





在复平面上 $\Xi(z,V)=0$ 的根分布.

巨配分函数可写为易逸度z的M阶多项式，因所有系数大于0，巨配分函数没有正实根，且大于1：

$$\Xi(z,V)=1+zZ_1(V)+z^2Z_2(V)+\cdots+z^MZ_M(V)=\prod_{i=0}^{M(V)}\left(1-\frac{z}{z_i}\right).$$

因此压强 $P=k_BTV^{-1}\ln\Xi(z,V)$是z的单调解析函数；
再考虑单位体积的倒数$1/v=N/V$，由于N和V均有限，N不能超过$M(V)$，故$1/v$大于0且有限。由 $\frac{1}{v}=V^{-1}z\frac{\partial}{\partial z}\ln\Xi(z,V)=z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{P}{k_BT}\right)=V^{-1}\sum_{i=0}^{M}\frac{1}{1-z/z_i}\left(-\frac{z}{z_i}\right)$
知，奇点z_i都不在正实轴上，因此$1/v$在物理区域也是z的解析函数。

因此 P 和 $1/v$ 的物态方程也是解析的。
但在热力学极限：

$$\frac{P}{k_B T} = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(z,V), \quad \frac{1}{v} = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z,V).$$

上面右边等式的求极限和微分次序一般不能任意交换，这时可能出现热力学函数的奇异性。

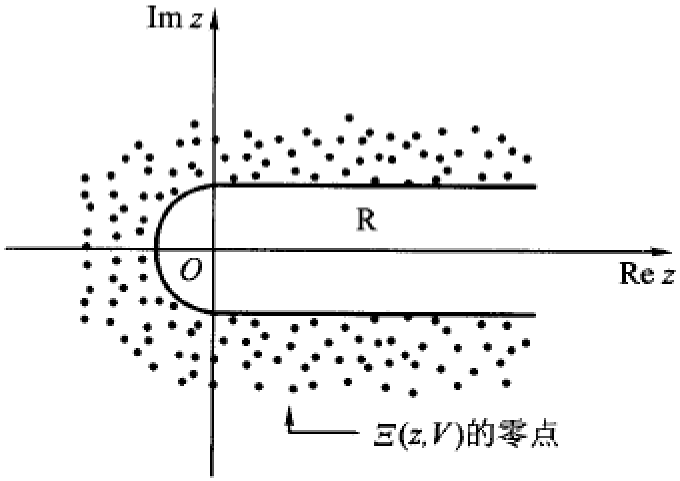
李、杨证明了下面两个定理：

1. 对所有$z > 0$，极限$F_\infty(z) = \lim_{V\to\infty} V^{-1} \ln \Xi(z,V)$存在，且是 z 的连续非递减函数。如V的表面积的增加不快于$V^{2/3}$，则该极限也与V的形状无关。
   注释：当V趋于无穷大时，巨配分函数的某些根z_i可能会任意地趋近正实轴。此时设z_0是正实轴上的点，在该点的任意小的邻域内都存在巨配分函数的零点，$V^{-1} \ln \Xi(z,V)$在z_0出现奇异性（其某阶导数可能不连续）。

2. 设在复 z 平面上包含一段正实轴的区域R内，不含巨配分函数的零点，则在区域R内，当V趋于无穷大时，$V^{-1} \ln \Xi(z,V)$均匀地收敛到它的极限，该极限对区域R内所有z是解析的。
   注释：区域R可看作一个热力学相的定义域。分两种情况（见下页）：

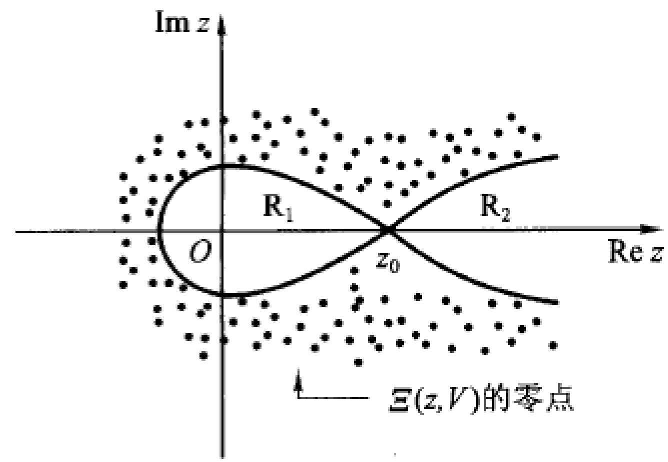
(a) 单一相（无相变）：

R包含了整个正实轴。

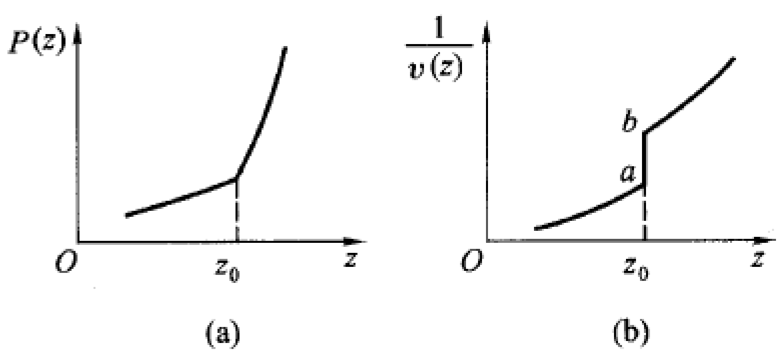


(b) 多相：

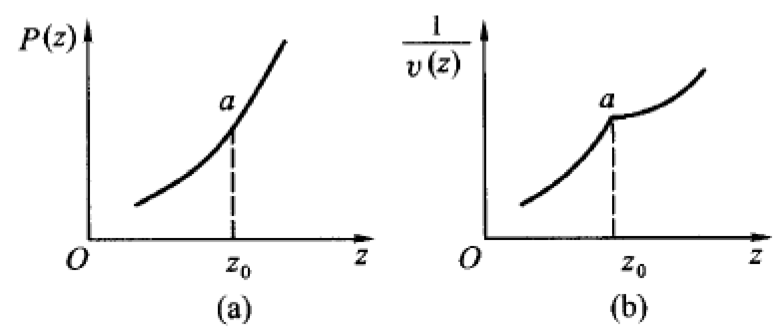
以 z_0 为界，有两个区域（相），它们各自使定理2成立。



(c) 一级相变（$\dfrac{\partial P}{\partial z}$ 不连续）：

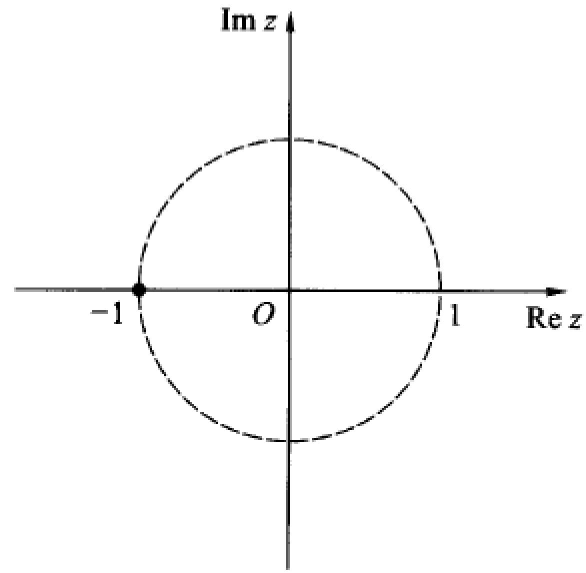


(d) 二级相变（$\dfrac{\partial^2 P}{\partial z^2}$ 不连续）：



一个例子

设巨配分函数为：$\Xi(z,V)=\dfrac{(1+z)^V(1-z^V)}{(1-z)}$，这里体积 V 为整数。故巨配分函数在正实轴上无零点。其根都在复 z 平面的单位圆上，当 V 趋于无穷大时，一些零点无限趋近于正实轴。



Ξ的零点分布

该巨配分函数在$|z|<1$和$|z|>1$有不同的极限：

$|z|<1$时：
$$\lim_{V\to\infty}\frac{1}{V}\ln\Xi(z,V)=\ln(1+z)$$

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

由上两式解出物态方程可发现该系统在$z=1$处存在一级相变。

前三章练习

1。考虑一个n个放射性粒子组成的系统。设在单位时间内粒子衰变的概率为γn，试写下衰变过程的主方程，并用特征函数法求解。

2。试从巨配分函数推导理想波尔兹曼气体的物态方程。