

统计力学

苏禹

2022 年 2 月 23 日

目录

1 系综理论	3
1.0 引言	3
1.1 系综和遍历性假设	4
1.2 微正则系综与等概率原理	5
1.3 正则系综	8
1.4 二能级体系与负温度	12
1.4.1 微正则系综处理	12
1.4.2 正则系综处理	13
1.4.3 讨论	13
1.5 广义系综	14
1.5.1 一般描述	14
1.5.2 巨正则系综	15
1.5.3 等温等压系综	16
1.6 无关联粒子系统的涨落	17
1.7 量子系综的平衡态统计 *	18
2 无相互作用的粒子系统	19
2.1 配分函数的因子化	19
2.2 全同粒子	21
2.3 经典极限	23
2.4 黑体辐射	24
2.5 自由声子气	26
2.5.1 Einstein 近似	27
2.5.2 Debye 近似	28
2.6 原子分子经典理想气体	29
2.6.1 无结构粒子	29
2.6.2 原子气体	30
2.6.3 双原子气体	30

2.6.4	多原子分子气体	32
2.6.5	经典理想气体气相化学反应平衡常数	33
2.7	金属中的自由电子气	34
2.7.1	Fermi 函数	34
2.7.2	自由电子气的零温性质	34
2.7.3	非零温下的自由电子气	35
2.8	Bose-Einstein 凝聚	38

前言

此讲义为本人于 2021 年春季参加中国科学技术大学化学与材料科学学院《统计力学》课程整理的课程笔记，仅供参考。

Chapter 1

系综理论

1.0 引言

在量子力学中，我们建立了描述微观量子体系的运动方程：Schrödinger 方程，其给出了体系微观态随时间演化的动力学描述，即

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle, \quad (1.1)$$

其中 $|\psi(t)\rangle$ 为体系在 t 时刻的微观态、 H 为体系的 Hamilton 量。而体系的一个微观态可以由能量本征态 $|\nu\rangle$ 的线性组合给出，能量本征态满足方程

$$H|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle, \quad (1.2)$$

这里给出了本征态 $|\nu\rangle$ 对应的本征值 E_ν 。根据本征态的正交归一和完备性，一个量子态可以表示为

$$|\psi\rangle = \sum_\nu |\nu\rangle \langle \nu | \psi \rangle. \quad (1.3)$$

在 $\hbar \rightarrow 0$ 的情况下，描述体系的方程可以由经典的 Hamilton 正则方程给出，即

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \quad (1.4)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}}. \quad (1.5)$$

这里 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 分别为体系的正则坐标和正则动量。但无论是经典的 Hamilton 方程还是量子的 Schrödinger 方程，其都给出了体系微观态的完全描述，但对于一个自由度为 10^{23} 量级的宏观体系，真正重要的宏观性质的个数却很少，因此建立一种能从众多自由度中提取出重要信息的方法是关键。而统计力学就是这样的一种方法，其建立了一条从微观到宏观的道路，着手处理宏观系统的宏观可观测性质。这里我们所说的宏观可观测性质包括：粒子数 N ，内能 E ，体积 V ，压强 p ，温度 T ，熵 S ，化学势 μ 等。

在本讲义中，我们主要处理的是热力学平衡态的性质，这里的平衡态指的是宏观性质确定、不随时间演化的宏观状态。且我们主要处理的是单组分的性质。

1.1 系综和遍历性假设

当宏观系统处于热力学平衡态时，所有满足约束条件的可能微观态的集合称为**系综**。系综的目的是为了研究宏观系统的宏观性质的一种数学处理手段，其为一种方法论，系综的选择不影响物理实在。一个力学量在系综的框架下给出的统计平均称为系综平均，其给出宏观物理量的性质¹。在量子力学中，微观态的集合为满足约束条件下的 Hilbert 空间中的可能态；在经典力学下即为相空间中由 (\mathbf{p}, \mathbf{r}) 定义的轨迹。

为了给出系统的宏观性质，除了基于系综的基本概念以及假设，我们还需要用到宏观系统的热力学性质。根据热力学基本定律，我们有

$$dE = -pdV + TdS + \mu dN, \quad (1.6)$$

对于表面的情况，还需要引入表面张力的贡献。根据 Euler 齐函数定理，我们得到

$$E = -pV + TS + \mu N. \quad (1.7)$$

通过 Legendre 变换，我们可以定义其他的热力学函数并给出微分关系，他们包括焓

$$H \equiv E + pV, \quad (1.8)$$

Helmholtz 自由能

$$A \equiv E - TS, \quad (1.9)$$

以及 Gibbs 自由能

$$G \equiv E + pV - TS. \quad (1.10)$$

引入统计力学第一个基本假设：遍历性假设。其表述如下：在宏观的测量时间内，宏观系统已经以一定概率遍历所有允许的微观状态，所测量的宏观物理量是历经微观态的统计平均。

遍历性假设给出的重要信息为：在宏观测量时间下，时间平均等于系综平均，即对于某个物理量 G 有

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt G = \int_{\Omega} dP G \equiv \langle G \rangle. \quad (1.11)$$

系综理论给出微观态与宏观态性质之间联系的基础，而一个真正联系宏观量与微观量的公式为 Boltzmann 的熵公式，即

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (1.12)$$

这里 k_B 为 Boltzmann 常数（在不引起歧义的情况下，有时忽略下标 B ）， Ω 为微观状态数。

¹值得注意的一点：在概率论中，基本公理基于三元组 (Ω, \mathcal{F}, P) ，即样本空间 Ω 、 σ 代数 \mathcal{F} 以及概率 P ，而这里的样本空间 Ω 和系综有着类似的意义，其都给基于代数规则给出概率。

1.2 微正则系综与等概率原理

统计力学中，除了遍历性假设，另一个重要的基本假设为等概率原理，其表述为：对于一个固定能量 E 、粒子数 N 和 V 的热力学宏观平衡系统，其达到每个微观态的概率是相同的。这里的系统被称为微正则系综，其微观状态数为

$$\Omega = \Omega(N, E, V) = \sum_{\nu} 1, \quad (1.13)$$

这里 $\{\nu\}$ 表示微观态的集合。但实际上，一个系统的能量实际上并不是完全固定的，其实际上处于区间 $(E, E + dE)$ 中。在以上的框架下，微正则系综中一个微观态出现的概率为

$$P_{\nu} = \frac{1}{\Omega}, \quad (1.14)$$

这里需要条件能量 $E \in (E, dE)$ 。根据 Boltzmann 公式，有

$$S = k \ln \Omega(N, V, E), \quad (1.15)$$

因此结合热力学基本公式我们有

$$\beta = \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right|_{V, N}, \quad (1.16)$$

$$\beta p = \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right|_{E, N}, \quad (1.17)$$

$$\beta \mu = - \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right|_{V, E}, \quad (1.18)$$

这里定义了 $\beta \equiv 1/kT$ 。

接下来我们用理想气体的例子来说明。定义能量处于 $(0, E)$ 的总的微观状态数为 $\Phi(E)$ ，因此我们有

$$\Omega(E) = \Phi'(E)dE. \quad (1.19)$$

量子力学中，理想气体可以认为有 N 个处于势

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & 0 < x, y, z < a \\ \infty, & \text{Otherwise} \end{cases} \quad (1.20)$$

的粒子。量子力学给出

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (1.21)$$

和能量

$$\epsilon = \sum_{j=1}^{3N} \epsilon_j = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \sum_{j=1}^{3N} n_j^2, \quad (1.22)$$

且微观态集合由 $\{\nu\} = \{n_j\}_{j=1}^{3N}$ 由 Schrödinger 方程给出, 且 $n_j \in \mathbb{Z}^+$. 因此有

$$\Phi(E) = \sum_{\epsilon \leq E} 1 \longrightarrow \int \cdots \int_{n_1^2 + \cdots + n_{3N}^2 \leq \frac{2ma^2 E}{\pi^2 \hbar^2}} \prod_{j=1}^{3N} dn_j. \quad (1.23)$$

这里由于宏观系统的能量量级远远大于微观态分割, 因此可以把求和转化为积分. 根据 $3N$ 维球的体积公式

$$V_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} R^{3N}, \quad (1.24)$$

其中 $\Gamma(x)$ 定义为

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty dt t^{x-1} e^{-t}, \quad (1.25)$$

故我们可以计算上述积分为

$$\Phi(E) = \frac{1}{2^{3N} N! (3N/2)!} \left(\frac{2ma^2 E}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2}. \quad (1.26)$$

其中 $N!$ 来自于粒子的全同性. 这里我们利用了以下事实: 微观粒子态的个数远远大于微观粒子数, 因此相同微观粒子占据同一微观态的概率远远小于 1 且 $\frac{3N}{2} + 1 \simeq \frac{3N}{2}$. 故能量在 $(E, E + dE)$ 的微观态数目为

$$\Omega(E) = \frac{1}{2^{3N} N! (3N/2)!} \left(\frac{2ma^2}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2} E^{3N/2-1} dE. \quad (1.27)$$

容易验证, $\Phi(E)$ 大致量级为 $(10^{14})^N$. 故

$$\ln \Omega = \frac{3N}{2} \ln E + \ln \frac{dE}{E} + N \ln V + f(V), \quad (1.28)$$

这里 $f(V)$ 是某个和 V 有关的函数. 故根据之前的公式, 我们有

$$E = \frac{3}{2} NkT, \quad (1.29)$$

$$p = \frac{NkT}{V}. \quad (1.30)$$

微正则系综给出了孤立体统的统计方法, 但由于能量固定的系统并不方便研究, 故下节中将引入正则系综.

在此之前, 我们先给出 N 维球体积的证明. 记 N 维球体积为 I_N , 其正比于 R^N , 设

$$V_N = C_N R^N, \quad (1.31)$$

则表面积 S_N 满足

$$S_N = N C_N R^{N-1}. \quad (1.32)$$

考虑积分

$$I_N \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_N e^{-(x_1^2+x_2^2+\cdots+x_N^2)} = \pi^{N/2}, \quad (1.33)$$

并且有

$$I_N = NC_N \int_0^{\infty} dr r^{N-1} e^{-r^2} = \frac{N}{2} C_N \Gamma\left(\frac{N}{2}\right), \quad (1.34)$$

故得证。

1.3 正则系综

考察一个和环境达到共同温度 T 的系统，他们共同组成一个孤立体系，因此总的能量为

$$E_T = E_B + E_\nu, \quad (1.35)$$

其中 E_B 是环境的能量、 E_ν 是体系处于微观态 ν 时的能量，能量为 E_ν 时的概率为

$$P_\nu = \frac{E_\nu \text{ 时系统微观状态数}}{\text{总微观状态数}} = \frac{\Omega_{T;\nu}}{\Omega_T}, \quad (1.36)$$

而

$$\Omega_{T;\nu} = \Omega_B(E_B)\Omega_S(E_\nu) = \Omega_B(E_T - E_\nu). \quad (1.37)$$

由于体系和环境相比足够小，因此可以有

$$\ln \Omega_B(E_T - E_\nu) \simeq \ln \Omega_B(E_T) - E_\nu \frac{\partial \ln \Omega_B(E_T)}{\partial E}, \quad (1.38)$$

且有

$$\frac{\partial \ln \Omega_B(E_T)}{\partial E} = \beta, \quad (1.39)$$

因此有

$$P_\nu \propto e^{-\beta E_\nu}, \quad (1.40)$$

归一化后，有

$$P_\nu = \frac{e^{-\beta E_\nu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu}}, \quad (1.41)$$

定义归一化因子为配分函数

$$Q \equiv \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} = Q(N, V, T), \quad (1.42)$$

这里的求和是对所有微观态求和，同样地，我们也可以将求和改为对能级求和，因此

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\beta E_n} \longrightarrow \int_0^{\infty} dE \Omega(E) e^{-\beta E}, \quad (1.43)$$

这里 g 是简并度、 $\Omega(E)$ 是态密度函数。可以看出，在这种情况下， $Q(N, V, T)$ 是态密度函数 $\Omega(E)$ 的 Laplace 变换。

能量的观测值为能量的系综平均，即

$$\langle E \rangle = \sum_\nu E_\nu \frac{e^{-\beta E_\nu}}{Q} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \Big|_{N, V}. \quad (1.44)$$

能量的涨落为

$$\begin{aligned}\langle(\delta E)^2\rangle &\equiv \langle(E - \langle E \rangle)^2\rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle.\end{aligned}\quad (1.45)$$

考虑到热容

$$C_V \equiv \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_{N,V}, \quad (1.46)$$

则

$$\langle(\delta E)^2\rangle = kT^2 C_V, \quad (1.47)$$

即涨落和热容相联系。故相对涨落为

$$\sigma_E \equiv \frac{\sqrt{\langle(\delta E)^2\rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\langle E \rangle} \sim \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right), \quad (1.48)$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时, $\sigma_E \rightarrow 0$. 下面让我们来说明正则分布是集中分布于 $\langle E \rangle$ 附近的。考虑展开式

$$\ln P(E) = \ln P(\langle E \rangle) + (E - \langle E \rangle) \left. \frac{\partial \ln P}{\partial E} \right|_{E=\langle E \rangle} + \frac{1}{2} (E - \langle E \rangle)^2 \left. \frac{\partial^2 \ln P}{\partial E^2} \right|_{E=\langle E \rangle} + \mathcal{O}((E - \langle E \rangle)^3), \quad (1.49)$$

且根据

$$P(E) = \frac{\Omega(E)e^{-\beta E}}{Q}, \quad (1.50)$$

可以得到

$$\left. \frac{\partial \ln P}{\partial E} \right|_{E=\langle E \rangle} = \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right|_{E=\langle E \rangle} - \beta, \quad (1.51)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \ln P}{\partial E^2} \right|_{E=\langle E \rangle} = \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right|_{E=\langle E \rangle}, \quad (1.52)$$

根据热力学的宏观性质, 我们可以得到

$$\left. \frac{\partial \ln P}{\partial E} \right|_{E=\langle E \rangle} = 0, \quad (1.53)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \ln P}{\partial E^2} \right|_{E=\langle E \rangle} = \left. \frac{\partial \beta}{\partial E} \right|_{E=\langle E \rangle} = -\frac{1}{\langle(\delta E)^2\rangle}, \quad (1.54)$$

故

$$\ln \frac{P(E)}{P(\langle E \rangle)} = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - \langle E \rangle}{\langle E \rangle \sigma_E} \right)^2 \right]. \quad (1.55)$$

可以明显地看出, 由于 $\sigma_E \rightarrow 0$, 上述分布实际上趋于 $\delta(E - \langle E \rangle)$, 因此, 即使对于 Boltzmann 正则分布来说, 其主要贡献依旧为能量处于平衡态时的部分, 即

$$Q = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \simeq \Omega(\langle E \rangle) e^{-\beta \langle E \rangle}. \quad (1.56)$$

根据热力学定律, 我们有

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (1.57)$$

此处 Helmholtz 自由能定义为 $A \equiv E - TS$, 故有熵和自由能的关系为

$$S = - \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{V, N}. \quad (1.58)$$

除此之外, 有 Gibbs-Helmholtz 关系, 即

$$\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{N, V} = - \frac{E}{T^2}, \quad (1.59)$$

其等价表示为

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \beta A = E, \quad (1.60)$$

故有

$$A = - \frac{1}{\beta} \ln Q + \frac{1}{\beta} f(N, V), \quad (1.61)$$

其中 $f(N, V)$ 是和温度无关的一个函数。考虑到事实: 当只有一个态存在时, $\langle E \rangle = E_0$ 且 $Q = e^{-\beta E_0}$ 以及 $S = 0$, 因此 $f(N, V) = 0$. 故有

$$A = -kT \ln Q, \quad (1.62)$$

$$S = k \ln Q + \frac{\langle E \rangle}{T}. \quad (1.63)$$

这就给出了正则系综中微观态与宏观热力学量之间的关系, 并且有以下关系成立

$$\left. \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right|_{N, V} = \frac{S - k \ln Q}{kT}, \quad (1.64)$$

$$\left. \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{p}{kT}, \quad (1.65)$$

$$\left. \frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right|_{V, T} = - \frac{\mu}{kT}. \quad (1.66)$$

在热力学极限成立的基础上, 有

$$Q = \Omega(\langle E \rangle) e^{-\beta \langle E \rangle}, \quad (1.67)$$

则

$$-A = TS - E, \quad (1.68)$$

和之前所定义的 A 一致，可以看出这种处理方式是自洽的。

接下来，让我们引入另一个熵表达式，即 Gibbs 熵公式，其表述如下

$$S = -k \sum_{\nu} P_{\nu} \ln P_{\nu}, \quad (1.69)$$

此处 ν 标志着为所有的微观态求和。可以验证，对于微正则系综，有 $S = k \ln \Omega$ ；对于正则系综，有 $S = k \ln Q + \langle E \rangle / T$ 。

1.4 二能级体系与负温度

二能级系统中含有 N 个可区分粒子，且每个粒子可处于两个态 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ ，对应的能量分别为 $\epsilon_0 = 0$ 和 $\epsilon_1 = \epsilon$ 。系统可能的微观态表述为 $\{\nu\} = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ ，其中 $n_i = 0, 1$ 。则总能量为

$$E_\nu = \sum_i n_i \epsilon \equiv m_\nu \epsilon, \quad (1.70)$$

这里 $m_\nu \equiv \sum_i n_i$ 为占据激发态的总粒子数，则占据基态的粒子数为 $N - m_\nu$ 。

1.4.1 微正则系综处理

对于微正则系综，体系的能量固定于 $E = m\epsilon$ ，此时总的微观状态数为

$$\Omega = \frac{N!}{m!(N-m)!}, \quad (1.71)$$

因此有

$$\ln \Omega = N \ln N - (N-m) \ln(N-m) - m \ln m, \quad (1.72)$$

这里我们用到了 Stirling 公式，即

$$\ln(n!) \simeq n \ln n - n. \quad (1.73)$$

则

$$\beta = \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right|_{N,V} = \left. \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial m} \right|_{N,V} = \ln \left(\frac{N}{m} - 1 \right), \quad (1.74)$$

或

$$E = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}}. \quad (1.75)$$

由 Boltzmann 熵定义可以得到

$$S = Nk \ln(1 + e^{\beta\epsilon}) - \frac{Nk}{1 + e^{-\beta\epsilon}} \beta\epsilon. \quad (1.76)$$

另一方面有

$$S = -Nk \left[\left(1 - \frac{E}{N\epsilon}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\epsilon}\right) + \frac{E}{N\epsilon} \ln \left(\frac{E}{N\epsilon}\right) \right], \quad (1.77)$$

则

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{E} \ln \left(\frac{N}{m} - 1 \right). \quad (1.78)$$

1.4.2 正则系综处理

正则系综处理问题的一般途径为：先建立配分函数，通过配分函数和自由能的关系给出宏观热力学量，最后对系统的性质进行分析。在二能级体系中，配分函数为

$$Q = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} = \sum_{n_1, \dots, n_N=0,1} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \epsilon n_i} = \prod_{i=1}^N \sum_{n_i=0,1} e^{-\beta \epsilon n_i} = (1 + e^{-\beta \epsilon})^N. \quad (1.79)$$

根据正则系综的关系，计算得到能量平均值为

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\beta \epsilon}}. \quad (1.80)$$

熵为

$$\begin{aligned} S &= \frac{E}{T} + k \ln Q \\ &= Nk \ln(1 + e^{\beta \epsilon}) - \frac{Nk\beta \epsilon}{1 + e^{-\beta \epsilon}}. \end{aligned} \quad (1.81)$$

1.4.3 讨论

根据之前的结果，我们可以得到一些定量的渐进讨论。根据能量的表达式 Eq. (1.75)，我们可以看出，当 $\beta \rightarrow \infty$ 时，能量趋于 0，这是由于温度降低，体系的混乱程度减小，因此粒子倾向于都填充于能量低的能级，从而导致能量趋于 0；同样地，当 $\beta \rightarrow 0$ 时，能量趋于 $N\epsilon/2$ ，可以看出混乱程度增大时，粒子处于两个能态的比例近似相等。当我们注意到，当 $\beta \rightarrow -\infty$ 时，依旧有 $E \rightarrow N\epsilon$ ，即若体系的能量允许负温度的出现。以上的分析依旧可以从 Eq. (1.76) 和 Eq. (1.78) 的渐进行为中看出。

但为何会有负温度这种反直觉的情况出现呢？这是由于我们考虑的体系过于理想，实际上无法完美地制备一个二能级体系，因此对于负温度我们是无法观察到的。负温度的描述完全是一种量子效应，这在经典体系中是不被允许的。

1.5 广义系综

1.5.1 一般描述

除了上述提及的两种系综，还有巨正则系综 νTV 和等温等压系综 NTp 。这两种系统都可以建立在广义系综的框架中。在这里我们定义所释放的广延变量为 X ，固定的广延变量为 Y ，变量 X 相应的共轭量为 $\zeta = \beta^{-1} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial X}$ 。对于巨正则系综， $X = N$ 、 $Y = V$ 且 $\zeta = -\beta\mu$ ；对于等温等压系综， $X = V$ 、 $Y = N$ 且 $\zeta = \beta p$ 。同样地，考虑体系和环境的贡献，则能量为

$$E = E_\nu + E_B \quad (1.82)$$

且

$$X = X_\nu + X_B. \quad (1.83)$$

考虑系统处于状态 ν 的概率为

$$P_\nu = \frac{\Omega_{\nu;T}}{\Omega_T} = \frac{1}{\Omega_T} \Omega_B(E - E_\nu, X - X_\nu), \quad (1.84)$$

通过和正则系综相同的处理手段，我们将得到结论

$$P_\nu \propto e^{-\beta E_\nu - \zeta X_\nu}, \quad (1.85)$$

定义归一化因子后

$$Q = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu - \zeta X_\nu}, \quad (1.86)$$

有

$$P_\nu = \frac{e^{-\beta E_\nu - \zeta X_\nu}}{Q}. \quad (1.87)$$

容易证明

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \Big|_{Y, \zeta}, \quad (1.88)$$

$$\langle X \rangle = - \frac{\partial}{\partial \zeta} \ln Q \Big|_{\beta, \zeta}, \quad (1.89)$$

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Q \Big|_{Y, \zeta}, \quad (1.90)$$

$$\langle (\delta X)^2 \rangle = \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \ln Q \Big|_{\beta, \zeta}. \quad (1.91)$$

根据 Gibbs 熵公式，可以得到

$$S = k(\ln Q + \beta E + \zeta X). \quad (1.92)$$

1.5.2 巨正则系综

在巨正则系综下，粒子数 N 不再为限制条件，取而代之的为化学势 μ ，因此根据上小节中广义系综的结果，可以得到巨正则系综下的巨配分函数，其定义为

$$\Xi \equiv \sum_{\nu} e^{-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})}, \quad (1.93)$$

相应的概率分布为

$$P_{\nu} = \frac{e^{-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})}}{\Xi}. \quad (1.94)$$

根据熵公式

$$S = k \ln \Xi + \frac{E - \mu N}{T}, \quad (1.95)$$

可以得到巨配分函数和宏观热力学量的关系为

$$pV = kT \ln \Xi. \quad (1.96)$$

巨正则系综方法处理的内在自洽性可以通过热力学关系

$$dG = Vdp - SdT + \mu dN \quad (1.97)$$

和

$$G = \mu N \quad (1.98)$$

来验证。

注意到，这里我们假设前提为固定变量 $(\beta\mu, V, \beta)$ ，因此若拟得到温度导数，则需要链式法则，具体应用为

$$\left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right|_{V, \mu} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta\mu)} \frac{\partial (\beta\mu)}{\partial T} = \frac{E - \mu N}{kT^2}. \quad (1.99)$$

粒子数的涨落和配分函数的关系为

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial (\beta\mu)}, \quad (1.100)$$

且

$$\sigma_N \equiv \sqrt{\frac{\langle (\delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.101)$$

同样地，可以证明

$$\frac{P(N)}{P(\langle N \rangle)} = \exp \left[-\frac{\left(\frac{N - \langle N \rangle}{\langle N \rangle} \right)^2}{2\sigma_N^2} \right], \quad (1.102)$$

且当 $N \rightarrow \infty$ 时, 有 $P(N) \propto \delta(N - \langle N \rangle)$. 对于巨配分函数也有

$$\Xi = \sum_{\nu} e^{-\beta(E - \mu N)} = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum'_E e^{-\beta E} \simeq e^{\mu \langle N \rangle} \sum'_E e^{-\beta E_{\nu}}, \quad (1.103)$$

这里 \sum' 表示在粒子数取 N 下的求和。在此式下可以看出 $pV = G - A$.

1.5.3 等温等压系综

类似地, 此处配分函数定义为

$$\mathcal{Z} \equiv \sum_{\nu} e^{-\beta(E_{\nu} + pV_{\nu})}, \quad (1.104)$$

概率分布为

$$P_{\nu} = \frac{e^{-\beta(E_{\nu} + pV_{\nu})}}{\mathcal{Z}}. \quad (1.105)$$

并且有

$$-\beta G = \ln \mathcal{Z}. \quad (1.106)$$

其他的讨论和之前一致, 不做过多描述。

1.6 无关联粒子系统的涨落

本节中，我们将证明理想气体状态方程是根据粒子无关联假设导出的，并且说明体系的涨落性质和宏观观测量之间的联系。

我们将空间划分成 m 个小格子，每个小格子上可以占据粒子，占据数可以取值 $\{n_i = 0, 1\}_i$ ，则粒子数为 $N = \sum_{i=1}^m n_i$ ，其系综平均计算为

$$\langle N \rangle = \sum_{i=1}^m \langle n_i \rangle = m \langle n_i \rangle, \quad (1.107)$$

最后一个等式来自于每个小格子之间的等价性。粒子数涨落为

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \sum_{i,j} \langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle. \quad (1.108)$$

无关联系统中粒子之间是独立同分布的，即无关联性的数学描述为 $\forall i \neq j$ ，有

$$P(n_i, n_j) = P(n_i)P(n_j), \quad (1.109)$$

即格点 i, j 上同时出现粒子为 n_i, n_j 的概率等于分别的概率之乘积。因此

$$\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle, \quad \forall i \neq j, \quad (1.110)$$

故粒子数涨落转化为

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \sum_j \langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2 = \sum_j \langle n_j \rangle - \langle n_j \rangle^2 = m \langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle). \quad (1.111)$$

稀薄的理想气体体系有 $\langle n_i \rangle \ll 1$ ，故 $\langle (\delta N)^2 \rangle = m \langle n_i \rangle = \langle N \rangle$ 。根据巨正则系综的关系 Eq. (1.100)，我们可以得到

$$\rho = \left. \frac{\partial \rho}{\partial (\beta \mu)} \right|_{\beta}, \quad (1.112)$$

这里我们定义了粒子数密度 $\rho \equiv \langle N \rangle / V$ 。当温度固定时，化学势满足

$$d\mu = \frac{1}{\rho} d\rho, \quad (1.113)$$

则

$$\left. \frac{\partial \beta p}{\partial \rho} \right|_{\beta} = \frac{\partial p}{\partial \mu} \frac{\partial \beta \mu}{\partial \rho} = 1, \quad (1.114)$$

即

$$\beta p = \rho, \quad (1.115)$$

这就是理想气体状态方程。除此之外，我们还可以导出理想气体所满足的化学势

$$\mu = kT \ln \frac{\rho}{\rho^{\ominus}} + \mu^{\ominus}(kT), \quad (1.116)$$

其中上标 \ominus 表示标准态。

1.7 量子系综的平衡态统计 *

在本节中，我们将简单介绍量子统计的基本内容。实际上，系综的统计理论并不区分基本动力学是经典还是量子描述的，但由于量子体系中代数的特征，故其需要一些特别的语言来加以描述。量子统计中，一个量子系统由密度算符来描述，密度算符定义为

$$\rho \equiv \sum_{\nu} P_{\nu} |\psi_{\nu}\rangle \langle \psi_{\nu}|, \quad (1.117)$$

这里 P_{ν} 是量子态 $|\psi_{\nu}\rangle$ 出现的概率，故所有可能的量子态描述构成了系综。根据 Schrödinger 方程，量子态的演化满足

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = -iH|\psi(t)\rangle, \quad (1.118)$$

则我们可以得到密度算符的时间演化方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -i[H, \rho(t)], \quad (1.119)$$

这里两个算符的对易定义为 $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ 。

根据正则分布，系综中状态 ν 出现的概率为

$$P_{\nu} = \frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{Q}, \quad (1.120)$$

而 E_{ν} 满足

$$H|\nu\rangle = E_{\nu}|\nu\rangle, \quad (1.121)$$

故正则分布对应的密度算符为

$$\rho^{\text{eq}} = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr} e^{-\beta H}}. \quad (1.122)$$

这里定义了算符的迹

$$\text{Tr} \hat{A} \equiv \sum_k \langle k|\hat{A}|k\rangle, \quad (1.123)$$

这里 $|k\rangle$ 是任一表象，以及算符的指数

$$e^{\hat{A}} \equiv 1 + \hat{A} + \frac{1}{2}\hat{A}^2 + \cdots + \frac{1}{n!}\hat{A}^n + \cdots, \quad (1.124)$$

并且注意到若在某一表象下，算符 \hat{A} 是对角的，即 $\hat{A} = \sum_k a_k |k\rangle \langle k|$ ，则

$$e^{\hat{A}} = \sum_k e^{a_k} |k\rangle \langle k|. \quad (1.125)$$

容易看出

$$[H, \rho^{\text{eq}}] = 0, \quad (1.126)$$

故 ρ^{eq} 描述了处于平衡态的量子系统。

Chapter 2

无相互作用的粒子系统

2.1 配分函数的因子化

量子力学中决定体系性质的量为 Hamilton 量 H , 若对于一个体系, 其 Hamilton 量可以分解成若干 Hamilton 量的直积, 则其对应的微观态能量也可以分成来自于不同独立 Hamilton 量的和, 例如可以有

$$E_{\nu=(m,n)} = E_m^{(1)} + E_n^{(2)}. \quad (2.1)$$

这种表示意味着子体系 (1) 和 (2) 之间是无关联的, 即其对应的指标 (m, n) 的变化是独立的, 在这种情况下, 配分函数可以分解为

$$Q = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} = Q^{(1)} Q^{(2)}, \quad (2.2)$$

这里 $Q^{(\alpha)} \equiv \sum e^{-\beta E^{(\alpha)}} (\alpha = 1, 2)$.

若推广到 N 个可区分子体系的情况, 即

$$E_{\nu} = \sum_{\alpha=1}^N E_{\nu_{\alpha}}^{(\alpha)}, \quad (2.3)$$

则可以有

$$Q = \prod_{\alpha} Q^{(\alpha)} = \prod_{\alpha} \sum_{\nu_{\alpha}} e^{-\beta E_{\nu_{\alpha}}^{(\alpha)}}, \quad (2.4)$$

$$P_{\nu} = \prod_{\alpha} P_{\nu_{\alpha}}^{(\alpha)} = \prod_{\alpha} \frac{e^{-\beta E_{\nu_{\alpha}}^{(\alpha)}}}{Q^{(\alpha)}}, \quad (2.5)$$

$$\langle E \rangle = \sum_{\alpha} \langle E^{(\alpha)} \rangle, \quad (2.6)$$

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = \sum_{\alpha} \langle (\delta E^{(\alpha)})^2 \rangle. \quad (2.7)$$

特别地，对于 N 个可区分粒子体系，同样有上述性质，此时我们定义 $q = Q^{(j)}$ ，则

$$Q = q^N. \quad (2.8)$$

对于全同粒子无关联体系，满足

$$Q = \frac{q^N}{N!}, \quad (2.9)$$

2.2 全同粒子

根据量子力学原理，多体波函数满足交换对称性，即

$$\hat{P}_{12}\psi(1, 2) = \psi(2, 1) = \pm\psi(1, 2), \quad (2.10)$$

其中 + 表示 Bose 子，- 表示 Fermi 子。在粒子数表象下，体系可以由态 $|n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle$ 来描述，对于 Bose 子体系 $n_i = 0, 1, 2, \dots$ ；对于 Fermi 子体系， $n_i = 0, 1$ 。多体体系的微观态描述为 $\nu = \{n_k\}_k$ ，体系总的粒子数为

$$N = \sum_k n_k, \quad (2.11)$$

总能量

$$E = \sum_k \varepsilon_k n_k. \quad (2.12)$$

对于正则配分函数，由于粒子数的限制，其无法被合适地因子化，故我们考虑巨正则配分函数，即

$$\Xi = \sum_{\nu} e^{-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})} = \prod_k \sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)} \equiv \prod_k \xi_k. \quad (2.13)$$

在 Fermi-Dirac 统计下，满足

$$\xi_k = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}, \quad (2.14)$$

因此

$$\Xi = \prod_k (1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}); \quad (2.15)$$

在 Bose-Einstein 统计下，有

$$\xi_k = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}, \quad (2.16)$$

则

$$\Xi = \prod_k (1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)})^{-1}. \quad (2.17)$$

综合上述两种情况，我们可以得到全同粒子体系的巨配分函数为

$$\Xi = \prod_k (1 + \eta e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)})^{\eta}, \quad (2.18)$$

其中

$$\eta = \begin{cases} 1, & \text{Fermion} \\ -1, & \text{Boson} \end{cases}. \quad (2.19)$$

计算粒子数的平均值为

$$\begin{aligned}\langle n_k \rangle &= \sum_{\nu} n_k P_{\nu} = \frac{\partial}{\partial [-\beta(\varepsilon_k - \mu)]} \ln \Xi \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + \eta}.\end{aligned}\quad (2.20)$$

即得到 Fermi-Dirac 分布

$$\langle n_k \rangle_{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1}, \quad (2.21)$$

和 Bose-Einstein 分布

$$\langle n_k \rangle_{\text{BE}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}. \quad (2.22)$$

对于 Fermi 子来说, 其粒子数均值处于 0 到 1 之间, 当温度趋于 0K 时, Fermi-Dirac 分布可以写作

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n_k \rangle = \begin{cases} 1, & \varepsilon_k < \mu \\ 0.5, & \varepsilon_k = \mu, \\ 0, & \varepsilon_k > \mu \end{cases} \quad (2.23)$$

其也定义了 Fermi 子的化学势为 0K 下分布为 1/2 时的能级。

对于 Bose 子, 为使得粒子数为大于 0 的正数, 需要要求 $\varepsilon_k \geq \varepsilon_0 \geq \mu$. 特别地, 当 $\varepsilon_0 = \mu$ 时, $\langle n_0 \rangle = N \rightarrow \infty$, 这是考虑了物理实际的结果。

可以证明, 粒子数的涨落为

$$\langle \delta n_k \delta n'_k \rangle = \langle n_k n'_k \rangle - \langle n_k \rangle \langle n'_k \rangle = \delta_{kk'} [\langle n_k \rangle \mp \langle n_k \rangle^2]. \quad (2.24)$$

2.3 经典极限

在经典极限下，体系趋于无关联粒子体系，此时需要满足以下四种等价条件：

1. 粒子态的数目远远大于粒子的数目。
2. $\langle n_k \rangle \ll 1$.
3. $e^{-\beta\mu} \gg 1$, 即化学势为一个绝对值很大的负数。
4. $\langle N \rangle \ll q$.

我们从全同粒子的分布来说明上述结果的等价性。当化学势十分负时，两种分布都趋于 Maxwell-Boltzmann 分布，即有

$$\langle n_k \rangle \rightarrow e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}, \quad (2.25)$$

此时 $\langle n_k \rangle \ll 1$. 总粒子数也满足

$$\langle N \rangle = e^{\beta\mu} q, \quad (2.26)$$

即 $q \gg \langle N \rangle$. 此时有

$$\frac{\langle n_k \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_k}}{q}. \quad (2.27)$$

简单来看，高温、粒子质量大、密度低的体系容易满足经典极限。

当粒子数足够大时，正则配分函数和巨配分函数之间满足

$$\ln Q = \ln \Xi - \beta\mu N = -\beta\mu N + \eta \sum_k \ln[1 + \eta e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}], \quad (2.28)$$

在经典极限下，有 $e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \ll 1$, 故

$$\ln Q = -\beta\mu N + \sum_k e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} = -\beta\mu N + N \simeq \ln \frac{q^N}{N!}, \quad (2.29)$$

即

$$Q = \frac{q^N}{N!}. \quad (2.30)$$

2.4 黑体辐射

本节中我们主要处理真空中的电磁场，一个真空电磁场可以由波矢 \mathbf{k} 和两个偏振自由度 α 描述（这是由于真空电磁波满足 $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ ，因此偏振方向垂直于波矢方向，故只对应横波的模）。真空中电磁场可以由谐振子的和来描述，即

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} [p_{\mathbf{k}, \alpha}^2 + \omega_{\alpha}(\mathbf{k}) q_{\mathbf{k}, \alpha}^2]. \quad (2.31)$$

略去零点能（实际上我们只关心能量差），每个振动模的能量为 $\varepsilon_{\mathbf{k}, \alpha} = n_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_{\alpha}(\mathbf{k})$ ，其中 $n_{\mathbf{k}, \alpha} = 0, 1, 2, \dots$ 。在二次量子化的语言下，真空电磁场对应着光子的产生与湮灭，光子作为一种 Bose 子，其满足

$$\ln \Xi = \ln Q = - \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}, \alpha}}), \quad (2.32)$$

这里由于光子并不具有化学势（这是由于无法定义增加一个光子对体系的能量变化），故取 $\mu = 0$ 。其粒子数分布为

$$\langle n_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{k}, \alpha}} - 1}. \quad (2.33)$$

因此内能为

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}, \alpha}}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{k}, \alpha}} - 1}. \quad (2.34)$$

对于黑体辐射，电磁波传播于一个体积为 $V = L^3$ 谐振腔中，根据经典电动力学，其波矢满足条件

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}, \quad (2.35)$$

其中 $n_i = 0, 1, 2, \dots$ 且 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \neq 0$ 。由于波矢的间隔足够小，因此 Eq.(2.34) 中的求和可以连续化为

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} - 1}, \quad (2.36)$$

这里 $\rho(\varepsilon)$ 是态密度函数，描述能量间隔中态的数目。根据波矢满足的条件我们可以得到，能量小于 ε 的态的数目为

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\varepsilon L}{\pi \hbar c} \right)^3 \times 2, \quad (2.37)$$

最后的 2 来自于 α ，因此

$$\rho(\varepsilon) = \Phi'(\varepsilon) = \frac{V \varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3}, \quad (2.38)$$

故

$$\langle E \rangle = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (2.39)$$

由此，我们可以得到单位体积的能谱密度为

$$p(\omega, T) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (2.40)$$

定义积分

$$F_p \equiv \int_0^\infty du \frac{u^p}{e^u - 1}, \quad (2.41)$$

其可以计算为

$$F_p = \int_0^\infty du u^p e^{-u} \sum_{n=0}^\infty e^{-nu} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty du u^p e^{-nu} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{p+1}} \Gamma(p+1), \quad (2.42)$$

定义 Riemann 的 Zeta 函数为

$$\zeta(x) \equiv \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^x}, \quad (2.43)$$

则 $F_p = \zeta(p+1)\Gamma(p+1)$. 因此能量为

$$\langle E \rangle = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3 \beta^4} \times 3! \times \zeta(4), \quad (2.44)$$

而 $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$, 故

$$\langle E \rangle = \frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{15 c^3 \hbar^3} V. \quad (2.45)$$

同理，我们可以计算配分函数为

$$\ln \Xi = \frac{\pi^2 V}{45 \hbar^3 c^3 \beta^3}, \quad (2.46)$$

这里我们用到了

$$\int_0^\infty du u^2 \ln(1 - e^{-u}) = -\frac{1}{3} F_3. \quad (2.47)$$

故

$$E = 3k_B T \ln Q, \quad (2.48)$$

$$P = \frac{k_B T \ln Q}{V}, \quad (2.49)$$

即

$$PV = \frac{1}{3} E. \quad (2.50)$$

2.5 自由声子气

自由声子气源自于晶格的振动，对一个晶格，其有 N 个格子，每个格子上只有一个金属原子，则金属原子的总势能在简谐近似下表示为

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} k_{ij} x_i x_j + \cdots, \quad (2.51)$$

这里 U_0 不妨可以令其为 0, $k_{ij} \equiv \partial^2 U / \partial x_i \partial x_j |_{\text{平衡位置}}$. 故总的 Hamilton 量为

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} k_{ij} x_i x_j, \quad (2.52)$$

作变量替换 $\tilde{x}_i = \sqrt{m_i} x_i$ 和 $\tilde{p}_i = p_i / \sqrt{m_i}$, 则

$$H = \sum_i \frac{\tilde{p}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} \tilde{x}_i \tilde{x}_j, \quad (2.53)$$

这里 $K_{ij} \equiv k_{ij} / \sqrt{m_i m_j}$, 可以验证

$$[\tilde{x}_i, \tilde{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}. \quad (2.54)$$

记 $\mathbf{K}_{ij} \equiv K_{ij}$, 则可以验证其为实对称矩阵, 则存在正交矩阵 \mathbf{S} , 使得

$$\mathbf{S}^T \mathbf{K} \mathbf{S} = \boldsymbol{\lambda} = \text{diag}\{\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_{3N}\}, \quad (2.55)$$

这时令 $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{S} \mathbf{Q}$, $\tilde{\mathbf{p}} = \mathbf{S} \mathbf{P}$, 则

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{P}^T \mathbf{P} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \boldsymbol{\lambda} \mathbf{Q} = \frac{1}{2} \sum_i P_i^2 + \omega_i Q_i^2, \quad (2.56)$$

同样地, 验证

$$[Q_k, P_j] = [(\mathbf{S}^T \tilde{\mathbf{x}})_k, (\mathbf{S}^T \tilde{\mathbf{p}})_j] = \sum_{mn} [S_{mk} \tilde{x}_m, S_{nj} \tilde{p}_n] = i\hbar \underbrace{\sum_{mn} S_{nk} S_{nj}}_{\delta_{kj}}. \quad (2.57)$$

在二次量子化的语言下, 有

$$H = \sum_i \hbar \omega_i \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right), \quad (2.58)$$

其对应的能量为

$$E_{n_i} = \sum_i \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad (2.59)$$

相应的准粒子为声子, 其数目不确定, 为一种 Bose 子, 无化学势。

由于零点能的存在，其配分函数为

$$\ln Q = \sum_{k=1}^{3N} \left[-\frac{\beta \hbar \omega_k}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_k}) \right], \quad (2.60)$$

因此能量的系综平均为

$$E = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} + \frac{\hbar \omega_k}{e^{\beta \hbar \omega_k} - 1} = \sum_k \hbar \omega_k \left(\langle n_k \rangle + \frac{1}{2} \right). \quad (2.61)$$

由此可以计算等容热容为

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = - \frac{\partial E}{\partial \beta} \frac{1}{k_B T^2}, \quad (2.62)$$

其中

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = - \sum_k \frac{(\hbar \omega_k)^2 e^{\beta \hbar \omega_k}}{(e^{\beta \hbar \omega_k} - 1)^2}, \quad (2.63)$$

因此

$$C_V = \sum_k \frac{k_B e^{\theta_k/T}}{(e^{\theta_k/T} - 1)^2} \left(\frac{\theta_k}{T} \right)^2, \quad (2.64)$$

这里 $\theta_k \equiv \hbar \omega_k / k_B$. 注意到，在高温下， $\theta_k / T \rightarrow 0$, 此时

$$C_V \rightarrow \sum_k k_B = 3N k_B, \quad (2.65)$$

和经典下由能量均分定理给出的结果一致；在低温下，将求和转化为积分，有

$$C_V = \int_0^{\bar{\omega}} d\omega g(\omega) \frac{k_B e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right), \quad (2.66)$$

这里 $g(\omega)$ 是态密度函数， $\bar{\omega}$ 是频率上限，二者满足模守恒条件

$$\sum_{k=1}^{3N} 1 = \int_0^{\bar{\omega}} d\omega g(\omega) = 3N. \quad (2.67)$$

2.5.1 Einstein 近似

Einstein 假设所有的振动模具有相同的振动频率 ω_E ，即认为态密度为

$$g(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E), \quad (2.68)$$

这样得到的低温下的热容为

$$C_V = \frac{3N k_B e^{\hbar \omega_E / k_B T}}{(e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1)^2} \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right), \quad (2.69)$$

在低温下 $T \rightarrow 0$, $C_V \rightarrow 3N \hbar \omega_E T^{-1} e^{-\hbar \omega_E / k_B T}$. 但这种结果和实验不符，实验给出低温下 $C_V \propto T^3$.

2.5.2 Debye 近似

将晶体看做弹性连续介质，将格波作为驻波处理，此时波矢满足

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad (2.70)$$

$n_i \in \mathbb{N}$. 因此波矢大小在 k 内的总的态数为

$$\Phi(k) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{kL}{\pi} \right)^3 = \frac{Vk^3}{6\pi^2}, \quad (2.71)$$

因此态密度为 $g(k) = \Phi'(k) = Vk^3/2\pi^2$. 在 3 维晶格振动中，格波具有一个纵波和两个横波，其按照声学支近似，相应的色散关系为

$$\omega_L = k_L v_L, \quad (2.72)$$

$$\omega_T = k_T v_T, \quad (2.73)$$

其中下标 T 表示横波、L 表示纵波。因此总的态密度是所有偏振情况的总和，即

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \omega^2 \equiv \frac{3V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \omega^2 \equiv A\omega^2, \quad (2.74)$$

根据 Eq.(2.67)，可以确定系数 A ，即

$$A = \frac{9N}{\bar{\omega}^3}. \quad (2.75)$$

定义 Debye 温度 $\theta_D \equiv \hbar\bar{\omega}/k_B$ ，则热容为

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} du \frac{e^u u^4}{(e^u - 1)^2}, \quad (2.76)$$

低温下 $\theta_D/T \rightarrow \infty$ ，且结合积分

$$\int_0^\infty du \frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} = 4 \int_0^\infty du \frac{u^3}{e^u - 1} = \frac{4\pi^4}{15}, \quad (2.77)$$

我们得到 Debye 近似下的热容为

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \propto T^3. \quad (2.78)$$

2.6 原子分子经典理想气体

在经典极限下，无相互作用粒子构成的体系可以通过单粒子配分函数 q 描述，通过单粒子配分函数我们可以写出配分函数为

$$Q = \frac{q^N}{N!}, \quad (2.79)$$

再结合相应的统计力学公式就可以给出宏观性质。对于单个分子来说，其微观态可以由平动自由度 k 、转动自由度 J 和振动自由度 ν 来描述。设分子中存在 n 个原子，平动自由度为 3、转动自由度对于线型分子为 2、非线性分子为 3、振动自由度为 $3n$ -平动自由度-转动自由度。

2.6.1 无结构粒子

本小节中，我们只考虑平动自由度的贡献。考虑在三维势箱中运动的粒子，其能级为

$$\varepsilon_{\mathbf{n}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (2.80)$$

这里 $n_i = 1, 2, \dots$ ，且定义波矢 $\mathbf{k} = \pi \mathbf{n}/L$ ，能量表示为

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad (2.81)$$

这恰好是动能的表达式。

根据能级的表达式，可以将单粒子配分函数因子化为

$$q = q_x q_y q_z, \quad (2.82)$$

其中

$$q_x = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \pi^2 \hbar^2 n_x^2 / 2mL^2}, \quad (2.83)$$

定义热波长为

$$\Lambda \equiv \frac{\hbar}{\sqrt{mk_B T / 2\pi}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}, \quad (2.84)$$

估算其在室温下约为 10^{-10}m ，故可以将求和变成积分，得到结果为

$$q_x = \frac{L}{\Lambda}, \quad (2.85)$$

故

$$q = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad (2.86)$$

因此

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right) - N \ln N + N, \quad (2.87)$$

则

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (2.88)$$

$$pV = N k_B T. \quad (2.89)$$

只有平动的体系满足理想气体状态方程，即无相互作用的体系在经典极限下均满足理想气体状态方程。

2.6.2 原子气体

对于单原子，其能量可以分为平动能 ε_t 和内部能量 $\varepsilon_{\text{inner}}$ ，其中除去平动能的能量分为原子核能量 ε_n 和电子能量 ε_e 。

一般来说，原子核能态常常冻结于基态，即配分函数中其只贡献基态部分 $g_0^{(n)} e^{-\beta \varepsilon_0^{(n)}}$ ，这里 $g_0^{(n)} 2I + 1$ 是基态原子核总自旋简并度， I 是相应量子数。而电子能级为 $\varepsilon_n^{(e)}$ ，其简并度为 $g_n^{(e)} = 2J + 1$ ， J 是总电子角动量量子数。因此，单粒子内部配分函数为

$$q_{\text{inner}} = g_0^{(n)} \sum_j g_j^{(e)} e^{-\beta(\varepsilon_0^{(n)} + \varepsilon_j^{(e)})} = g_0^{(n)} g_0^{(e)} e^{-\beta \varepsilon_{00}} \sum_{j=1} g_j^{(e)} e^{-\beta \Delta \varepsilon_j^{(e)}}, \quad (2.90)$$

这里 $\varepsilon_{00} \equiv \varepsilon_0^{(n)} + \varepsilon_0^{(e)}$ ， $\Delta \varepsilon_j^{(e)} \equiv \varepsilon_j^{(e)} - \varepsilon_0^{(e)}$ 。可以验证，基态能级的性质不出现在于热容和熵中。

2.6.3 双原子气体

对于双原子分子，其处理较为复杂，首先我们必须引入 Born-Oppenheimer 近似使得原子核坐标和电子坐标分离，在这样的处理下，不同能级的电子构成了不同的原子核运动的势能面。进一步地，我们必须处理核的运动，首先将质心运动和相对运动分离，对于双原子分子，其动能为

$$T = \frac{1}{2} m_1 \dot{\mathbf{R}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\mathbf{R}}_2^2, \quad (2.91)$$

作变量替换

$$\mathbf{R}_c = \frac{m_1 \mathbf{R}_1 + m_2 \mathbf{R}_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.92)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2, \quad (2.93)$$

我们得到

$$T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{\mathbf{R}}_c^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{R}}^2, \quad (2.94)$$

其中第一项为质心的平动，由平动自由度描述；第二项为相对运动，其进一步地以球坐标表示为

$$T_{\text{rel}} = \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{R}}^2 = \frac{1}{2} \mu (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\theta}^2 + R^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2), \quad (2.95)$$

在正则动量的表示下，其为

$$T_{\text{rel}} = \frac{p_R^2}{2\mu} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}, \quad (2.96)$$

这里 $I = m\mu^2$ 是转动惯量，且 $p_R = \mu\dot{R}$ 、 $p_\theta = I\dot{\theta}$ 、 $p_\phi = I \sin^2 \theta \dot{\phi}$ 。可以看出转动和振动自由度相互耦合，不能通过简单的方式进行自由度分离。

在原子核冻结于基态后，配分函数为

$$q = q_t q_n q_{\text{evr}}, \quad (2.97)$$

最后一项为电子能级、转动和振动的耦合表示。若电子能级也冻结于基态，则

$$q_{\text{evr}} = g_0^{(e)} e^{-\beta \varepsilon_0^{(e)}} q_{\text{vr}}, \quad (2.98)$$

这里 $g_0^{(e)}$ 表示电子基态简并度，具体为 $2S + 1$ ，在通常情况下，电子基态为闭壳层， $S = 0$ ；但某些情况也有例外，如 O_2 分子基态为 3 重态，简并度为 3。进一步地，在刚性转子近似下，我们认为转动时核间距固定，只有振动时才发生微小的变化，此时可以实现转动和振动的分离，即

$$q_{\text{vr}} = q_v q_r. \quad (2.99)$$

对于振动自由度，在简谐近似下，

$$V(R) = V(R_0) + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2, \quad (2.100)$$

此时的能级为

$$E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (2.101)$$

其中 $\nu \in \mathbb{N}$ 。则振动配分函数为

$$q_v = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad (2.102)$$

令振动特征温度为

$$\theta_v \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B}, \quad (2.103)$$

则

$$q_v = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}, \quad (2.104)$$

高温下有 $q_v \rightarrow T/\theta_v$ 和经典极限结果一致；低温下， $q_v \rightarrow e^{-\theta_v/2T}$ 。一般分子的特征振动温度在数千 K，但有些分子（例如 I_2 ）的特征温度也在数百 K。故一般来说，对于振动自由度经典极限不能达到。

对于转动来说, 定义转动惯量为 $I \equiv \mu R_0^2$, 则转动能级为

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad (2.105)$$

对应的简并度为 $2J+1$, 且 $J \in \mathbb{N}$. 故转动配分函数为

$$q_r = \sum_0^\infty (2J+1) e^{-\beta \hbar^2 J(J+1)/2I} = \int_0^\infty d(J^2 + J) e^{-\beta \hbar^2 (J^2+J)/2I} = \frac{T}{\theta_r}, \quad (2.106)$$

这里定义了特征温度

$$\theta_r \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik_B}. \quad (2.107)$$

一般来说, 几乎所有的分子都可以作上述的计算, 但当温度比较低时, 可以通过 Euler-Maclaurin 级数¹进行修正, 得到的结果为

$$q_r = \frac{T}{\theta_r} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right]. \quad (2.108)$$

双原子分子单粒子配分函数为

$$q = q_t q_n q_e q_v q_r / \sigma, \quad (2.109)$$

这里的 σ 为对称数, 在经典极限下表述分子点群的第一类 (群表示行列式为 1) 元素的个数, 对于双原子分子, 若两原子不同, 则其为 1; 若相同, 则为 2.

根据配分函数可以得到分子热容变化的大致关系: 在高温时, 平动贡献的热容总是 $\frac{3Nk_B}{2}$, 转动贡献的有时为 Nk_B , 而振动大部分情况下不贡献; 在低温时, 只有平动贡献 $\frac{3Nk_B}{2}$ 的热容。

2.6.4 多原子分子气体

和双原子分子类似, 在刚性转子的近似下, 其单粒子配分函数亦可分解为

$$q = q_t q_n q_e q_v q_r / \sigma, \quad (2.110)$$

这里同样假设了原子核和电子能级均冻结于基态。

振动配分函数为

$$q_v = \prod_k q_{v,k} = \prod_k \frac{e^{-\theta_{v,k}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,k}/T}}. \quad (2.111)$$

¹Euler-Maclaurin 级数可以表述为

$$\sum_{n=a}^b f(n) = \int_a^b dx f(x) + \frac{1}{2}[f(a) + f(b)] + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_{2k}}{(2k!)} [f^{(2k-1)}(b) - f^{(2k-1)}(a)] + R,$$

这里 B_n 是 Bernoulli 数, R 是余项。

转动配分函数分为两种情况讨论。对于线型分子，其表示为

$$q_r = \frac{T}{\theta_r}, \quad (2.112)$$

这里 $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$, 转动惯量为

$$I = \sum_i m_i (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_c)^2, \quad (2.113)$$

其中 \mathbf{R}_c 是质心。同样地，对于非线性型分子，在质心参考系下的转动惯量由转动惯量张量描述，其分量定义为

$$I_{ij} = \sum m (3\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j - \delta_{ij} \mathbf{R}^2). \quad (2.114)$$

可以通过对称化将其变成对角矩阵，在此坐标系下动能表示为

$$T = \sum_{i=1}^3 \frac{J_i^2}{2I_i}, \quad (2.115)$$

这里 J_i ($i = x, y, z$) 是转动角动量。可以证明，转动配分函数为

$$q_r = \pi^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}. \quad (2.116)$$

2.6.5 经典理想气体气相化学反应平衡常数

考察气相化学反应

$$0 = \sum_i \nu_i B_i, \quad (2.117)$$

当其达到化学平衡时，满足

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (2.118)$$

而化学势满足

$$\mu_i = k_B T \ln \frac{N_i}{q_i}, \quad (2.119)$$

令

$$q_i = \frac{V}{\Lambda_i} \bar{q}_i, \quad (2.120)$$

则

$$\prod_i \left(\frac{C_i \Lambda_i}{\bar{q}_i} \right)^{\nu_i} = 1, \quad (2.121)$$

故

$$K_C = \prod_i C_i^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{\bar{q}_i}{\Lambda_i} \right)^{\nu_i}. \quad (2.122)$$

根据反应前后原子数目守恒，原子核部分贡献为 1。

2.7 金属中的自由电子气

考虑无相互作用的电子系统，其 Hamilton 量为

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (2.123)$$

电子体系为 Fermi 子体系，需用 Fermi-Dirac 分布考虑。

2.7.1 Fermi 函数

根据 Fermi-Dirac 分布，我们定义 Fermi 函数为

$$n_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}, \quad (2.124)$$

其中化学势 μ 也是 0K 下的 Fermi 能级 ε_F . 在 0K 下，Fermi 函数为

$$n_F(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu \\ 1/2, & \varepsilon = \mu \\ 0, & \varepsilon > \mu \end{cases}. \quad (2.125)$$

可以验证

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon' \delta(\varepsilon' - \mu) = 1 - n_F(\varepsilon), \quad (2.126)$$

同样地，在非零温的情况下，若 $\varepsilon - \mu \ll 0$ ，则 $n_F = 1$ ；若 $\varepsilon - \mu \gg 0$ ，则 $n_F = 0$ ；化学势对应着 Fermi 函数为 1/2 的情况。但值得注意的是，往往在几个 $k_B T$ 的范围内 Fermi 函数就有着显著的变化，这是由于自由电子气的化学势往往十分大的缘故。

2.7.2 自由电子气的零温性质

在周期边界条件下，自由电子气的能级为

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad (2.127)$$

这里 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$, $n_i \in \mathbb{Z}$. 对应的波函数为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}. \quad (2.128)$$

则能量小于 ε 的总的微观状态数为

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{4\pi}{3} \times \left(\frac{mL^2\varepsilon}{2\pi^2\hbar^2} \right)^{3/2} \times 2 = \frac{1}{3\pi^2} \frac{V}{\hbar^3} (2m\varepsilon)^{3/2}, \quad (2.129)$$

则态密度函数为

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}. \quad (2.130)$$

粒子数为

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) n_F(\varepsilon), \quad (2.131)$$

在 0K 时, 有

$$N = \int_0^{\mu_0} d\varepsilon g(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0^{3/2}, \quad (2.132)$$

即 Fermi 能级 $\varepsilon_F = \mu_0$ 满足

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (2.133)$$

这里 $n \equiv N/V$ 是电子数密度。通过估算, 我们得到对于 Cu 金属, 其 Fermi 能级大概处于 $\mu/k_B \sim 8 \times 10^4$ K. 零温下的内能为

$$E = \int_0^{\mu_0} d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0^{5/2} = \frac{3}{5} N \mu_0. \quad (2.134)$$

2.7.3 非零温下的自由电子气

零温下, 由于阶跃函数的性质, 所有的积分都可以简单处理, 但非零温时需要 Fermi 函数的展开性质, 首先考察

$$E = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) n_F(\varepsilon) \varepsilon, \quad (2.135)$$

定义函数

$$F(\varepsilon) \equiv \int_0^\varepsilon d\varepsilon' g(\varepsilon') \varepsilon' \quad (2.136)$$

并利用分部积分可以得到

$$E = - \int_0^\infty d\varepsilon F(\varepsilon) n'_F(\varepsilon) \quad (2.137)$$

将函数 F 在化学势附近展开, 则

$$E = \int_0^\infty d\varepsilon \left[F(\mu) + (\varepsilon - \mu) \frac{dF}{d\varepsilon} \Big|_\mu + \frac{1}{2} (\varepsilon - \mu)^2 \frac{d^2 F}{d\varepsilon^2} \Big|_\mu + \dots \right] (-n'_F) \equiv \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \frac{d^m F}{d\varepsilon^m} \Big|_\mu L_m, \quad (2.138)$$

这里定义了积分

$$L_m \equiv - \int_0^\infty d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^m n'_F(\varepsilon) = \int_0^\infty d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^m \frac{\beta}{[1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}][1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}]}, \quad (2.139)$$

作变量替换 $u \equiv \beta(\varepsilon - \mu)$, 则

$$L_m = \frac{1}{\beta^m} \int_{-\beta\mu}^\infty du \frac{u^m}{(1 + e^u)(1 + e^{-u})}, \quad (2.140)$$

由于 Fermi 函数的导数有着类似于 delta 函数的性质, 且当能量略小于化学势时就衰减至 0, 因此可以将积分延拓到 $-\infty$, 故结合对称性可知, m 为偶数时上述积分不为 0. 考察

$$L_0 = \int_0^\infty d\varepsilon [-n'_F(\varepsilon)] = 1, \quad (2.141)$$

和

$$L_2 = \frac{1}{\beta^2} \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon \frac{u^2}{(1 + e^u)(1 + e^{-u})} = \frac{2}{\beta^2} \int_0^\infty d \left(-\frac{1}{e^u + 1} \right) u^2 = \frac{4}{\beta^2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{ue^{-u}}{1 + e^{-u}}, \quad (2.142)$$

结合

$$\sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k-1}}{k^2} = \frac{\pi^2}{12}, \quad (2.143)$$

我们可以得到

$$L_2 = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T^2, \quad (2.144)$$

对于 L_4 , 我们可以验证

$$L_4 \sim (k_B T)^4. \quad (2.145)$$

因此

$$E = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(\beta\mu)^{-4} \right], \quad (2.146)$$

但此处的化学势仍旧未知, 因此需要进一步通过粒子数来确定化学势。

考察

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) n_F(\varepsilon) = \sum_{m=0}^\infty \frac{1}{m!} \left. \frac{d^m \Phi}{d\varepsilon^m} \right|_\mu L_m, \quad (2.147)$$

根据之前计算得到的积分, 有

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(\beta\mu)^{-4} \right], \quad (2.148)$$

根据粒子数的守恒条件以及 0K 下的表达式，我们可以得到关于化学势的方程，即

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right) + \mathcal{O}(\beta\mu)^{-4} \right], \quad (2.149)$$

通过迭代的方式可以得到

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(\beta\mu)^{-4} \right]^{-2/3} \\ &= \mu_0 \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}(\beta\mu)^{-4} \right]^{4/3} + \mathcal{O}(\beta\mu)^{-4} \right\} \\ &= \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \mathcal{O}(\beta\mu_0)^{-4} \right], \end{aligned} \quad (2.150)$$

则能量为

$$\begin{aligned} E &= \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0^{5/2} \left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \mathcal{O}(\beta\mu_0)^{-4} \right] \times \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \mathcal{O}(\beta\mu_0)^{-4} \right] \\ &= \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \mathcal{O}(\beta\mu_0)^{-4} \right], \end{aligned} \quad (2.151)$$

即

$$\frac{E}{E|_{T=0}} = 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \mathcal{O}(\beta\mu_0)^{-4}, \quad (2.152)$$

因此电子热容为

$$C_V^{(e)} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}, \quad (2.153)$$

这里定义了 Fermi 温度为 $T_F \equiv \frac{\mu_0}{k_B}$ 。在金属中，高温时电子热容远远小于晶格热容，但在低温中有着重要的作用。可以验证，上述得到的能量和化学势的性质可以通过计算巨配分函数

$$\ln \Xi = \sum_k \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}) \quad (2.154)$$

来完成，并可以得到

$$pV = \frac{2}{3} \langle E \rangle. \quad (2.155)$$

2.8 Bose-Einstein 凝聚

首先让我们来考察一般无相互作用粒子的巨配分函数，考察

$$\ln \Xi = \sum_k \eta \ln(1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}) \longrightarrow \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \eta \ln(1 + \eta e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}), \quad (2.156)$$

对于自由粒子，在周期边界条件下满足态密度

$$g(\varepsilon) = \frac{dV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}, \quad (2.157)$$

其中 d 是单能级由于其他自由度导致的简并（如自旋导致电子中 $d = 2$ ），因此巨配分函数为

$$\ln \Xi = \frac{dV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \beta^{-3/2} \int_0^\infty du u^{1/2} \eta \ln(1 + \eta z e^{-u}), \quad (2.158)$$

这里我们定义了 $z \equiv e^{\beta\mu}$ ，结合热波长的定义 $\Lambda \equiv h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ ，我们有

$$\ln \Xi = \frac{2d}{\sqrt{\pi}} \frac{V}{\Lambda^3} \int_0^\infty du u^{1/2} \eta \ln(1 + \eta z e^{-u}), \quad (2.159)$$

根据关系 $\beta p V = \ln \Xi$ ，有

$$\beta p \Lambda^3 = \frac{2d}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty du u^{1/2} \eta \ln(1 + \eta z e^{-u}) = \frac{4d}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \eta \ln(1 + \eta z e^{-x^2}), \quad (2.160)$$

考虑到，在 $-1 < x \leq 1$ 时，有

$$\ln(1 + x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n}, \quad (2.161)$$

则

$$\beta p \Lambda^3 = \frac{4d}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^\infty dx x^2 \eta (-1)^{k-1} \frac{(\eta z e^{-x^2})^k}{k}, \quad (2.162)$$

为了保证求和的收敛性，需满足条件

$$0 \leq e^{\beta\mu} e^{-x^2} < 1, \quad (2.163)$$

对于经典粒子，化学势远远小于-1，此时满足上述条件；对于 Bose 子，化学势小于最低能级，大部分情况下可满足；对于 Fermi 子，在高温时，化学势逐渐减小，满足收敛条件，低温时由于积分中指数的衰减，因此还可以接受，但不是一种好的近似。考虑到

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-kx^2} = -\frac{d}{dk} \int_0^\infty dx e^{-kx^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} k^{-3/2}, \quad (2.164)$$

则

$$\beta p \Lambda^3 = d \sum_{k=1}^{\infty} (-\eta)^{k+1} z^k k^{-5/2}, \quad (2.165)$$

故能量

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \ln \Xi = \frac{3}{2} pV, \quad (2.166)$$

粒子数

$$\langle N \rangle = \frac{dV}{\Lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\eta)^{n+1} z^n}{n^{3/2}}. \quad (2.167)$$

在经典极限下, $z \rightarrow 0$ 且 $d \rightarrow 1$, 此时求和只保留到首项, 即

$$\ln \Xi = \frac{V}{\Lambda^3} e^{\beta\mu} = \langle N \rangle, \quad (2.168)$$

即回到理想气体

$$pV = Nk_B T \quad (2.169)$$

和

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (2.170)$$

考虑无相互作用的 Bose 子流体, 其 Hamilton 量为

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}, \quad (2.171)$$

根据之前的讨论, 其巨配分函数为

$$\ln \Xi = \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}} - \ln(1-z), \quad (2.172)$$

最后一项来自于 $\epsilon_0 = 0$ 时会导致求和发散, 因此需要将这一点的贡献去掉。粒子数为

$$\langle N \rangle = \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} + \frac{z}{1-z}, \quad (2.173)$$

此时可以看出固定粒子数, 降低 V 或者 T 都会导致 z 增大, 此时

$$n_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{z}{1-z} \quad (2.174)$$

逐渐增大而成为一个宏观量, 我们称开始转变的点为凝聚温度 (或者凝聚密度, 此时对应的是体积)。定义凝聚温度满足

$$N(T_c) = \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} = \frac{V}{h^2} (2\pi m k_B T_c)^{3/2} \zeta(3/2), \quad (2.175)$$

即

$$T_c = \left[\frac{N(T_c)}{V \zeta(3/2)} \right]^{2/3} \frac{2\pi \hbar^2}{m k_B}, \quad (2.176)$$

对于 He-4 来说, 其密度为 $\rho = 0.145 \text{ g/cm}^3$, 故凝聚温度为 3.12K.

当 $T > T_c$ 时, n_0 相比于 N 为小量, 因此 $n_0/N \simeq 0$. 当 $T < T_c$ 时, 此时

$$N = \frac{V}{\Lambda^3} \zeta(3/2) + n_0 = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} + n_0, \quad (2.177)$$

即此时有标度关系

$$\frac{n_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}. \quad (2.178)$$

考察此时的热容, 根据巨配分函数求得能量

$$E = \frac{3}{2} \zeta(5/2) \frac{V}{\beta \Lambda^3}, \quad (2.179)$$

则热容为

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \zeta(5/2) \frac{15}{4} k_B \frac{V}{\Lambda^3} \propto T^{3/2}, \quad (2.180)$$

因此也同样可以得到

$$\frac{C_V}{C_V(T_c)} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}. \quad (2.181)$$

根据同样的过程, 对于密度来说, 有标度关系

$$\frac{n_0}{N} = 1 - \frac{\rho_c}{\rho}. \quad (2.182)$$