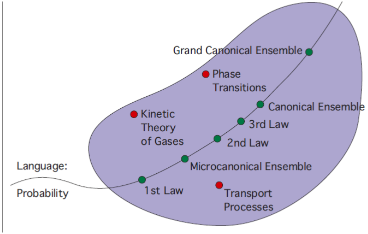
统计物理
—(统计理论)

黄月新

大湾区大学理学院

2024 年 10 月 14 日

本课程大纲



第〇章 统计力学的历史

第一章 概率论和热力学回顾

第二章 统计物理中的微观和宏观联系

第三章 统计和系综理论

第四章 费米系统，玻色系统

第五章 非平衡统计理论初步和涨落

选修 几个前沿问题：非线性霍尔效应、非线性磁电效应

Outline

统计物理中的微观和宏观

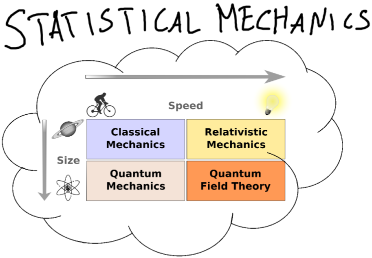
近独立子系组成系统的统计理论

- 统计中的经典和量子描述
- 态密度
- 玻尔兹曼 费米 玻色分布

系综理论

- 相空间和刘维尔定理
- 微正则系综
- 正则系综
- 巨正则系综

统计物理是什么？



- 是物理学的一个重要分支，主要探索大量粒子（如原子、分子等）组成的宏观系统的物理性质与微观运动规律之间的关系。
- 它建立在经典力学和量子力学等基础上，借助概率论和统计方法，从大量微观粒子遵循的基本运动规律出发，建立描述整个系统统计平均特性的数学模型。
- 揭示宏观热力学定律与微观运动规律之间的内在联系，为深入理解各种物质的相变、临界现象、以及输运过程等提供有力的理论工具。

微观和宏观

宏观性质

我们看得到的现象

统计

微观性质

我们看不到的现象

- 宏观物质由大量的原子、分子、电子和光子等微观粒子组成
- 微观粒子的运动服从力学规律。本质上说，微观粒子的运动可以用量子力学描述，然而在一定条件下可以用经典力学近似
- 认为系统以一定概率出现在各个微观状态上，运用概率论和力学规律求出各个微观量的统计平均，这个平均就是此微观量对应的宏观量

最小尺度和运动规律

对应的 (或可分辨的) 最小空间尺度和最小时间尺度

- 肉眼分辨最小尺寸约为 10^{-3} cm
- 光学显微镜能分辨的最小空间尺寸约为 10^{-5} cm
- 电子显微镜能分辨到 $10^{-7} \sim 10^{-8}$cm

对应时间测量

- 人视觉能分辨的最小尺度约为 0.05 s
- GPS 的时间分辨率 $\sim \mathrm{ns}$
- 原子钟：2000 万年误差 1 秒

最小尺度和运动规律

对应的 (或可分辨的) 最小空间尺度和最小时间尺度

- 肉眼分辨最小尺寸约为 10^{-3} cm
- 光学显微镜能分辨的最小空间尺寸约为 10^{-5} cm
- 电子显微镜能分辨到 $10^{-7} \sim 10^{-8}$cm

对应时间测量

- 人视觉能分辨的最小尺度约为 0.05 s
- GPS 的时间分辨率 $\sim$ ns
- 原子钟：2000 万年误差 1 秒

不同尺度下看到的世界是可能完全不一样的

最小尺度和运动规律

对应的 (或可分辨的) 最小空间尺度和最小时间尺度

- 肉眼分辨最小尺寸约为 10^{-3} cm
- 光学显微镜能分辨的最小空间尺寸约为 10^{-5} cm
- 电子显微镜能分辨到 $10^{-7} \sim 10^{-8}$cm

对应时间测量

- 人视觉能分辨的最小尺度约为 0.05 s
- GPS 的时间分辨率 $\sim$ ns
- 原子钟：2000 万年误差 1 秒

不同尺度下看到的世界是可能完全不一样的

物理学每门学科都有各自的最小尺度

最小尺度和运动规律

对应的 (或可分辨的) 最小空间尺度和最小时间尺度

- 肉眼分辨最小尺寸约为 10^{-3} cm
- 光学显微镜能分辨的最小空间尺寸约为 10^{-5} cm
- 电子显微镜能分辨到 $10^{-7} \sim 10^{-8}$cm

对应时间测量

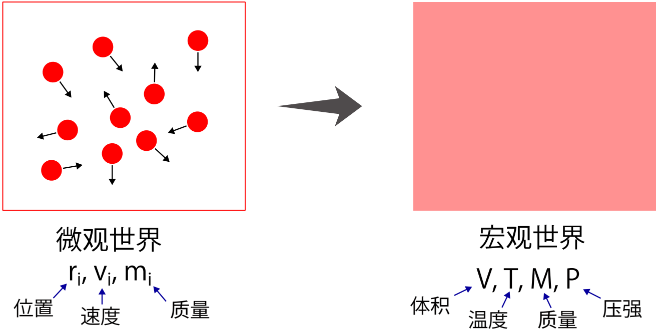
- 人视觉能分辨的最小尺度约为 0.05 s
- GPS 的时间分辨率 $\sim \mathrm{ns}$
- 原子钟：2000 万年误差 1 秒

不同尺度下看到的世界是可能完全不一样的

物理学每门学科都有各自的最小尺度

原子物理：最小尺度大于原子核的直径，时间最小尺度应大于 a_0/v

微观和宏观



- 热力学是宏观理论
- 统计物理的最小尺度和运动规律

统计物理的最小空间尺寸应远大于分子间的平均距离，最小时间尺度应远大于分子的平均碰撞时间
$\rightarrow$ 宏观小，微观大

例：气体密度

$$\rho(\mathbf{r}, t)$$

例：气体密度

$$\rho(\mathbf{r}, t)$$

- 空间不均匀度，特征长度 Λ
- 时间不均匀度，特征时间 T

例：气体密度

体积 $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ 内气体的平均密度

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}, t) = \frac{m\Delta N(\mathbf{r}, t)}{\Delta V} = m\bar{n}(\mathbf{r}, t)$$

$$\Delta N(\mathbf{r}, t) = \int_0^{\Delta V} \mathrm{d}\mathbf{r} \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t\, N(\mathbf{r}, t)$$

尺寸：宏观小、微观大

- 测量体积元 ΔV 与测量的密度不均匀性的特征长度 Λ

$$a_0 \ll \Delta x \ll \Lambda$$

- 气体密度随时间变化的宏观特征时间 T

$$\tau \ll \Delta t \ll T$$

例：气体密度

体积 $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ 内气体的平均密度

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}, t) = \frac{m\Delta N(\mathbf{r}, t)}{\Delta V} = m\bar{n}(\mathbf{r}, t)$$
$$\Delta N(\mathbf{r}, t) = \int_0^{\Delta V} \mathrm{d}\mathbf{r} \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t\, N(\mathbf{r}, t)$$

尺寸：宏观小、微观大

- 密度的空间不均匀性的特征长度 $\Lambda \sim 1 \times 10^{-2}$ cm，如果取 $\Delta x = 1 \times 10^{-3}$ cm，在 $\Delta V = 1 \times 10^{-9}$ cm^3 的体积内仍有约 2.7×10^{10} 个分子 (一般气体密度 $n \approx 2.7 \times 10^{19}$ cm^{-3})
- 1 cm^3 体积内分子在 1 s 内的碰撞次数约为 1×10^{29}，如果 $T = 1 \times 10^{-2}$ s，取 $\Delta t \sim 10^{-2}$s，则在这段时间内 ΔV 体积内仍有 10^{17} 次碰撞

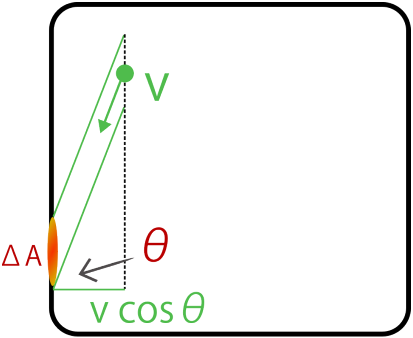
例：压强

在 Δt 时间内碰到面积为 ΔA 器壁上的分子传给器壁的动量

$$\int nf(\mathbf{v})\cdot 2mv\cos\theta\cdot v\cos\theta\cdot \Delta t\Delta A\,\mathrm{d}\mathbf{v}$$

单位时间内气体分子传给单位面积的动量就是气体对器壁的压强

$$p = 2mn\int f(\mathbf{v})v^2\cos^2\theta\,\mathrm{d}\mathbf{v}$$



例：压强

在 Δt 时间内碰到面积为 ΔA 器壁上的分子传给器壁的动量

$$\int nf(\mathbf{v}) \cdot 2mv\cos\theta \cdot v\cos\theta \cdot \Delta t \Delta A \, \mathrm{d}\mathbf{v}$$

单位时间内气体分子传给单位面积的动量就是气体对器壁的压强

$$p = 2mn \int f(\mathbf{v}) v^2 \cos^2\theta \, \mathrm{d}\mathbf{v}$$

ΔA 应为一个宏观小微观大的面积元，而 Δt 应为宏观短微观长的时间间隔

$$\Delta A = 1 \times 10^{-6}\,\mathsf{cm}^2, \quad \Delta t = 1 \times 10^{-3}\,\mathsf{s}$$

测出的是这段时间内由于大量气体分子碰撞这一面积对器壁的平均压强

统计

1. 在一定的宏观条件下，大量偶然事件在整体上表现出的确定的规律
    - 分子的微观运动是极其复杂的
    - 微观粒子运动的力学规律是可逆的，而宏观热现象往往是不可逆的
2. 统计规律必然伴随着涨落
    - 涨落：对统计平均值的偏离现象
    - 涨落有大有小，有时正，有时负

宏观状态和微观状态

假设一个隔板把一个容器分成体积相等的两部分，其中装有 N 个可以分辨的理想气体，再假设左边分子数为 n，那么整体分布就是它的宏观状态，同时它的微观状态数可以表示为

$$W(n, N-n) = \mathrm{C}_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

分布	(4,0)	(3,1)	(2,2)	(1,3)	(0,4)
微观状态数	1	4	6	4	1

- 宏观状态可以通过少数几个物理量确定
- 微观量是大量的，通常跟原子数目成指数关系
- 经典物理中，对一个有 f 个自由度的系统，整个系统由 f 个广义坐标和 f 个广义动量确定
- 系统处在平衡时，宏观状态不再变化，然而它的微观状态还在一直演化

统计假设

- 等概率原理 (principle of equal a priori probabilities)
- 最概然分布 (most probable distribution)

等概率原理认为，对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的。因此，分布包含的可能微观状态数最多时，该分布出现的概率就越大，即最概然分布。

统计假设

装有 N 个理想气体分子的容器被隔板分成两部分，系统微观状态总数为 2^N，由等概率原理得到出现分布 $(n, N-n)$ 的概率

$$p(n, N-n) = \frac{W(n, N-n)}{2^N} = \frac{1}{2^N}\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

- 当 N 很大时，$p(n, N-n)$ 在 $n = N/2$ 处有一个尖锐的极大值
- 分布 $(N/2, N/2)$ 称为最概然分布
- n 偏离 $N/2$ 的状态可能出现，但它出现的概率非常小，小到宏观上几乎观察不到

等概率假设与熵

Shanon Entropy

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i$$

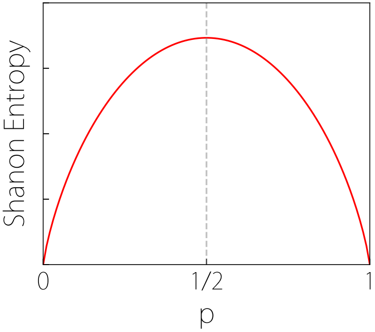
等概率假设与熵

Shanon Entropy

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i$$

1. 抛硬币事件，假设正面朝上的概率为 p，反面朝上概率为 $1-p$，则

$$S = -p\ln p - (1-p)\ln(1-p)$$



等概率假设与熵

Shanon Entropy

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i$$

2. p_i 为系统的概率分布，求在什么条件下 S 极大，可利用拉格朗日乘子法 (见后面的介绍)

$$\mathcal{L} = -\sum_i p_i \ln p_i - \lambda \left(\sum_i p_i - 1 \right)$$

S 取极值时满足 $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} = 0$，得到

$$-\ln p_i - p_i \frac{1}{p_i} - \lambda = 0 \Longrightarrow p_i = e^{-\lambda - 1}$$

p_i 是常数，每个状态出现的概率相等 $\rightarrow$ 等概率假设

等概率假设与熵

Shanon Entropy

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i$$

3. **等概率假设：假设系统有 W 个状态，则 $p_i = 1/W$**

$$S = -\sum_{i=1}^{W} \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} = \sum_{i=1}^{W} \frac{1}{W} \ln W = \ln W$$

波尔兹曼熵为 $S = k_B \ln W$

等概率假设与熵

Shanon Entropy

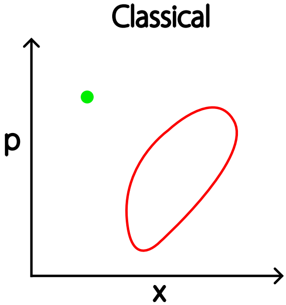
$$S = -\sum_i p_i \ln p_i$$

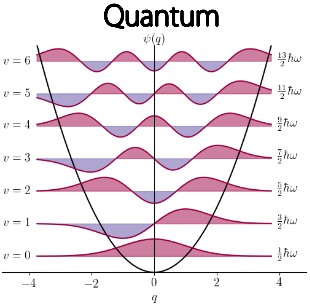
- **等概率使得熵极大**
- **等概率假设下，香农熵与波尔兹曼熵等价**

Boltzmann entropy is an upper bound to Shanon entropy that a system can have for a fixed number of microstates

Outline

粒子运动状态的经典描述





- 如果粒子遵循经典力学的运动规律，对粒子运动状态的描述成为经典描述

  位置、动量 $\leftrightarrow$ 相空间 $\leftrightarrow$ 牛顿方程

- 如果粒子遵循量子力学的运动规律，对粒子运动状态的描述成为量子描述

  概率、干涉 $\leftrightarrow$ 波函数 $\leftrightarrow$ 薛定谔方程

μ 空间

粒子自由度是 r

$$\begin{aligned}\text{广义坐标} \quad &: q_1, q_2, \ldots, q_r \\ \text{广义动量} \quad &: p_1, p_2, \ldots, p_r\end{aligned}$$

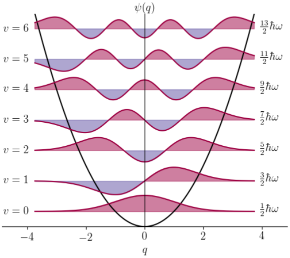
粒子哈密顿量: $H(q_1, \ldots, q_r, p_1, \ldots, p_r, t)$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \text{where} \quad i = 1, \ldots, r$$

μ 空间是指由广义坐标和广义动量围成的维度是 $2r$ 的空间

- 代表点, μ 空间的一个点: 粒子的一个微观状态
- 相轨迹, μ 空间的轨迹: 粒子随时间的演化

粒子运动状态的量子描述



谐振子能级

- 微观粒子不可能同时具有确定的动量和坐标，表明粒子的运动不是轨道运动。因此，微观粒子的运动状态不能用坐标和动量来描述，而是用波函数或量子数

比如系统是由不可分辨的粒子组成的量子系统

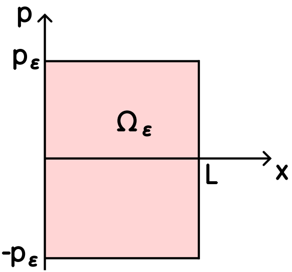
- 量子力学中，微观粒子的运动状态称为量子态，量子态由一组量子数来表征。这组量子数的个数等于粒子的自由度数
- 微观粒子的能量是不连续的，称为能级，如果一个能级的量子态不止一个，该能级就称为简并的。一个能级的量子态数成为该能级的简并度

方势阱中的粒子

对于在 $0 \sim L$ 范围内运动的一维自由粒子，在经典力学中粒子的运动状态 (x, p) 可用 μ 空间内的一个点表示，粒子的能量 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$，能量 ε 对应的动量 $p_\varepsilon = \pm\sqrt{2m\varepsilon}$

- 粒子均匀分布在 $x \in [0, L]$
- 独立系统能量守恒，相轨迹只可能是等能面
- 等能面在 μ 空间中是两条直线
- 相空间大小

$$\Omega_\varepsilon = 2L\sqrt{2m\varepsilon}$$

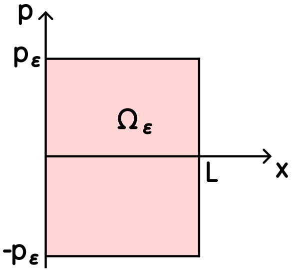


方势阱中的粒子

对于在 $0 \sim L$ 范围内运动的一维自由粒子，在经典力学中粒子的运动状态 (x, p) 可用 μ 空间内的一个点表示，粒子的能量 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$，能量 ε 对应的动量 $p_\varepsilon = \pm\sqrt{2m\varepsilon}$

- 粒子均匀分布在 $x \in [0, L]$
- 独立系统能量守恒，相轨迹只可能是等能面
- 等能面在 μ 空间中是两条直线
- 相空间大小

$$\Omega_\varepsilon = 2L\sqrt{2m\varepsilon}$$



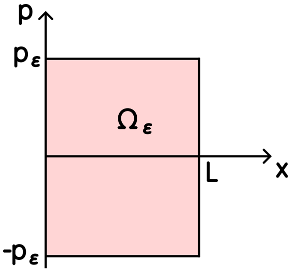
问：微观状态数是多少？

方势阱中的粒子

对于在 $0 \sim L$ 范围内运动的一维自由粒子，在经典力学中粒子的运动状态 (x, p) 可用 μ 空间内的一个点表示，粒子的能量 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$，能量 ε 对应的动量 $p_\varepsilon = \pm\sqrt{2m\varepsilon}$

- 粒子均匀分布在 $x \in [0, L]$
- 独立系统能量守恒，相轨迹只可能是等能面
- 等能面在 μ 空间中是两条直线
- 相空间大小

$$\Omega_\varepsilon = 2L\sqrt{2m\varepsilon}$$



问：微观状态数是多少?

无限？有限？

方势阱中的粒子

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H\Psi$$

一维自由粒子的哈密顿量为

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$$

满足边界条件 $\Psi(x=0)=\Psi(x=L)=0$ 的波函数为

$\Psi(x)=A\sin(kx)$ where $kL=n\pi,\quad n=1,2,\ldots$ (n 可以是负数吗？)

对应的能量

$$\varepsilon_n=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{h^2}{8mL^2}n^2$$

方势阱中的粒子

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H\Psi$$

一维自由粒子的哈密顿量为

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$$

满足边界条件 $\Psi(x=0)=\Psi(x=L)=0$ 的波函数为

$\Psi(x)=A\sin(kx)$ where $kL=n\pi,\quad n=1,2,\ldots$ (n 可以是负数吗？)

对应的能量

$$\varepsilon_n=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{h^2}{8mL^2}n^2$$

- 粒子能量在 0 和 ε 之间的量子态数目为 $W_\varepsilon=n=\frac{\sqrt{8m\varepsilon}}{h}L$

$$W_\varepsilon=\frac{\Omega_\varepsilon}{h}$$

刚好等于在经典力学中相空间体积除以 h(普朗克常数)，即一个一维自由粒子的的一个量子态对应的相格是 h

三维方势阱

经典描述

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

- 粒子均匀分布在空间 $L \times L \times L$ 中
- 粒子能量小于等于 ε 的相空间体积为

$$\Omega_\varepsilon = V \frac{4}{3}\pi p^3 = \frac{4\pi V}{3}(2m\varepsilon)^{3/2}$$

三维方势阱

量子态的波函数

$$\Psi(x,y,z) = A\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)$$

- 波矢满足 $k_x L = n_x\pi$, $k_y L = n_y\pi$, $k_z L = n_z\pi$, $n_x, n_y, n_z = 1, 2, \ldots$
- 能量

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$n^2 \equiv n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8m\varepsilon L^2}{h^2}$$

- $n = 1$ 时系统简并是多少？

三维方势阱

量子态的波函数

$$\Psi(x,y,z) = A\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)$$

- **波矢满足** $k_x L = n_x\pi,\ k_y L = n_y\pi,\ k_z L = n_z\pi,\ n_x, n_y, n_z = 1, 2, \ldots$
- **能量**

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$n^2 \equiv n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8m\varepsilon L^2}{h^2}$$

- $n = 1$ **时系统简并是多少？**

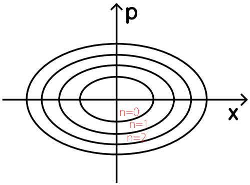
$$(n_x, n_y, n_z) = (1,0,0), \quad (0,1,0), \quad (0,0,1)$$

- **粒子能量在** 0 **和** ε **之间的量子态数**

$$W_\varepsilon = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sqrt{8m\varepsilon L^2}}{h}\right)^3 = \frac{4\pi V}{3}\frac{(2m\varepsilon)^{3/2}}{h^3}$$

一维谐振子

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$



一维谐振子 μ 空间轨迹

- 能量可以写成椭圆方程

$$\frac{x^2}{2\varepsilon/(m\omega^2)} + \frac{p^2}{2m\varepsilon} = 1$$

- 能量小于等于 ε 的 μ 空间大小

$$\Omega_\varepsilon = \pi\sqrt{2m\varepsilon}\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega}$$

一维谐振子

量子力学中，谐振子能量

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

- 能量在 0 和 ε 之间的量子态数目

$$W_\varepsilon = \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}$$

- W_ε 刚好是相空间体积除以普朗克常数

$$W_\varepsilon = \frac{\Omega_\varepsilon}{h}$$

相空间

在宏观体积中，粒子的动量和能量是连续的，
求 L^3 内动量 p_x 到 $p_x + \mathrm{d}p_x$，p_y 到 $p_y + \mathrm{d}p_y$，p_z 到 $p_z + \mathrm{d}p_z$ 间的量子态数目

$$\mathrm{d}n_x = \frac{L\mathrm{d}p_x}{h}, \quad \mathrm{d}n_y = \frac{L\mathrm{d}p_y}{h}, \quad \mathrm{d}n_z = \frac{L\mathrm{d}p_z}{h}$$

因此，总的量子态数目为：

$$\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z = \frac{L^3\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{h^3} = \frac{V}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

在固体物理中，人们更喜欢用波矢来表示 $p_i = \hbar k_i$，则

$$\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z = \frac{V}{(2\pi)^3}\mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z$$

求和变积分

一般情况，$\mathrm{d}n = 1$，所以 d 维系统中有

$$\sum_n = \frac{V}{(2\pi)^d}\mathrm{d}k$$

相空间

微观粒子的运动必须遵守不确定性关系，不可能同时具有确定的动量和坐标，所以量子态不能用 μ 空间的一个点来描述，如果确实需要用广义坐标和广义动量来描述量子态，那么一个状态必须对应 μ 空间的一个体积元，而不是一个点，这个体积元称为量子相格

- 自由度为 1 的粒子，相格大小为普朗克常数 $\Delta q \Delta p \approx h$
- 如果自由度为 r，相格大小为

$$\Delta q_1 \ldots \Delta q_r \Delta p_1 \ldots \Delta p_r \approx h^r$$

- 粒子在 μ 空间某个区域的总微观状态数

$$W = \frac{\Omega}{h^r}$$

态密度 (Density of states, DOS)

$$\mathrm{d}W = g(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$$

态密度 (Density of states, DOS)

定义：(单位体积) 相邻两个能量曲面 ε 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 之间的微观状态数，记为能态密度，简称态密度。

1. 计算等能面 ε 所围的相体积 $\Omega(\varepsilon)$
2. 计算 $\varepsilon \to \varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 间隔内的相体积 $\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$
3. 计算 $\varepsilon \to \varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 间隔内的微观状态数 $\mathrm{d}W$

$$\mathrm{d}W = \frac{\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)}{h^r} = D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

$$\to D(\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{1}{h^r}\frac{\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}$$

定义单位体积的态密度 $g(\varepsilon) = D(\varepsilon)/V$

态密度

对于体积 V 具有 N 个能级的系统，态密度可以写成

$$g(E) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N} \delta(E - E_i)$$

空间尺度 $L \to \infty$，可以写成连续形式

$$g(E) = \int_{\mathbb{R}^d} \frac{\mathrm{d}^d k}{(2\pi)^d} \delta(E - E(\mathbf{k}))$$

例：自由粒子态密度

能量：$\varepsilon = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{d} p_i^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{d} k_i^2$

- **三维**

$$\Omega = \int \mathrm{d}\mathbf{r} \int_{E\le\varepsilon} \mathrm{d}\mathbf{p} = V\frac{4}{3}\pi(2m\varepsilon)^{3/2}$$

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

- **二维**

$$\Omega = \int \mathrm{d}\mathbf{r} \int_{E\le\varepsilon} \mathrm{d}\mathbf{p} = V\pi(2m\varepsilon)$$

$$\to D(\varepsilon) = \frac{1}{h^2}\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}\varepsilon} = V\frac{2\pi m}{h^2}$$

- **一维**

$$\Omega = \int \mathrm{d}\mathbf{r} \int_{E\le\varepsilon} \mathrm{d}\mathbf{p} = V2(2m\varepsilon)^{1/2}$$

$$\to D(\varepsilon) = \frac{1}{h}\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{V}{h}\sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}}$$

例：自由粒子态密度

能量：$\varepsilon = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{d} p_i^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{d} k_i^2$

$$
\begin{aligned}
g(\varepsilon) &= \frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y \mathrm{d}k_z \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^\infty \mathrm{d}k \int_0^\pi \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi k^2 \sin\theta \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \times 2 \times 2\pi \times \int_0^\infty \mathrm{d}k \;\; k^2 \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \times 2 \times 2\pi \times \left.\frac{k^2}{\hbar^2 k/m}\right|_{k=\sqrt{2m\varepsilon}/\hbar} \\
&= \frac{2m}{(2\pi)^2}\frac{\sqrt{2m\varepsilon}/\hbar}{\hbar^2} \\
&= \frac{2\pi(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}}{h^3}
\end{aligned}
$$

自由粒子态密度

可以证明无限深方势阱的自由粒子态密度也有相同的规律

$$3\text{D}: D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}, \quad 2\text{D}: D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{0}, \quad 1\text{D}: D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-1/2}$$

- 一维系统在 $E \to 0$ 时态密度发散
- 一维系统：$(n+1)^2 - n^2 \sim 2n+1$，能级差随着 n 在变大
- 三维系统：$(n_x, n_y, n_z) = (3,1,1), (1,3,1), (1,1,3)$ 简并，同时与态 $(2,2,2)$ 的能量很小
- 三维系统态密度随着 ε 增大而增大，说明相邻能级的能量差在变小，同时三维系统具有更高的简并度

能级分布

设一个孤立系统由 N 个全同的近独立粒子组成，系统能级 ε_l，其对应的简并度为 ω_l，占据的粒子数为 a_l

能级	ε_1，ε_2，ε_3，$\ldots$
简并度	ω_1，ω_2，ω_3，$\ldots$
粒子数	a_1，a_2，a_3，$\ldots$

- 每个分布 $\{a_l\}$ 满足

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

- 每种分布可以有很多微观状态

费米系统

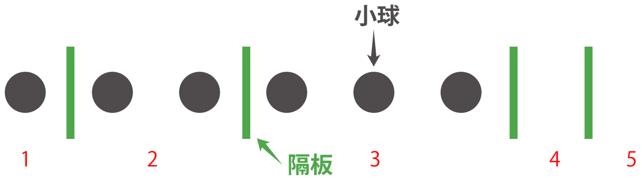
- 粒子不可分辨
- 遵循泡利不相容原理: $a_l \leq \omega_l$
- 对于能级 ε_l 有 a_l 个原子，微观状态数为：从 ω_l 个简并态中挑出 a_l 个占据原子，所以有 $\mathrm{C}_{\omega_l}^{a_l}$ 种可能的分布

$$W_F(\{a_l\}) = \prod_l \mathrm{C}_{\omega_l}^{a_l} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

玻色系统

- 粒子不可分辨
- 每个量子态占据的粒子数不受限制
- 对于能级 ε_l 有 a_l 个原子，微观状态数为：假设有 a_l 个小球排成一行，以及 $\omega_l - 1$ 个隔板，隔板形成的 ω_l 个独立区域里面的小球数目就是 ω_l 个简并态的占据数，所以可能的情况有 $\frac{(a_l+\omega_l-1)!}{a_l!(\omega_l-1)}$

$$W_B(\{a_l\}) = \prod_l \frac{(a_l+\omega_l-1)!}{a_l!(\omega_l-1)!}$$



$a_l = 6$ 个小球，$\omega_l = 5$ 个量子态

玻尔兹曼系统

- 粒子可分辨
- 每个量子态占据的粒子数不受限制
- 对于能级 ε_l 有 a_l 个原子，微观状态数为： a_l 个原子占据在 ω_l 个态上，共有 $\omega_l^{a_l}$ 中方式，N 个原子可以分辨，有 $N!$ 种交换方式，但是需要除去同一能级的交换次数 $a_l!$，所以产生了因子 $N!/\prod_l a_l!$

$$W_{\mathrm{Bol}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

热力学平衡 最概然分布

系统具有确定的粒子数和能量

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

分布的概率

$$\frac{W\left(\{a_l\}, N, V, E\right)}{C(N, V, E)}$$

系统的微观状态总数

$$C(N, V, E) = \sum_{\{a_l\}} W\left(\{a_l\}, N, V, E\right)$$

- 使微观状态数 W 取最大值 W_m 的分布 $\{a_l\}$ 称为最概然分布
- 从统计物理来看，系统自发地趋于最概然分布

玻尔兹曼分布

$$W_{\mathrm{Bol}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

$$\ln W_{\mathrm{Bol}} = \ln N! + \sum_l (a_l \ln \omega_l - \ln a_l!) \approx N \ln N + \sum_l a_l (\ln \omega_l - \ln a_l + 1)$$

这里用到了斯特林公式

$$\ln n! \approx n(\ln -1), \quad n \gg 1$$

玻尔兹曼分布

$$W_{\text{Bol}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

$$\ln W_{\text{Bol}} = \ln N! + \sum_l (a_l \ln \omega_l - \ln a_l!) \approx N \ln N + \sum_l a_l (\ln \omega_l - \ln a_l + 1)$$

使 $\ln W_{\text{Bol}}$ 取极大值

$$\delta \ln W_{\text{Bol}} = -\sum_l \ln\left(\frac{a_l}{\omega_l}\right) \delta a_l = 0$$

约束条件

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E$$

拉格朗日未定乘子法 (Lagrange multiplier)

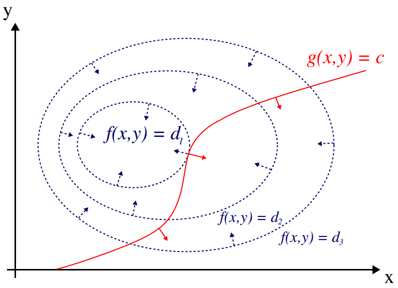
$$\delta \ln W_{\text{Bol}} - \alpha \delta N - \beta \delta E = -\sum_l \left(\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l\right) \delta a_l = 0$$

得到

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

拉格朗日未定乘子法

满足约束条件 $g(x,y)=c$ 的前提下，求函数 $f(x,y)$ 的极值



- 极值点处，$f(x,y)$ 和 $g(x,y)$ 的法线平行

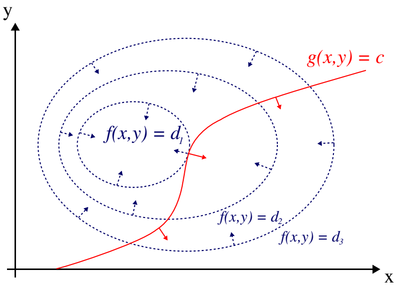
$$\mathrm{d}f=\frac{\partial f}{\partial x}\mathrm{d}x+\frac{\partial f}{\partial y}\mathrm{d}y=0,\quad \mathrm{d}g=\frac{\partial g}{\partial x}\mathrm{d}x+\frac{\partial g}{\partial y}\mathrm{d}y=0$$

$$\rightarrow \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}=-\frac{\partial f/\partial x}{\partial f/\partial y}=-\frac{\partial g/\partial x}{\partial g/\partial y}$$

$$\rightarrow \frac{\partial f}{\partial x}=-\lambda\frac{\partial g}{\partial x},\quad \frac{\partial f}{\partial x}=-\lambda\frac{\partial g}{\partial x}$$

拉格朗日未定乘子法

满足约束条件 $g(x,y)=c$ 的前提下，求函数 $f(x,y)$ 的极值



- 极值点处，$f(x,y)$ 和 $g(x,y)$ 的法线平行
- 定义拉格朗日函数

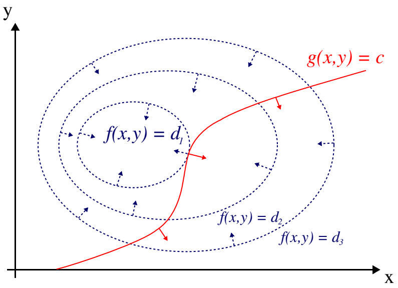
$$\mathcal{L}(x,y,\lambda)=f(x,y)+\lambda\left[g(x,y)-c\right]$$

- $\mathcal{L}$ 的稳定点

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x}=0,\quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y}=0,\quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda}=0$$

拉格朗日未定乘子法

满足约束条件 $g(x,y)=c$ 的前提下，求函数 $f(x,y)$ 的极值

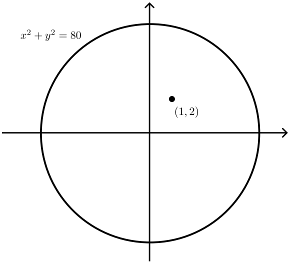


- 需要解三个方程

$$\begin{cases} \partial_x f(x,y) + \lambda \partial_x g(x,y) = 0, \\ \partial_y f(x,y) + \lambda \partial_y g(x,y) = 0, \\ g(x,y) - c = 0 \end{cases}$$

拉格朗日未定乘子法：例子

求圆 $x^2 + y^2 = 80$ 上，距离点 $(1, 2)$ 最近和最远的点

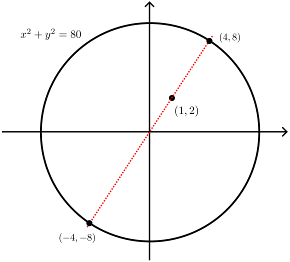


拉格朗日未定乘子法：例子

求圆 $x^2 + y^2 = 80$ **上，距离点** $(1, 2)$
最近和最远的点

$$L = (x-1)^2 + (y-2)^2 - \lambda(x^2 + y^2 - 80)$$

$$\frac{\partial L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$$



$$(x, y) = (4, 8) \text{ 或者 } (x, y) = (-4, -8)$$

玻色分布

$$W_B(\{a_l\}) = \prod_l \frac{(a_l+\omega_l-1)!}{a_l!(\omega_l-1)!}$$

假设 $a_l, \omega_l \gg 1$，有近似 $\omega_l - 1 \approx \omega_l$，$a_l + \omega_l - 1 \approx a_l + \omega_l$，由斯特林公式，可得

$$\ln W_B = \sum_l \left[(a_l+\omega_l)\ln(a_l+\omega_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l\right]$$

对 a_l 取变分

$$\delta \ln W_B = \sum_l \ln\left(\frac{\omega_l}{a_l}+1\right)\delta a_l$$

拉格朗日未定乘子法

$$\delta \ln W_B - \alpha\delta N - \beta\delta E = \sum_l \left[\ln\left(\frac{\omega_l}{a_l}+1\right) - \alpha - \beta\varepsilon_l\right]\delta a_l$$

即有

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1}$$

玻色分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}$$

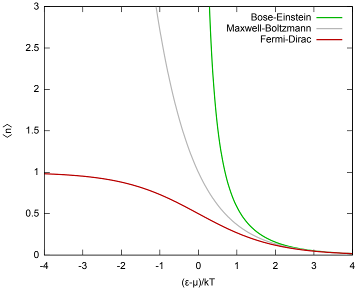
- 拉格朗日乘子由宏观条件确定

$$\sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1} = N, \quad \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1} = E,$$

- 玻色-爱因斯坦分布

$$f_B = \frac{\omega_l}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

- 若 $\varepsilon - \mu = 0$, 温度足够低 $\rightarrow$ 宏观量子数的玻色子占据基态



费米分布

$$W_F(\{a_l\}) = \prod_l \mathrm{C}_{\omega_l}^{a_l} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

- 用变分法和拉格朗日未定乘子法求费米分布

$$\ln W_F = ?$$

$$\delta \ln W_F = ?$$

- 费米-狄拉克分布

$$f = \frac{\omega_l}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

玻尔兹曼系统的热力学函数

$$N = \sum_l a_l = \sum_l \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} = e^{-\alpha}\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$$
$$E = \sum_l a_l\varepsilon_l = e^{-\alpha}\sum_l \varepsilon_l\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$$

定义单粒子配分函数 (partition function)

$$Z_1(\beta, y) = \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}$$

- **系统平均能量，即内能**

$$E = \frac{N}{Z_1}\sum_l \varepsilon_l\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = -\frac{N}{Z_1}\left(\frac{\partial Z_1}{\partial\beta}\right)_y = -N\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right)_y$$

玻尔兹曼系统的热力学函数

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}\left(\sum_l a_l\varepsilon_l\right) = \sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l \mathrm{d}a_l$$

- 右边第一项 $\sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l$ 表示粒子在分布保持不变，能级变化引起内能的变化
- 准静态过程 $\mathrm{d}U = \mathrm{d}W + \mathrm{d}Q$，外界对系统做功 $\mathrm{d}W = Y\mathrm{d}y$

$$\mathrm{d}W = \sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l = \sum_l a_l \frac{\mathrm{d}\varepsilon_l}{\mathrm{d}y}\,\mathrm{d}y$$

广义力可以表示为

$$Y = \sum_l a_l \frac{\mathrm{d}\varepsilon_l}{\mathrm{d}y}$$

广义力是微观量 $\frac{\mathrm{d}\varepsilon_l}{\mathrm{d}y}$ 的统计平均，这与经典力学的结论相吻合

- 广义力可以用配分函数表示

$$Y = e^{-\alpha}\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_l}{\mathrm{d}y} = \frac{N}{Z_1}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right)_\beta \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = -\frac{N}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}\right)_\beta$$

玻尔兹曼系统的热力学函数

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}\left(\sum_l a_l \varepsilon_l\right) = \sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l \mathrm{d}a_l$$

- **当外参量** $y = V$, $Y = -P$

$$P = \frac{N}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}\right)_\beta$$

玻尔兹曼系统的热力学函数

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}\left(\sum_l a_l\varepsilon_l\right) = \sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l \mathrm{d}a_l$$

- 右边第二项是分布变化引起内能的变化

  系统从外界吸热等于粒子在各能级中重新分布所增加的内能

$$\mathrm{d}Q = \sum_l \varepsilon_l \mathrm{d}a_l$$

- 与广义力不同，热量和熵没有微观力学量，需要通过热力学关系得到

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}S &= \frac{1}{T}(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y) \\
&= -Nk\beta \mathrm{d}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} + Nk\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}\mathrm{d}y \\
&= Nk\left[-\mathrm{d}\left(\beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\mathrm{d}\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}\mathrm{d}y\right]
\end{aligned}$$

上式后两项刚好就是 $\mathrm{d}\ln Z_1$，所以得到熵的表达式

$$\mathrm{d}S = Nk\mathrm{d}\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

玻尔兹曼系统的热力学函数

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}\left(\sum_l a_l \varepsilon_l\right) = \sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l \mathrm{d}a_l$$

- 积分后，得到 (忽略积分常数)

$$S = Nk\left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

- 上式第二项可以写成能量的形式，并把 $\ln Z_1 = \ln N + \alpha$ 代入，得到

$$\begin{aligned} S &= k\left(N\ln N + \alpha N + \beta E\right) \\ &= k\left(N\ln N + \alpha \sum_l a_l + \beta \sum_l \varepsilon_l a_l\right) \\ &= k\left(N\ln N + \sum_l a_l \ln \frac{\omega_l}{a_l}\right) \end{aligned}$$

玻尔兹曼粒子的微观状态数 $W_{\mathrm{Bol}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l}$

- 右边正是微观状态数的对数，所以得到玻尔兹曼关系

$$S = k\ln W$$

玻尔兹曼分布

- 系统的微观状态数是由粒子在各能级的量子态上分配的方式来确定的。对于一种分布，如果粒子的运动越混乱，粒子占据的能级范围越广，则这种分布对应的微观状态数也越多，其熵也越大。当系统达到平衡态时，系统中的粒子数由玻尔兹曼分布给定，此时 W 达到极大值，系统的熵也达到极大值。
- 全同粒子 $W = W_{\mathrm{Bol}}/N!$, 所以

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}) - k \ln N!$$

- 熵增加原理

热力学中，一个孤立系统总会自发地通过实际的热力学过程向熵增加方向发展，达到平衡态时系统的熵最大。在统计物理中，熵的增加表示孤立系统从非平衡态的微观状态数较小的分布向微观状态数较大的分布过渡，达到平衡后，微观状态数最大，熵最大

例子：单原子分子理想气体

在边长为 L 的立方体中，自由粒子的能量可以通过薛定谔方程得到

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

配分函数

$$Z_1 = \sum_{n_x, n_y, n_z = 1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right]$$

$$= \left[\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\beta \Delta\varepsilon_t n_x^2\right)\right]^3$$

这里 $\delta\varepsilon_t = \frac{h^2}{8mL^2}$ 为平动能级间距，如果 $\Delta\varepsilon_t$ 比较小，则可以认为 n_x 是连续的，从而用高斯积分求解

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta\Delta\varepsilon_t n_x^2} \approx e^{-\beta\Delta\varepsilon_t n_x^2} \mathrm{d}n_x - 1 \approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\Delta\varepsilon_t}}$$

$$\to Z_1 = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} V$$

例子：单原子分子理想气体

- 压强

$$P = \frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{N}{V}kT$$

- 内能

$$U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2}NkT$$

- 热容量

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}kN$$

- 熵 (非全同粒子)

$$\begin{aligned} S &= Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) \\ &\approx Nk\ln\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk \end{aligned}$$

用到了 $\ln N! = N\ln N - N$

例子：单原子分子理想气体

- 压强

$$P = \frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{N}{V}kT$$

- 内能

$$U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2}NkT$$

- 热容量

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}kN$$

熵 (全同粒子)

$$\begin{aligned} S &= Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) - k\ln N! \\ &\approx Nk\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}Nk \end{aligned}$$

用到了 $\ln N! = N\ln N - N$

例子：单原子分子理想气体

- 经典极限下，分子的动能可以看作是分子动量的准连续函数
- 在体积 V 内，分子的微观状态数 $\frac{V}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$

$$\mathrm{d}N_p = \frac{V}{h^3}e^{-\alpha-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

- 代入 $e^\alpha = Z_1/N = V(2\pi mkT/h^2)^{3/2}/N$ 的表达式

$$\mathrm{d}N_p = N\left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}$$

吉布斯悖论 (Gibbs paradox)

考虑两个相同的容器，里面装着种类、体积 V、质量、温度 T、压强等完全相同的理想气体，两个容器之间由一个阀门连接，假设关闭阀门的熵为 S，根据前面的公式

$$
\begin{aligned}
S &= Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) \\
&\approx Nk\ln\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk
\end{aligned}
$$

- 总的熵为 $2S$
- 打开阀门后，由于系统处于平衡状态，因此不会发生宏观变化。然而，熵增加 $(S' - 2S)$

$$S' - 2S = 2kN\ln 2$$

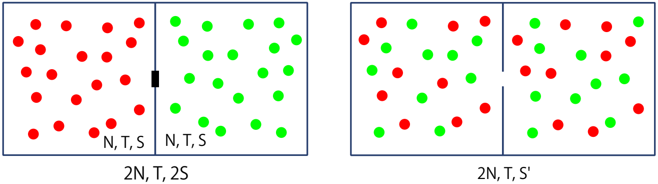
- 关闭阀门后，熵再次减小为 $2S$

违反热力学第二定律

吉布斯悖论

非全同粒子

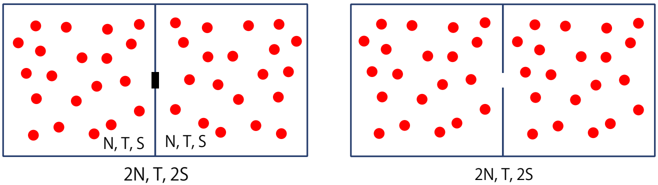
$$S = Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$
$$\approx Nk\ln\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk$$



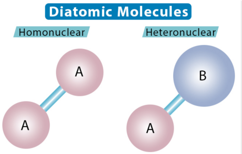
吉布斯悖论

全同粒子

$$
\begin{aligned}
S &= Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) - \ln N! \\
&\approx Nk \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}Nk
\end{aligned}
$$



例子：双原子分子理想气体



$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_v + \varepsilon_r$$

- 平动

  能量均分定理：对于处在温度 T 的平衡状态的经典系统，例子能量中的广义坐标 q_i 和广义动量 p_i 的每一个平方项的平均值都等于$\frac{1}{2}k_BT$
- 振动：双原子之间相对的振动可以近似成角频率为 ω 的谐振子
- 转动

双原子分子理想气体

设三种能级的简并度为 ω_t、ω_v、ω_r，则配分函数

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = \sum_{t,v,r} \omega_t\omega_v\omega_r e^{-\beta(\varepsilon_t+\varepsilon_v+\varepsilon_r)} \\
&= \sum_t \omega_t e^{-\beta\varepsilon_l} \sum_v \omega_v e^{-\beta\varepsilon_v} \sum_r \omega_r e^{-\beta\varepsilon_r} = Z_t Z_v Z_r
\end{aligned}
$$

内能

$$
U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln Z_t + \ln Z_v + \ln Z_r\right)
$$

热容

$$
C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V^t + C_V^v + C_V^r
$$

双原子分子: 振动模式

$$H = \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{V}(x_1, \ldots, x_n)$$

- 化学键强度 $\sim$eV，差不多 $\sim 10^4$ K

$$x_i = x_i^* + u_i$$

x_i^* 表示原子的平衡位置

$$\mathcal{V} = V^* + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n} \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial x_{i,\alpha} \partial x_{j,\beta}} u_{i,\alpha} u_{j,\beta} + \mathcal{O}(u^3)$$

- 由于处在平衡位置，$\mathcal{V}$ 没有 $u_{i,\alpha}$ 的一阶项
- 二阶项只有非负的本征值

双原子分子: 振动模式

对角化后，对 H 作么正变换

$$H_1 = \mathcal{V}^* + \sum_{s=1}^{3n} \left(\frac{p_s^2}{2m} + \frac{K_s}{2} u_s^2 \right)$$

- 由能量均分定理

$$\langle H_1 \rangle = \mathcal{V}^* + \frac{3n+m}{2} k_B T$$

m 为非零的 K_s 的数目

双原子分子: 振动模式

对角化后，对 H 作幺正变换

$$H_1 = \mathcal{V}^* + \sum_{s=1}^{3n} \left(\frac{p_s^2}{2m} + \frac{K_s}{2} u_s^2 \right)$$

- 平移对称性

$$\mathcal{V}(x_1 + c, \ldots, x_n + c) = \mathcal{V}(x_1, \ldots, x_n)$$

  没有能量储存在质心 $Q = \sum_\alpha x_\alpha / n \to$ 减去三个自由度
- 转动对称性。分子的转动数目 $0 \le r \le 3$

因此剩下 $m = 3n - 3 - r$ 个非零的本征值

$$\langle H_1 \rangle = \frac{6n - 3 - r}{2} k_B T$$

3 个平移自由度，r 个转动自由度，$3n - 3 - r$ 个振动自由度

双原子分子: 振动模式

热容

$$C_V = \frac{6n-3-r}{2}k_B, \quad C_P = C_V + k_B = \frac{6n-1-r}{2}k_B$$

二者比值 $\gamma = C_P/C_V$

分子类型	代表分子	n	r	振动模式数量	C_V	γ
Monatomic	He	1	0	0	$3k_B/2$	$5/3$
Diatomic	O_2 or CO	2	2	1	$7k_B/2$	$9/7$
Linear triatomic	$O-C-O$	3	2	4	$13k_B/2$	$15/13$
Planar triatomic	${}_{H}/^{O}\backslash_{H}$	3	3	3	$12k_B/2$	$7/6$
Tetra-atomic	NH_3	4	3	6	$18k_B/2$	$10/9$

双原子分子: 振动模式

热容

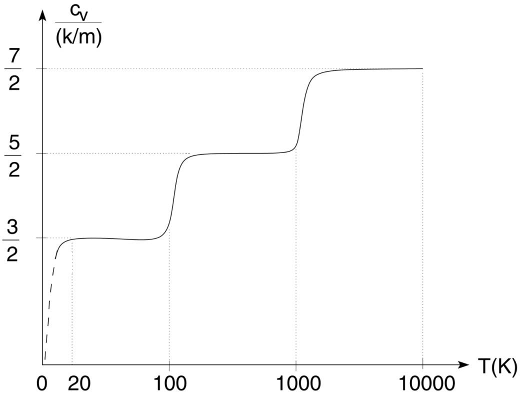
$$C_V = \frac{6n-3-r}{2}k_B, \quad C_P = C_V + k_B = \frac{6n-1-r}{2}k_B$$

二者比值 $\gamma = C_P/C_V$

分子类型	代表分子	n	r	振动模式数量	C_V	γ
Monatomic	He	1	0	0	$3k_B/2$	$5/3$
Diatomic	O_2 or CO	2	2	1	$7k_B/2$	$9/7$
Linear triatomic	$O-C-O$	3	2	4	$13k_B/2$	$15/13$
Planar triatomic	$_H/^O\backslash_H$	3	3	3	$12k_B/2$	$7/6$
Tetra-atomic	NH_3	4	3	6	$18k_B/2$	$10/9$

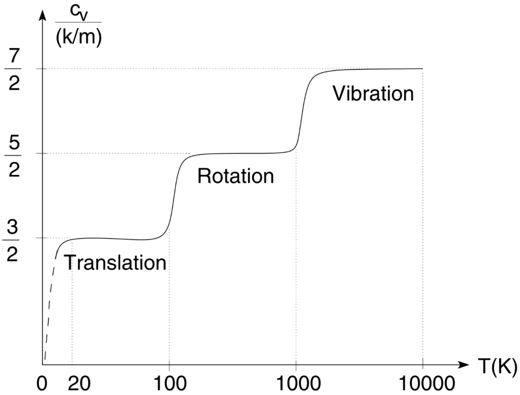
跟实验吻合吗？

双原子分子: 振动模式



H_2 的等容热容

双原子分子: 振动模式



H_2 的等容热容

双原子分子: 振动模式

双原子分子由一个振动模式，其经典配分函数

$$Z_v = \int \frac{\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q}{h} \exp\left[-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2\right)\right] = \frac{1}{h}\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}}$$
$$= \frac{2\pi}{h\beta\omega} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

储存在这个模式的平均能量

$$\langle H_v \rangle = -\frac{\partial \ln Z_v}{\partial \beta} = k_B T$$

一个振动模式包括势能和动量，因此能量是 $\frac{2}{2}k_B T$，对应的等容热容为

$$C_V = k_B$$

双原子分子: 振动模式

量子配分函数

$$Z_v^q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

- **在高温近似下**

$$\lim_{\beta\to 0} Z_v^q = \frac{1}{\beta\hbar\omega} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

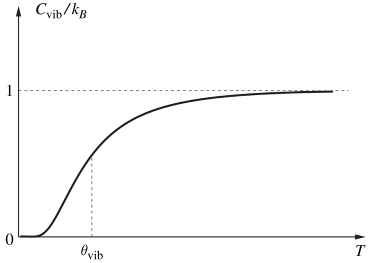
- **能量**

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

- **热容**

$$C_{\mathrm{vib}} = k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2}$$

双原子分子: 振动模式



振动模式的量子热容

双原子分子：转动模式 (Rotational mode)

$$\mathcal{L} = \frac{I}{2}\left(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\phi}^2\right)$$

- **角动量量子化** $L^2 = l(l+1)\hbar^2$, $l = 0, 1, 2, \ldots$
- **简并度** $2l+1$

$$Z_{\mathrm{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2 l(l+1)}{2I}\right](2l+1)$$

双原子分子：转动模式 (Rotational mode)

$$\mathcal{L} = \frac{I}{2}\left(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\phi}^2\right)$$

- **角动量量子化** $L^2 = l(l+1)\hbar^2$, $l = 0, 1, 2, \ldots$
- **简并度** $2l+1$

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2 l(l+1)}{2I}\right](2l+1)$$

阅读 Kardar,《Statistical Physics of Particles》, page 160-161

小结

- 经典和量子的统计描述
- 态密度 (DOS)
- 玻尔兹曼分布，费米分布，玻色分布
- 配分函数
- 单原子分子理想气体，双原子分子理想气体

Outline

相空间和刘维尔定理

单粒子系统

- 最概然假设 $\rightarrow$ 玻尔兹曼分布、玻色分布和费米分布
- 热力学公式

一般系统

- 当系统中相互作用不可忽略，单粒子状态不能从整个系统分离
- 系综理论把大量粒子当作一个力学系统
- 大量宏观性质相同的系统在相空间的概然分布

相空间

系统由 N 个粒子组成，设单个粒子的自由度是 r，系统中所有粒子的广义坐标和广义动量

$$q_1, q_2, \dots, q_{rN}; p_1, p_2, \dots, p_{rN}$$

构成的 $2rN$ 维相空间被成为 Γ 空间

- 系统某一时刻运动状态由 $q_1, q_2, \dots, q_{rN}; p_1, p_2, \dots, p_{rN}$ 决定，表示相空间的一个点 (代表点)
- 系统的宏观量是对观测量 $u(t)$ 的时间平均

$$\langle u \rangle_t = \frac{1}{T} \int_0^T u(t)\,\mathrm{d}t$$

- 处于热力学平衡态的孤立系统，宏观量不随时间变化，在宏观短微观长的时间内，对微观状态是相当长的事件，系统已经经历了一切可能的微观状态，测量得到的宏观量可以看作是系统的微观量 u 对一切可能的微观状态的统计平均

$$\bar{u} = \frac{\int u\rho\,\mathrm{d}\Omega}{\int \rho\,\mathrm{d}\Omega}$$

这里 $\rho\,\mathrm{d}\Omega = \rho\,\mathrm{d}q_1 \dots \mathrm{d}q_{rN}\,\mathrm{d}p_1 \dots \mathrm{d}p_{rN}$ 表示出现在 Γ 空间体积元 $\mathrm{d}\Omega$ 的微观状态代表点的个数，$\int \rho \mathrm{d}\Omega$ 是系统经历的微观状态的总数

系综

设想在同一时刻 t，有大量的宏观性质完全相同的的系统，它们分别处在由这些不同时刻的代表点所描述的微观状态。这样，原来是一个系统在不同时刻的代表点，被想象成许多有相同的宏观条件的系统在同一时刻，但处于不同时刻的代表点。这些系统都是我们所研究的系统的复本，它们具有完全相同的宏观性质，但微观上状态不同，吉布斯 (Gibbs) 把这些想象的系统的集合称为统计系综，简称系综。

- 宏观性质完全相同、彼此独立的大量力学系统的集合
- 系综是处在各种可能的微观状态的力学系统总和的形象化的化身
- 不管是对时间的平均，还是对所有微观状态的平均，都是系综的平均

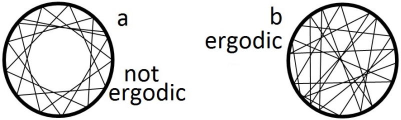
$$\bar{u} = \langle u \rangle_c = \langle u \rangle_t$$

这是系综理论的基本原理

如何证明力学量的系综平均和时间平均相等

- 玻尔兹曼
- 各态历经 (Erdodicity)

对于孤立的力学系统，只要时间够长，系统从任一初态出发，都将遍历能量曲面上的一切微观态



相空间密度

$$\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$
$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

- 系统的宏观状态

$$U, \quad T, \quad P, \quad N$$

- 系统的微观状态
- 无限小体积元 $\mathrm{d}\Gamma = \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}^3 p_i \mathrm{d}^3 q_i$ 内的代表点数目 $\mathrm{d}N\left(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t\right)$

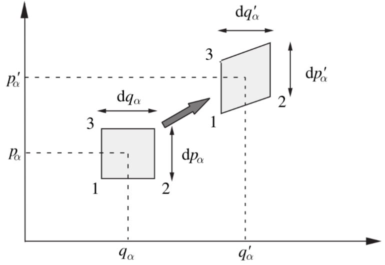
$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)\, \mathrm{d}\Gamma = \lim_{N\to\infty} \frac{\mathrm{d}N(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{N}$$

刘维尔定理 (Liouville's theorem)

对于保守力学系统，在 Γ 空间中代表点的密度 ρ 在运动中保持不变。其数学表达式为

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0$$

其中，$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}$ 是代表点密度的运动变化率，它代表着跟随着代表点一起运动时去观察 ρ 的时间变化率



The phase space density $\rho(\Gamma, t)$ behaves like an incompressible fluid

刘维尔定理 (Liouville's theorem)

对于保守力学系统，在 Γ 空间中代表点的密度 ρ 在运动中保持不变。其数学表达式为

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0$$

其中，$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}$ 是代表点密度的运动变化率，它代表着跟随着代表点一起运动时去观察 ρ 的时间变化率

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{rN}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) = 0$$

利用欧拉方程，就可以得到

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = [H,\rho] \quad \text{where} \quad [H,\rho] = \sum_{i=1}^{rN}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial\rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\right)$$

$[\cdot,\cdot]$ 表示泊松括号 (Poisson bracket)

刘维尔定理

假定相空间 $(q_1, q_{rN}, p_1, \ldots, p_{rN})$ 组成一个超空间 U，我们可以定义空间上的流

$$\mathbf{J} = [\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_{rN}, \dot{p}_1, \ldots, \dot{p}_{rN}]\rho$$

假定一个体积元 U 内的密度为 $\rho(q, p)$，则单位时间内体积元内粒子的变化

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\oint_{\partial U} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n}\, \mathrm{d}\mathbf{S} = -\int_U \nabla \cdot \mathbf{J}\, \mathrm{d}\mathbf{V} \qquad (*)$$

其中，有

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \mathbf{J} &= \sum_{n=1}^{rN} \left(\dot{q}_n \frac{\partial \rho}{\partial q_n} + \dot{p}_n \frac{\partial \rho}{\partial p_n} \right) + \rho \sum_{n=1}^{rN} \left(\frac{\partial \dot{q}_n}{\partial q_n} + \frac{\partial \dot{p}_n}{\partial p_n} \right) \\
&= \sum_{n=1}^{rN} \left(\dot{q}_n \frac{\partial \rho}{\partial q_n} + \dot{p}_n \frac{\partial \rho}{\partial p_n} \right) + \rho \sum_{n=1}^{rN} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_n \partial q_n} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_n \partial p_n} \right) \\
&= \sum_{n=1}^{rN} \left(\dot{q}_n \frac{\partial \rho}{\partial q_n} + \dot{p}_n \frac{\partial \rho}{\partial p_n} \right)
\end{aligned}$$

代入 (*) 即可得到

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{n=1}^{rN} \left(\dot{q}_n \frac{\partial \rho}{\partial q_n} + \dot{p}_n \frac{\partial \rho}{\partial p_n} \right) = 0$$

刘维尔定理

$\left(\frac{\partial \dot{q}_n}{\partial q_n}+\frac{\partial \dot{p}_n}{\partial p_n}\right)$ 代表什么物理意义？:

假设代表点 (q_n, p_n) 经过时间 δt 后，演化到 (q_n', p_n')

$$q_n' = q_n + \dot{q}_n \delta t + \mathcal{O}\left(\delta t^2\right), \quad p_n' = p_n + \dot{p}_n \delta t + \mathcal{O}\left(\delta t^2\right)$$

$$\mathrm{d}q_n' = \mathrm{d}q_n + \frac{\partial \dot{q}_n}{\partial q_n}\,\mathrm{d}q_n\,\delta t, \quad \mathrm{d}p_n' = \mathrm{d}p_n + \frac{\partial \dot{p}_n}{\partial p_n}\,\mathrm{d}p_n\,\delta t$$

相体积

$$\mathrm{d}q_n'\,\mathrm{d}p_n' = \mathrm{d}q_n\,\mathrm{d}p_n\left[1+\left(\frac{\partial \dot{q}_n}{\partial q_n}+\frac{\partial \dot{p}_n}{\partial p_n}\right)\delta t\right]$$

即 $\mathrm{d}q_n\,\mathrm{d}p_n = \mathrm{d}q_n'\,\mathrm{d}p_n'$，演化中相空间体积不变

刘维尔定理

- 系综分布函数 $\rho(q_n, p_n, t)$ 在运动中保持不变，即代表点在运动中没有集中或者分散的倾向
- 稳定系综：系统达到平衡，系统的宏观量不再随时间变化 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$
- 沿任何一条轨道运动时，ρ 是不随时间变化的常数 $\rightarrow$ 稳定系综的分布函数 ρ 是 H 的函数

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} = -[H, \rho(H)] = -\rho'[H, H]$$

  在等能面上，ρ 是常数
- 如果系统还有其他守恒量 $[L_n, H] = 0$，ρ 还是守恒量的函数：$\rho(q, p) = \rho(H, L_1, L_2, \dots)$

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}L_n(q,p)}{\mathrm{d}t} &= \frac{L_n(q(t+\mathrm{d}t), p(t+\mathrm{d}t)) - L_n(q(t), p(t))}{\mathrm{d}t} \\
&= \sum_i \left(\frac{\partial L_n}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial L_n}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \\
&= \sum_i \left(\frac{\partial L_n}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial L_n}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\
&= [L_n, H]
\end{aligned}$$

刘维尔定理

- **物理量的时间演化**

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\langle\mathcal{O}\rangle}{\mathrm{d}t} &= \int \mathrm{d}\Gamma\, \frac{\partial \rho(\mathbf{p},\mathbf{q},t)}{\partial t}\mathcal{O}(\mathbf{p},\mathbf{q}) \\
&= \sum_{\alpha=1}^{3N}\int \mathrm{d}\Gamma\, \mathcal{O}(\mathbf{p},\mathbf{q})\left(\frac{\partial\rho}{\partial p_\alpha}\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} - \frac{\partial\rho}{\partial q_\alpha}\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}\right)
\end{aligned}
$$

利用分部积分

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\langle\mathcal{O}\rangle}{\mathrm{d}t} &= -\sum_{\alpha=1}^{3N}\int \mathrm{d}\Gamma\,\rho\left[\left(\frac{\partial\mathcal{O}}{\partial p_\alpha}\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} - \frac{\partial\mathcal{O}}{\partial q_\alpha}\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_\alpha\partial q_\alpha} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_\alpha\partial p_\alpha}\right)\right] \\
&= -\int \mathrm{d}\Gamma\,\rho\{H,\mathcal{O}\} = \langle\{\mathcal{O},H\}\rangle
\end{aligned}
$$

注意

$$
\frac{\mathrm{d}\langle\mathcal{O}\rangle}{\mathrm{d}t} \neq \int \mathrm{d}\Gamma\, \frac{\mathrm{d}\rho(\mathbf{p},\mathbf{q},t)}{\mathrm{d}t}\mathcal{O}(\mathbf{p},\mathbf{q})
$$

刘维尔定理

- 在时间反演操作下 $(\mathbf{p},\mathbf{q},t)\to(-\mathbf{p},\mathbf{q},-t)$，意味着 $\{\rho,H\}$ 反号，所以有

$$\rho(\mathbf{p},\mathbf{q},t)=\rho(-\mathbf{q},\mathbf{q},-t)$$

- 如果一个系统由两个子系统组成，分布函数 $\rho=\rho_1\rho_2$, $\ln\rho=\ln\rho_1+\ln\rho_2$
- $\ln\rho$ 和能量 E 都是可加量，它们应成线性关系

$$\ln\rho=\alpha+\beta E$$

α,β 是常数，$\rho\geq 0$

量子统计系综 密度矩阵

讨论一个由 N 个性质完全相同的、彼此独立的系统集合所构成的量子系综，这些系统的特性可以用它们共同的哈密顿量 H 来表征，在 t 时刻系统的状态由波函数 $\psi(q,t)$ 来表征，$q=(q_1,q_2,\ldots,q_s)$，令 $\psi^k(q,t)$ 表示系综内第 $k(k=1,2,\ldots,N)$ 个系统的归一化波函数

$$H\psi^k(q,t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^k(q,t)$$

设 $\{\varphi_n(q)\}$ 是一组正交归一的完备基矢，系综波函数可以展开为

$$\psi^k(q,t)=\sum_n a_n^k(t)\varphi_n(q)$$

引入密度矩阵

$$\rho=\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\left|\psi^k\right\rangle\left\langle\psi^k\right|$$

量子统计系综 密度矩阵

- 若 N_1 个系统处在量子态 $\psi^1(q,t)$，N_2 个系统处在 $\psi^2(q,t)$,…, $\sum_i N_i = N$. 密度矩阵

$$\rho = \sum_i \rho_i \left|\psi^i\right\rangle\left\langle\psi^i\right|$$

这里 $\rho_i = N_i/N$ 表示处在量子态 $\psi^i(q,t)$ 的概率

- 矩阵元

$$\rho_{mn}(t) = \langle\varphi_m|\rho|\varphi_n\rangle = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} a_m^k(t)a_n^{k*}(t) = \sum_i \rho_i a_m^i a_n^{i*}$$

- 双重平均：量子平均 + 系综平均

量子统计系综 密度矩阵

力学量 B 在第 i 个量子态的平均

$$\langle B\rangle_i = \left\langle \psi^i \middle| B \middle| \psi^i \right\rangle = \sum_{n,m} \left\langle \psi^i \middle| \varphi_n \right\rangle \langle \varphi_n | B | \varphi_m \rangle \left\langle \varphi_m \middle| \psi^i \right\rangle = \sum_{n,m} a_n^{i*} a_m^i B_{nm}$$

系综平均值

$$\bar{B} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \langle B\rangle_i = \sum_i \rho_i \langle B\rangle_i = \sum_i \rho_i \sum_{n,m} a_n^{i*} a_m^i B_{nm} = \sum_{n,m} \rho_{mn} B_{nm} = \mathrm{tr}(\rho B)$$

量子刘维尔定理

$$
\begin{aligned}
i\hbar\dot{\rho} &= \frac{1}{N} i\hbar \sum_{k=1}^{N} \left(\left|\dot{\psi}^k\right\rangle\left\langle\psi^k\right| + \left|\psi^k\right\rangle\left\langle\dot{\psi}^k\right| \right) \\
&= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \left(H \left|\psi^k\right\rangle\left\langle\psi^k\right| - \left|\psi^k\right\rangle\left\langle\psi^k\right| H \right) \\
&= H\rho - \rho H = [H, \rho]
\end{aligned}
$$

量子刘维尔定理写为

$$
\dot{\rho} = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho]
$$

- $[A, B]$ 表示力学量 A 和 B 的对易子
- 经典力学的泊松括号 $\rightarrow$ 代替为 $\frac{1}{i\hbar}[H, \rho]$

量子刘维尔定理

- 如果系统是非简并的，对于能量 E_n 只有一个量子态 φ_n

$$\ln \rho_n = \alpha + \beta E_n$$

- 如果系统的能级是简并的，在同一个能级上有不止一个量子态，此时系统必定还有其它守恒量，如系统的动量、角动量等

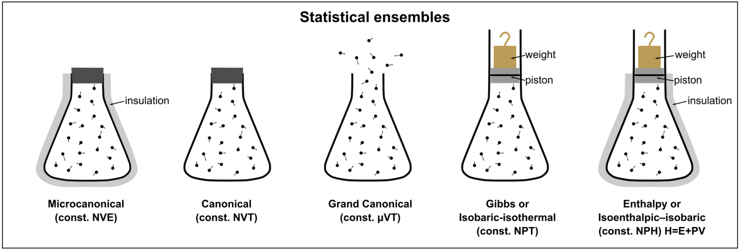
$$\ln \rho_i = \alpha + \beta E_n + \gamma \cdot \mathbf{p}_j + \mu \cdot \mathbf{L} + \dots$$

刘维尔定理

Thermodynamics describes the behavior of macroscopic objects and try to answer the following questions:

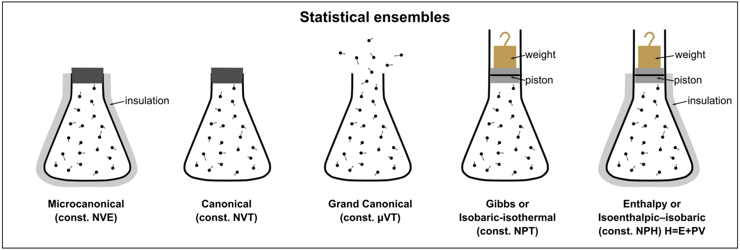
- How can we define "equilibrium" for a system of moving particles?
- Do all systems naturally evolve towards an equilibrium state?
- What is the time evolution of a system that is not quite in equilibrium?

系综



Statistical mechanics is a probabilistic approach to equilibrium macroscopic properties of large numbers of degrees of freedom

系综



Statistical mechanics is a probabilistic approach to equilibrium macroscopic properties of large numbers of degrees of freedom

Under a macrostate M, there are various microstates $\{\mu\}$:

Statistical mechanics aims to find out $p_M(\mu)$

微正则系综 (Microcanonical ensemble)

微正则系综是由大量的粒子数为 N、体积 V 和能量 E 完全相同的孤立系的集合所组成的统计系综

- 考虑到测量误差，能量可以在 $E \sim E + \Delta E$ 区间内有微小变化
- 等概率假设：满足同样宏观性质的微观状态有很多，我们没有任何条件预知系统处在哪个微观态，所以有等概率假设

$$\rho = \begin{cases} \frac{1}{\Omega}, & E < E_n < E + \Delta E \\ 0, & \text{Others} \end{cases}$$

- 微观状态数

$$\Omega = \frac{1}{h^{rN}} \frac{1}{N!} \int_{E \le H(q,p) \le E + \Delta E} \mathrm{d}\Omega$$

系数 $1/N!$ 是考虑了 N 个全同粒子交换产生的 $N!$ 个相格

微正则系综

- 平衡态的分布必然是系统哈密顿量的函数 $\rho(H)$
- 系统处在 $|E,n\rangle$ 的概率 $P_n = \langle E,n|\rho|E,n\rangle$，则系统熵为

$$S = -k_B \,\mathrm{Tr}[\rho \ln \rho] = -k_B \sum_{n=1}^{N(E)} P_n \ln P_n$$

$N(E)$ 表示处在能量 E 的量子态数目

根据熵增定律，S 取最大值时系统处在平衡态，因此问题变为:

在 $\sum_{n=1}^{N(E)} P_n = 1$ 条件下，S 取最大值时的分布是什么？

微正则系综

- 平衡态的分布必然是系统哈密顿量的函数 $\rho(H)$
- 系统处在 $|E,n\rangle$ 的概率 $P_n = \langle E,n|\rho|E,n\rangle$，则系统熵为

$$S = -k_B \,\mathrm{Tr}[\rho \ln \rho] = -k_B \sum_{n=1}^{N(E)} P_n \ln P_n$$

$N(E)$ 表示处在能量 E 的量子态数目

根据熵增定律，S 取最大值时系统处在平衡态，因此问题变为:

在 $\sum_{n=1}^{N(E)} P_n = 1$ 条件下，S 取最大值时的分布是什么？

$\rightarrow$ 拉格朗日未定乘子法

微正则系综

根据拉格朗日未定乘子法

$$\delta\left[\sum_{n=1}^{N(E)}\left(\alpha_0 P_n - k_B P_n \ln P_n\right)\right] = 0 \rightarrow \sum_{n=1}\left(\alpha_0 - k_B - k_B \ln P_n\right)\delta P_n = 0$$

微正则系综

根据拉格朗日未定乘子法

$$\delta\left[\sum_{n=1}^{N(E)}\left(\alpha_0 P_n - k_B P_n \ln P_n\right)\right] = 0 \rightarrow \sum_{n=1}\left(\alpha_0 - k_B - k_B \ln P_n\right)\delta P_n = 0$$

所以有

$$P_n = e^{1-\alpha_0/k_B} = \text{constant}$$

其中 α_0 是一个归一化常数，保证 $\sum_{n=1}^{N(E)} P_n = 1$

$$P_n = \frac{1}{N(E)}$$

- 熵取得极大值的条件是所有等能量的量子态具有相同的占据概率

$$S = k_B \ln N(E), \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,X} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,X} = \mu$$

单原子分子理想气体

$$H(p_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

能量 $H(q,p) \leq E$ 的相空间体积的微观状态数为

$$\begin{aligned}\Sigma(E) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H(q,p)\leq E} \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{3N} \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_{3N} \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE} \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_{3N}\end{aligned}$$

微正则系综

单原子分子理想气体

$$H(p_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

能量 $H(q,p) \le E$ 的相空间体积的微观状态数为

$$\begin{aligned}\Sigma(E) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H(q,p)\le E} \mathrm{d}q_1 \dots \mathrm{d}q_{3N} \mathrm{d}p_1 \dots \mathrm{d}p_{3N} \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \le 2mE} \mathrm{d}p_1 \dots \mathrm{d}p_{3N}\end{aligned}$$

上式的积分是 $3N$ 维空间中半径为 $\sqrt{2mE}$ 的球体的体积，利用右边的公式可得

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1)}$$

半径 r 的 n 维空间球体体积为

$$V_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2+1)} r^n$$

能量 $E \sim E + \Delta E$ 的微观状态数

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta E = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{\Delta E}{E}$$

微正则系综

考虑一个孤立系统 A_0，它由两个只有微弱相互作用的系统 A_1 和 A_2 组成，A_1 和 A_2 在保持自身粒子数和体积不变的前提下进行热交换，最终达到热平衡。系统 A_0 的微观状态数为两个子系统的微观状态数相乘

$$\Omega_0(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \quad \text{其中} \quad E_1 + E_2 = E$$

微正则系综

考虑一个孤立系统 A_0，它由两个只有微弱相互作用的系统 A_1 和 A_2 组成，A_1 和 A_2 在保持自身粒子数和体积不变的前提下进行热交换，最终达到热平衡。系统 A_0 的微观状态数为两个子系统的微观状态数相乘

$$\Omega_0(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \quad \text{其中} \quad E_1 + E_2 = E$$

由等概率原理，使 Ω_0 取极大值的宏观态是最概然状态，对应于热力学平衡。对上式分别对数和变分

$$\delta \ln \Omega_0(E_1, E_2) = \left[\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right] \delta E_1$$

- 整个系统能量守恒，所以满足 $\delta E_1 = -\delta E_2$
- 假设最概然状态下，A_1 的能量是 $\bar{E}_1$，$\bar{E}_2 = E_0 - \bar{E}_1$
- 得到热平衡的条件

$$\left.\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left.\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right|_{E_2=\bar{E}_2} \quad \text{即} \quad \beta(\bar{E}_1) = \beta(\bar{E}_2)$$

- 由热力学关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$，

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \text{and} \quad S = k \ln \Omega$$

微正则系综

假设上个例子的 A_1 和 A_2 还可以交换粒子和改变体积

$$E_0 = E_1 + E_2, N_0 = N_1 + N_2, V_0 = V_1 + V_2$$

微观状态数

$$\ln \Omega_0 = \ln \Omega_1(E_1, N_1, V_1) + \ln \Omega_2(E_2, N_2, V_2)$$

变分得到

$$\begin{aligned}\delta \ln \Omega_0 = &\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2}\right)\delta E_1 + \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2}\right)\delta N_1 \\ &+ \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2}\right)\delta V_1\end{aligned}$$

热力学关系

$$\begin{aligned}&\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}N, \quad S = k\ln\Omega \\ &\to \mathrm{d}\ln\Omega = \frac{\mathrm{d}U}{kT} + \frac{P}{kT}\mathrm{d}V - \frac{\mu}{kT}\mathrm{d}N \\ &\to \left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{kT}, \quad \left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{kT}, \quad \left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{kT}\end{aligned}$$

微正则系综

假设上个例子的 A_1 和 A_2 还可以交换粒子和改变体积

$$E_0 = E_1 + E_2, N_0 = N_1 + N_2, V_0 = V_1 + V_2$$

微观状态数

$$\ln \Omega_0 = \ln \Omega_1(E_1, N_1, V_1) + \ln \Omega_2(E_2, N_2, V_2)$$

变分得到

$$\delta \ln \Omega_0 = \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2}\right) \delta E_1 + \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2}\right) \delta N_1 + \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2}\right) \delta V_1$$

热平衡: $\dfrac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} = \dfrac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \rightarrow T_1 = T_2$

相平衡: $\dfrac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} = \dfrac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \rightarrow \mu_1 = \mu_2$

力平衡: $\dfrac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} = \dfrac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \rightarrow P_1 = P_2$

微正则系综

前面得到单原子分子的微观状态数

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{\Delta E}{E} \\ &= \frac{3N}{2} \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(3N/2)!} \frac{\Delta E}{E}\end{aligned}$$

从而得到

$$\frac{P}{kT} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_{N,E} = \frac{N}{V} \leftarrow \quad \text{理想气体状态方程}$$

大湾区大学

微正则系综

$$
\begin{aligned}
S =& k\ln\Omega \\
=& k\ln\frac{3N}{2} - k\ln N! + Nk\ln\left[\frac{V(2\pi mE)^{3/2}}{h^3}\right] - k\ln(3N/2)! + k\ln\frac{\Delta E}{E} \\
\approx& Nk\ln\left[\frac{V(2\pi mE)^{3/2}}{h^3}\right] - k(N\ln N - N) - k\left(\frac{3N}{2}\ln\frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}\right) \\
&+ k\ln\frac{3N}{2} + k\ln\frac{\Delta E}{E} \\
\approx& Nk\ln\left[\frac{V}{Nh^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}NK
\end{aligned}
$$

通过热力学关系，得到

$$
\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{3Nk}{2E} \Longrightarrow E = \frac{3}{2}NkT
$$

熵的表达式

$$
S = Nk\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}Nk
$$

热力学第一定律

假设系统坐标变化 δx，即对其做功 $đW = J\delta x$，内能变化 $E + J\delta x$

$$\delta S = S(E + J\delta x, x + \delta x) - S(E, x) = \left(\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_x J + \left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_E \right) \delta x$$

- 系统处在平衡态，括号里面是 0： $\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_E = -J \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_x = -\frac{J}{T}$
- 得到熵的变化

$$\mathrm{d}S\,(E, x) = \frac{\mathrm{d}E}{T} - \frac{J\mathrm{d}x}{T} \rightarrow \mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + J\mathrm{d}x$$

输入热量 $đQ = T\mathrm{d}S$

热力学第二定律

$$\Omega_1(E_1^*, x_1)\Omega_2(E_2^*, x_2) \geq \Omega_1(E_1, x_1)\Omega_2(E_2, x_2)$$

向更接近平衡的演化中，热力学第二定律要求熵的变化不能小于零

$$\delta S = S_1(E_1^*) + S_2(E_2^*) - S_1(E_1) - S_2(E_2) \geq 0$$

$$\delta S = \left(\left.\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right|_x - \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_x \right) \delta E_1 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1 \geq 0$$

克劳修斯表述

例：二能级系统

$$H(\{n_i\}) = \varepsilon \sum_{i=1}^{N} n_i \equiv \varepsilon N_1$$

由等概率原理

$$p\left(\{n_i\}\right) = \frac{1}{\Omega(E,N)} \delta_{\varepsilon \sum_i n_i, E}$$

微观状态数可由二项式系数得到

$$\Omega(E,N) = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

再由玻尔兹曼关系

$$S(E,N) = k_B \ln \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

$$\begin{aligned} S(E,N) &\approx k_B \left[N\left(\ln N - 1\right) - N_1\left(\ln N_1 - 1\right) - \left(N - N_1\right)\left(\ln(N-N_1) - 1\right)\right] \\ &= k_B \left[N \ln N - N_1 \ln N_1 - \left(N - N_1\right) \ln\left(N - N_1\right)\right] \\ &= k_B \left[N \ln N - \frac{E}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon} - \left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right) \ln\left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right)\right] \end{aligned}$$

例：二能级系统

$$H(\{n_i\}) = \varepsilon \sum_{i=1}^{N} n_i \equiv \varepsilon N_1$$

由等概率原理

$$p\left(\{n_i\}\right) = \frac{1}{\Omega(E,N)} \delta_{\varepsilon \sum_i n_i, E}$$

微观状态数可由二项式系数得到

$$\Omega(E,N) = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

再由玻尔兹曼关系

$$S(E,N) = k_B \ln \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

$$\begin{aligned}
S(E,N) &\approx k_B \left[N\ln N - \frac{E}{\varepsilon}\ln\frac{E}{\varepsilon} - \left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)\ln\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)\right] \\
&= k_B \left[N\ln N - \frac{E}{\varepsilon}\ln\frac{E}{\varepsilon} - \left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)\ln\left(\frac{N-E/\varepsilon}{N}\right) - \left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)\ln N\right] \\
&= -k_B \left[\frac{E}{\varepsilon}\ln\frac{E}{N\varepsilon} + \left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)\ln\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\right]
\end{aligned}$$

例：二能级系统

$$H(\{n_i\}) = \varepsilon \sum_{i=1}^{N} n_i \equiv \varepsilon N_1$$

由等概率原理

$$p\left(\{n_i\}\right) = \frac{1}{\Omega(E,N)} \delta_{\varepsilon \sum_i n_i, E}$$

微观状态数可由二项式系数得到

$$\Omega(E,N) = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

再由玻尔兹曼关系

$$S(E,N) = k_B \ln \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

$$S(E,B) \approx -Nk_B \left[\frac{E}{N\varepsilon} \ln \frac{E}{N\varepsilon} + \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon}\right) \right]$$

例：二能级系统

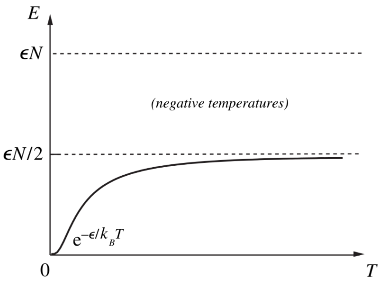
$$H(\{n_i\}) = \varepsilon \sum_{i=1}^{N} n_i \equiv \varepsilon N_1$$

平衡态下温度可以表示为

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = -\frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{E}{N\varepsilon - E}$$

得到内能表达式

$$E(T) = \frac{N\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1}$$



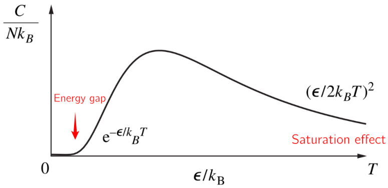
例：二能级系统

$$H\left(\{n_i\}\right) = \varepsilon \sum_{i=1}^{N} n_i \equiv \varepsilon N_1$$

平衡态下温度可以表示为

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = -\frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{E}{N\varepsilon - E}$$

$$C = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = N k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2 e^{\varepsilon/k_B T} \left[e^{\varepsilon/k_B T} + 1\right]^2$$



正则系综 (Canonical ensemble)

- 封闭系统
- 与外界热源交换能量，不交换物质
- 确定的物理量：粒子数 N，温度 T，体积 V
- 不确定：能量，压强，熵

Remarks

- 微正则系综的能量守恒，利用等概率原理

$$\Omega \sim \int_{\text{等能面}} \mathrm{d}p\mathrm{d}q$$

$$\Omega \sim \int_{E+E_R=E_0} \mathrm{d}p\mathrm{d}q$$

- 考虑到热源的微观状态数，不同能量系统出现的概率将与能量有关

$$\Omega_s(E) \sim \int_S f(E)\mathrm{d}p\mathrm{d}q$$

- 系统 S 和热源 R 组成一个孤立系统，能量守恒

$$E_0 = E + E_r$$

- 微观状态数是系统和热源的乘积

$$\Omega_0(E, E_r) = \Omega(E)\Omega_r(E_r)$$

正则系综

复合系统的微观状态数

$$\Omega_0(E, E_r) = \Omega(E)\Omega_r(E_r)$$

- $\Omega_r(E_0 - E)$ 越大，系统出现能量为 E 的微观状态的概率也越大

$$\rho_s \sim \Omega_r(E_0 - E)$$

正则系综

假设热源很大 $E_r, E_0 \gg E$，可以将 $\Omega_r(E_0 - E)$ 在 E_0 附近展开成泰勒级数，通过前面的章节可以大概预知 $\Omega_r \sim (E_0 - E)^{3N/2}$，这时的高阶项并没有小到可以忽略，同时意识到 $\ln \Omega$ 具有可加性，因此讨论微观状态数的对数函数

$$\ln \Omega_r(E_0 - E_s) = \ln \Omega_r(E_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r}\right)_{E_r = E_0} (-E_s) = \ln \Omega_r(E_0) - \beta E_s$$

由此得到正则分布函数

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$$

Z 为配分函数

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

- 展开 $\ln \Omega$ 本质上是展开熵 $S = k \ln \Omega$

正则系综

得到确定能量的概率

$$p(\varepsilon)=\sum_{\{\mu\}}p(\mu)\delta\left(H(\mu)-\varepsilon\right)=\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Z}\sum_{\{\mu\}}\delta\left(H(\mu)-\varepsilon\right)=\frac{\Omega(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}}{Z}$$

$$=\frac{1}{Z}\exp\left[\frac{S(\varepsilon)}{k_B}-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right]=\frac{1}{Z}\exp\left[-\frac{F(\varepsilon)}{k_BT}\right]$$

$$Z=\sum_{\{\mu\}}e^{-\beta H(\mu)}=\sum_{\varepsilon}e^{-\beta F(\varepsilon)}$$

The average energy

$$\langle H\rangle=\sum_{\mu}H(\mu)\frac{e^{-\beta H(\mu)}}{Z}=-\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_{\mu}e^{-\beta H}=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}$$

正则系综

限制条件 $\mathrm{Tr}(\rho) = 1$, $\mathrm{Tr}(H\rho) = \langle E \rangle$ **下，保证** $S = k_B \, \mathrm{Tr}\,(\rho \ln \rho)$ **最大**

$$\delta \, \mathrm{Tr}\,[\alpha_0 \rho + \alpha_E H \rho - k_B \rho \ln \rho] = 0$$
$$\rightarrow Tr\,[(\alpha_0 - k_B) I + \alpha_E H - k_B \ln \rho]\, \delta\rho = 0$$

Then

$$\rho = \frac{\exp(\alpha_E H / k_B)}{\exp(1 - \alpha_0 / k_B)} \equiv \frac{\exp(\alpha_E H / k_B)}{Z_N(\alpha_E)}$$

正则系综

如果 φ^s 为哈密顿量 H 的本征态且能量为 E_s，正则系综密度算符可表示为

$$\rho = \sum_s |\varphi^s\rangle \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \langle\varphi^s| = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \sum_s |\varphi^s\rangle\langle\varphi^s| = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$$

配分函数

$$Z = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta H}\right)$$

利用量子态和 Γ 空间体积元的关系，也可得到正则分布的经典统计表达式

$$\rho(q,p)\mathrm{d}\Omega = \frac{1}{N!h^{Nr}Z} e^{-\beta E(q,p)} \mathrm{d}\Omega$$

配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} \mathrm{d}\Omega$$

正则系综

微观量 u 的量子统计平均和经典统计平均的形式

$$\bar{u} = \frac{1}{Z}\sum_s u_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z}\sum_l u_l W_l e^{-\beta E_l} = \frac{\mathrm{tr}\left(ue^{-\beta H}\right)}{\mathrm{tr}\left(e^{-\beta H}\right)}$$

$$\bar{u} = \frac{1}{N! h^{Nr} Z}\int u(q,p) e^{-\beta E(q,p)} \mathrm{d}\Omega$$

- 能量

$$U = \bar{E} = \frac{1}{Z}\sum_s E_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z}\left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right)\sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

- 广义力 Y 是微观量 $\frac{\partial E_s}{\partial y}$ 的统计平均

$$Y = \frac{1}{Z}\sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right)\sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial y}$$

若 $y = V$，对应的广义力为 $-P$，因此压强

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

正则系综

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}S &= \frac{1}{T}(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y) = \frac{1}{T}\left(-\mathrm{d}\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial y}\mathrm{d}y\right) \\
&= \frac{1}{T}\left[-\mathrm{d}\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \frac{1}{\beta}\left(\mathrm{d}\ln Z - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\mathrm{d}\beta\right)\right] \\
&= k\mathrm{d}\ln Z - k\beta\mathrm{d}\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - k\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\mathrm{d}\beta \\
&= k\mathrm{d}\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)
\end{aligned}
$$

- **熵的表达式** $S = k(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}) = k(\ln Z + \beta\bar{E})$

$$
S = -k_B\sum_s \rho_s \ln \rho_s, \quad \rho_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z}
$$

  这样定义的熵具有普遍意义，也称为广义熵

- **也可以得到自由能** $F = \bar{E} - TS = -kT\ln Z$

正则系综

方差

$$\langle H^2\rangle_c = \langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2 = \frac{1}{Z}\sum_\mu H^2 e^{-\beta H} - \frac{1}{Z^2}\left(\sum_\mu H e^{-\beta H}\right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$
$$= -\frac{\partial \langle H\rangle}{\partial \beta}$$

n 阶累积量 (cumulant) 可以表示为

$$\langle H^n\rangle_c = (-1)^n \frac{\partial^n \ln Z}{\partial \beta^n}$$

得到能量的方差

$$\langle H^2\rangle_c = -\frac{\partial \langle H\rangle}{\partial (1/k_B T)} = k_B T^2 \left.\frac{\partial \langle H\rangle}{\partial T}\right|_x = k_B T^2 C_x$$

- C_x 和 E 都是广延量，正比于 N

$$\sqrt{\frac{\langle \Delta H^2\rangle}{\langle H\rangle^2}} = \sqrt{\frac{\langle H^2\rangle_c}{\langle H\rangle^2}} \sim \sqrt{\frac{1}{N}}$$

正则系综

二能级系统

$$Z(T,N) = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta\varepsilon \sum_{i=1}^{N} n_i} = \left(\sum_{n_1=0}^{1} e^{-\beta\varepsilon n_1}\right)\dots\left(\sum_{n_N=0}^{1} e^{-\beta\varepsilon n_N}\right)$$
$$= (1+e^{-\beta\varepsilon})^N$$

- **内能**

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{N\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$$

- **自由能**

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln\left(1+e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)$$

正则系综

单原子分子理想气体 $E=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}$:

$$Z=\frac{1}{N!h^{3N}}\int e^{-\beta\sum_i\frac{p_i^2}{2m}}\mathrm{d}\Omega=\frac{V^N}{N!h^{3N}}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2}$$

以此，得到

$$\bar{E}=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}=\frac{3}{2}NkT$$

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

$$S=k(\ln Z+\beta\bar{E})=Nk\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]+\frac{5}{2}Nk$$

与微正则系综得到的结果相同

微正则系综与正则系综

- 选择不同的独立变量和不同的特征函数
- 微正则系综选取以 N、V、E 为独立变量的熵 S 做为特征函数
- 正则系综选取以 N、V、T 为独立变量的自由能 F 做为特征函数
- 实际应用中，用温度比用能量作为变量更方便，而且计算微观状态数 $\Omega(E)$ 十分复杂，而正则系综配分函数的计算容易得多

巨正则系综 (Grand canonical ensemble)

正则系综适用于具有确定粒子数、体积和温度的系统，即封闭系统。实际系统可能设计粒子数的变化：
设想将系统和热源构成的一个符合系统，具有确定的能量 E_0 和粒子数 N_0，设系统和源的能量和粒子数分别为 E_s, E_r 和 N_s, N_r。可以认为源很大：$E_0, E_r \gg E_s$, $N_0, N_r \gg N_s$,

$$E_s + E_r = E_0, \quad N_s + N_r = N_0$$

- 复合系统的微观状态数

$$\Omega_0(N_s, N_r, E_s, E_r) = \Omega(N_s, E_s)\Omega_r(N_0 - N_s, E_0 - E_s)$$

- 由等概率原理，系统粒子数 N_s、能量 E_s 的微观状态出现的概率正比于 Ω_r

$$\rho(N_s, E_s) \propto \Omega_r(N_0 - N_s, E_0 - E_s)$$

巨正则系综

对 Ω_r 进行展开

$$\ln \Omega_r(N_0 - N_s, E_0 - E_s) = \ln \Omega_r(N_0, E_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r}\right)_{N_0, E_0} (-N_s) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r}\right)_{N_0, E_0} (-E_s) = \ln \Omega_r(N_0, E_0) - \alpha N_s - \beta E_s$$

故得到巨正则系综的分布函数

$$\rho(N_s, E_s) = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N_s - \beta E_s}$$

巨配分函数定义为

$$\Xi = \sum_{N_s=0}^{\infty} \sum_{s} e^{-\alpha N_s - \beta E_s}$$

物理量的统计平均可以表示为

$$\bar{u} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_s=0}^{\infty} \sum_{s} u(N_s, E_s) e^{-\alpha N_s - \beta E_s}$$

$$\bar{u} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_s=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N_s}}{N_s! h^{r N_s}} \int u(q, p) e^{-\beta E(q,p)} \mathrm{d}\Omega$$

巨正则分布的热力学公式

粒子数

$$\bar{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s} N e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

能量

$$U = \bar{E} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s} E_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

广义力

$$Y = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s} \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$$

巨正则分布的热力学公式

粒子数

$$\bar{N} = \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s} N e^{-\alpha N-\beta E_s} = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$$

能量

$$U = \bar{E} = \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s} E_s e^{-\alpha N-\beta E_s} = T\frac{\partial J}{\partial T}$$

广义力

$$Y = \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s} \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\alpha N-\beta E_s} = \frac{\partial J}{\partial y}$$

巨势定义为 $J = -k_B T \ln \Xi$

思考：

1. 证明巨正则分布的熵可以表示为

$$S = k\left(\ln\Xi - \beta\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\beta} - \alpha\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\alpha}\right)$$
$$= k\left(\ln\Xi + \beta\bar{E} + \alpha\bar{N}\right)$$

2. 单原子分子理想气体的巨配分函数为

$$\ln\Xi = Ve^{-\alpha}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}$$

3. 用巨正则分布证明理想气体的物态方程

巨正则分布

只要求出巨配分函数 Ξ，由 $\ln\Xi$ 对 α, β, y 的偏微分就可以得到平均粒子数，平均能量和广义力，同时也可以计算系统的熵

- $kT\ln\Xi$ 作为 α、β、y 的函数是一个特征函数，引入巨势 $J(T,y,\mu)$，

$$J=-kT\ln\Xi$$

  由上页熵的等式，可以得到 $J=\bar{E}-TS-\mu\bar{N}$

- 巨势的微分形式

$$\mathrm{d}J=\mathrm{d}\big(\bar{E}-TS-\mu\bar{N}\big)=-S\mathrm{d}T+Y\mathrm{d}y-\bar{N}\mathrm{d}\mu$$

$$S=-\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{y,\mu},\quad Y=\left(\frac{\partial J}{\partial y}\right)_{T,\mu},\quad \bar{N}=-\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,y}$$

巨正则分布 涨落

巨正则系综中，系统的粒子数存在涨落

$$\overline{(N-\overline{N})^2} = \overline{N^2} - \overline{N}^2$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta,V} &= \frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\frac{\sum_{N,s} N e^{-\alpha \overline{N}-\beta E_s}}{\Xi}\right) \\ &= -\frac{\sum_{N,s} N^2 e^{-\alpha \overline{N}-\beta E_s}}{\Xi} + \frac{(\sum_{N,s} N e^{-\alpha \overline{N}-\beta E_s})^2}{\Xi^2} \\ &= -\overline{N^2} - \overline{N}^2\end{aligned}$$

得到

$$\overline{(N-\overline{N})^2} = -\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta,V} = kT\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

粒子数的相对涨落

$$\sqrt{\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{\overline{N}^2}} = \sqrt{\frac{kT}{\overline{N}^2}\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}}$$

巨正则分布 涨落

$$\sqrt{\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{\overline{N}^2}}=\sqrt{\frac{kT}{\overline{N}^2}\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{T,V}}$$

取 $T, V, \bar{N}$ 为独立变量，下面把上式化为可测量

- 设一个粒子的体积 $v = V/N$
- 由于 μ 和 p 是强度量，不能独立地依赖广延量 V 和 $\overline{N}$
- $\mu(T, v)$ 和 $p(T, v)$ 只是 T 和 v 的函数

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial\mu}{\partial\bar{N}}\right)_{V,T} &= \left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial\bar{N}}\right)_V = -\frac{V}{\bar{N}^2}\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T \\
&= -\frac{V}{\bar{N}^2}v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{V}{\bar{N}^2}vN\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\bar{N},T} \\
&= -\frac{V^2}{\overline{N}^2}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\bar{N},T} \\
&= \frac{V}{\overline{N}^2}\frac{1}{\kappa_T}
\end{aligned}$$

这里 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 为等温压缩系数

巨正则分布 涨落

$$\sqrt{\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{\overline{N}^2}} = \sqrt{\frac{kT}{\overline{N}^2}\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}}$$

取 $T, V, \bar{N}$ 为独立变量，下面把上式化为可测量

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \to \mathrm{d}\mu = \nu \mathrm{d}p - \frac{S}{\bar{N}}\mathrm{d}T$$

得到

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \nu}\right)_T = \nu \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

巨正则分布 涨落

$$\sqrt{\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{\overline{N}^2}} = \sqrt{\frac{kT}{\overline{N}^2}\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}}$$

取 $T, V, \bar{N}$ 为独立变量，下面把上式化为可测量

$$\sqrt{\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{\overline{N}^2}} = \sqrt{\frac{kT}{V}\kappa_T}$$

- κ_T 和 T 为强度量，V 为广延量
- 理想气体 $\kappa_T = 1/p$，所以相对涨落为 $\frac{1}{\sqrt{N}}$
- 宏观系统 $N \sim 10^{23}$
- 粒子数涨落很大的系统，不宜用微正则和正则系综

玻色子

$$W(a_l, \omega_l) = \frac{(a_l + \omega_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$$

巨配分函数

$$\Xi = \sum_{a_l=0}^{\infty} \frac{(a_l + \omega_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l} = \left[1 - e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}\right]^{-\omega_l}$$

$$(1-x)^{-m} = 1 + mx + \frac{m(m-1)}{2!}x^2 + \cdots + x^m = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(m+n-1)!}{n!(m-1)!}x^n$$

玻色子

$$W(a_l, \omega_l) = \frac{(a_l + \omega_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$$

巨配分函数

$$\Xi = \sum_{a_l=0}^{\infty} \frac{(a_l + \omega_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l} = \left[1 - e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}\right]^{-\omega_l}$$

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}$$

费米子

$$W(a_l,\omega_l)=\frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l-a_l)!}$$

巨配分函数

$$\Xi=\sum_{a_l=0}^{\omega_l}\frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l-a_l)!}e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l}=\left[1+e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}\right]^{\omega_l}$$

$$(1+x)^m=1+mx+\frac{m(m-1)}{2!}x^2+\cdots=\sum_{n=0}^{m}\frac{m!}{n!(m-n)!}x^n$$

巨正则系综 $\to$ 平衡分布

费米子

$$W(a_l, \omega_l) = \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

巨配分函数

$$\Xi = \sum_{a_l=0}^{\omega_l} \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l} = \left[1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}\right]^{\omega_l}$$

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + 1}$$

非理想气体的物态方程

$$E = T + V = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} u(r_{ij})$$

非理想气体的物态方程

$$\Xi = \sum_N \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{\beta\mu N - \beta E} \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{3N} \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_{3N}$$

动能

$$\frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_{3N} = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \mathrm{d}p_i = \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^{3N} = \lambda^{-3N}$$

非理想气体的物态方程

$$\Xi = \sum_N \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{\beta\mu N - \beta E} \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{3N} \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_{3N}$$

动能

$$\frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_{3N} = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \mathrm{d}p_i = \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^{3N} = \lambda^{-3N}$$

势能

$$S_N = \int e^{-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})} \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{3N}$$

非理想气体的物态方程

$$\Xi = \sum_N \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{\beta\mu N - \beta E} \mathrm{d}q_1 \dots \mathrm{d}q_{3N} \mathrm{d}p_1 \dots \mathrm{d}p_{3N}$$

动能

$$\frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} \mathrm{d}p_1 \dots \mathrm{d}p_{3N} = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \mathrm{d}p_i = \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^{3N} = \lambda^{-3N}$$

势能

$$S_N = \int e^{-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})} \mathrm{d}q_1 \dots \mathrm{d}q_{3N}$$

巨配分函数

$$\Xi = \sum_N \frac{e^{\beta\mu N}}{N! \lambda^{3N}} S_N$$

物态方程

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \sum_N S_N}{\partial V}$$

非理想气体的物态方程

引入迈耶函数 (Mayer function)

$$f_{ij} = e^{-\beta u(r_{ij})} - 1$$

- 相互作用是 0 时，$f_{ij} = 0$
- 短程相互作用，特别是硬核结构 (hard core model)
- 高温近似下，除非粒子距离很近，否则 f_{ij} 也很小

非理想气体的物态方程

引入迈耶函数 (Mayer function)

$$f_{ij} = e^{-\beta u(r_{ij})} - 1$$

- 相互作用是 0 时，$f_{ij} = 0$
- 短程相互作用，特别是硬核结构 (hard core model)
- 高温近似下，除非粒子距离很近，否则 f_{ij} 也很小

Example: Lennard-Jones potential (LJ potential or 12-6 potential)

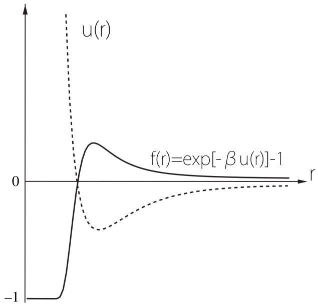
$$u(r) = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \right]$$

非理想气体的物态方程

引入迈耶函数 (Mayer function)

$$f_{ij} = e^{-\beta u(r_{ij})} - 1$$

- 相互作用是 0 时，$f_{ij} = 0$
- 短程相互作用，特别是硬核结构 (hard core model)
- 高温近似下，除非粒子距离很近，否则 f_{ij} 也很小



非理想气体的物态方程

$$S_N = \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij})\, \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{3N}$$
$$= \int \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j, i'<j'} f_{ij} f_{i'j'} + \ldots \right) \mathrm{d}^3\mathbf{q}_1 \ldots \mathrm{d}^3\mathbf{q}_N$$

- 总共有 $2^{N(N-1)/2}$ 项相加
- 以一个点代表粒子的坐标 $\mathbf{q}_i$

$$\begin{array}{ccccc} \bullet & \bullet & \cdots & \bullet \\ 1 & 2 & & N \end{array} .$$

- 点与点之间连线代表相互作用

$$\begin{array}{ccccccccc} \bullet & \bullet - \bullet & \bullet - \bullet - \bullet & \cdots & \bullet \\ 1 & 2 \quad\ 3 & 4 \quad\ 5 \quad\ 6 & & N \end{array}$$

$$\left(\int \mathrm{d}^3\mathbf{q}_1\right)\left(\int \mathrm{d}^3\mathbf{q}_2 \mathrm{d}^3\mathbf{q}_3 f_{23}\right)\left(\int \mathrm{d}^3\mathbf{q}_4 \mathrm{d}^3\mathbf{q}_5 \mathrm{d}^3\mathbf{q}_6 f_{45} f_{56}\right) \ldots \left(\int \mathrm{d}^3\mathbf{q}_N\right)$$

非理想气体的物态方程

$$S_N = \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij})\, \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{3N}$$

$$= \int \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j, i'<j'} f_{ij} f_{i'j'} + \ldots \right) \mathrm{d}^3\mathbf{q}_1 \ldots \mathrm{d}^3\mathbf{q}_N$$

$$b_1 = \quad \bullet \quad = \int \mathrm{d}^3\vec{q} = V,$$

$$b_2 = \bullet - \bullet = \int \mathrm{d}^3\vec{q}_1 \mathrm{d}^3\vec{q}_2 f(\vec{q}_1 - \vec{q}_2).$$

$b_3 =$ 

$$b_3 = \int \mathrm{d}^3q_1 \mathrm{d}^3q_2 \mathrm{d}^3q_3 \left[f(q_1 - q_2) f(q_2 - q_3) + \cdots + f(q_1 - q_2) f(q_2 - q_3) f(q_3 - q_1) \right]$$

非理想气体的物态方程

$$S_N = \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij})\, \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{3N}$$

$$= \int \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j, i'<j'} f_{ij} f_{i'j'} + \ldots \right) \mathrm{d}^3\mathbf{q}_1 \ldots \mathrm{d}^3\mathbf{q}_N$$

$S_3 =$ 

$$= b_1^3 + 3b_1 b_2 + b_3.$$

$$S_N = \sum_{\{n_l\}'} \prod_l W(\{n_l\})\, b_l^{n_l}$$

每种团簇出现的次数

$$W(\{n_l\}) = \frac{N!}{\prod_l n_l!(l!)^{n_l}}$$

非理想气体的物态方程

$$
\begin{aligned}
S_N &= \int \prod_{i<j} (1+f_{ij})\, \mathrm{d}q_1 \dots \mathrm{d}q_{3N} \\
&= \int \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j, i'<j'} f_{ij} f_{i'j'} + \dots \right) \mathrm{d}^3\mathbf{q}_1 \dots \mathrm{d}^3\mathbf{q}_N
\end{aligned}
$$

巨配分函数

$$
\begin{aligned}
\Xi &= \sum_N \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^N \sum_{\{n_l\}'} \frac{N!}{\prod_l n_l! (l!)^{n_l}} \prod_l b_l^{n_l} \\
&= \sum_{\{n_l\}} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^{\sum_l l n_l} \prod_l \frac{b_l^{n_l}}{n_l! (l!)^{n_l}} \\
&= \sum_{\{n_l\}} \prod_l \frac{1}{n_l!} \left(\frac{e^{\beta\mu l} b_l}{\lambda^{3l} l!} \right)^{n_l} = \prod_l \exp\left[\left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^l \frac{b_l}{l!} \right] \\
&= \exp\left[\sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^l \frac{b_l}{l!} \right]
\end{aligned}
$$

非理想气体的物态方程

$$b_1 = \int d^3\mathbf{q} = V$$

$$b_2 = \int d^3q_1 d^3q_2 f(q_1 - q_2) = V \int d^3q_{12} f(q_{12})$$

一般性地有

$$\lim_{V\to\infty} b_l = \bar{b}_l V$$

非理想气体的物态方程

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = k_B T \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^l \frac{\bar{b}_l}{l!}$$

$$N = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta\mu)} = \sum_{l=0}^{\infty} l \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^l \frac{V\bar{b}_l}{l!}$$

非理想气体的物态方程

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = k_B T \sum_{l=0}^{\infty} x^l \frac{\mathfrak{b}_l}{l!}$$

$$N = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta\mu} = \sum_{l=0}^{\infty} l\, x^l \frac{V\mathfrak{b}_l}{l!}$$

非理想气体的物态方程

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = k_B T \sum_{l=1}^{\infty} {\color{red}x}^{\color{red}l} \frac{\mathfrak{b}_l}{l!}$$

$$n = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta\mu} = \sum_{l=1}^{\infty} {\color{red}x}^{\color{red}l} \frac{\mathfrak{b}_l}{(l-1)!}$$

非理想气体的物态方程

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = k_B T \sum_{l=1}^{\infty} x^l \frac{\mathfrak{b}_l}{l!}$$

$$n = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta\mu} = \sum_{l=1}^{\infty} x^l \frac{\mathfrak{b}_l}{(l-1)!}$$

解 x，**代回方程，消去** x

非理想气体的物态方程

$$P/(k_B T) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\bar{b}_l}{l!} x^l, \quad n = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\bar{b}_l}{(l-1)!} x^l$$

- 解 $x(n)$, 当 $l = 1$ 时 $\bar{b}_1 = \int \mathrm{d}^3 q / V = 1$

$$x = n - \bar{b}_2 x^2 - \frac{\bar{b}_3}{2} x^3 \dots$$

用微扰方法：以这个方程做迭代

$$x_1 = n + \mathcal{O}(n^2)$$
$$x_2 = n - \bar{b}_2 n^2 + \mathcal{O}(n^3)$$
$$x_3 = n - \bar{b}_2 (n - \bar{b}_2 n^2)^2 - \frac{\bar{b}_3}{2} n^3 + \mathcal{O}(n^4) = n - \bar{b}_2 n^2 + (2\bar{b}_2^2 - \frac{\bar{b}_3}{2}) n^3 + \mathcal{O}(n^4)$$
$$\vdots$$

非理想气体的物态方程

$$P/(k_BT) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\bar{b}_l}{l!} x^l, \quad n = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\bar{b}_l}{(l-1)!} x^l$$

- 得到精确到 n^3 的解

$$x \to n - \bar{b}_2 n^2 + (2\bar{b}_2^2 - \frac{\bar{b}_3}{2})n^3 + \mathcal{O}\big(n^4\big)$$

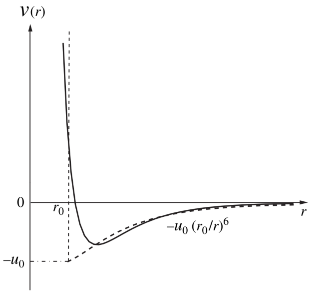
- 代入压强方程

$$\begin{aligned}
\frac{P}{k_BT} &= x + \frac{\bar{b}_2}{2}x^2 + \frac{\bar{b}_3}{6}x^3 + \dots \\
&= n - \bar{b}_2 n^2 + (2\bar{b}_2^2 - \frac{\bar{b}_3}{2})n^3 + \frac{\bar{b}_2}{2}n^2 - \bar{b}_2^2 n^3 + \frac{\bar{b}_3}{6}n^3 + \mathcal{O}\big(n^4\big) \\
&= n - \frac{\bar{b}_2}{2}n^2 + \left(\bar{b}_2^2 - \frac{\bar{b}_3}{3}\right)n^3 + \mathcal{O}\big(n^4\big) \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} B_l(T) n^l
\end{aligned}$$

其中 $B_1 = 1$, $B_2 = -\bar{b}_2/2$, $B_3 = \bar{b}_2^2 - \bar{b}_3/3$

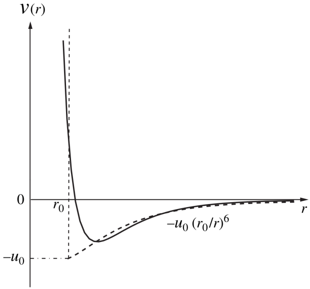
- $B_l(T)$ 称为位力系数 (Virial coefficient)

非理想气体的物态方程



$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -u_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & r > r_0 \end{cases}$$

非理想气体的物态方程



$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & r > r_0 \end{cases}$$

$$\mathfrak{b}_2 = \int_0^{\infty} \mathrm{d}^3\mathbf{r} \left(e^{-\beta V(r)} - 1\right) = \int_0^{r_0} 4\pi r^2 \,\mathrm{d}r\,(-1) + \int_{r_0}^{\infty} \mathrm{d}r \left[e^{\beta u_0 (r_0/r)^6} - 1\right]$$

$$= -\frac{4\pi r_0^3}{3}(1 - \beta u_0)$$

$$\to B_2(T) = \frac{\Omega}{2}\left(1 - \frac{u_0}{k_B T}\right)$$

非理想气体的物态方程

$$\frac{P}{k_B T} = n + \frac{\Omega}{2}\left(1 - \frac{u_0}{k_B T}\right) n^2 + \ldots$$

化简一下

$$\frac{1}{k_B T}\left(P + \frac{u_0 \Omega}{2} n^2\right) = n\left(1 + n\frac{\Omega}{2} + \ldots\right) \approx \frac{n}{1 - n\Omega/2} = \frac{N}{V - N\Omega/2}$$

$$\left[P + \frac{u_0\Omega}{2}\left(\frac{N}{V}\right)^2\right]\left[V - \frac{N\Omega}{2}\right] = N k_B T$$

$$\left[P + a\left(\frac{N}{V}\right)^2\right][V - bN] = N k_B T$$

范德瓦耳斯气体物态方程

小结

- 微观和宏观的概念
- 统计假设
- 近独立子系组成系统的统计理论
- 刘维尔定理
- 系综理论