

热力学与统计物理

王延颢

2020 年 11 月 5 日

十二、量子统计物理基础

12.1. 量子近独立系统

如果组成系统的子系之间相互作用很弱，可以忽略不计，以至于系统的总能量 E 近似等于各个粒子能量 ε_i 之和：

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (12.1)$$

则称该系统为近独立子系组成的系统。“近独立子系”的说法是强调粒子之间需要有相互作用以达到平衡，但是到达平衡态后可以看作是完全独立的子系组成的平衡态系统。假设粒子只能处于分立的量子能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\lambda, \dots$ ，简并度为 $g_1, g_2, \dots, g_\lambda, \dots$ ，平衡态时能级上占据的粒子数为 $a_1, a_2, \dots, a_\lambda, \dots$ （称为**微观分布**，记为 $\{a_\lambda\}$ ），对于孤立系统（ NVE 系综），允许出现的微观分布必须满足如下两个条件：

$$\sum_{\lambda} a_{\lambda} = N \quad (12.2)$$

和

$$\sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} a_{\lambda} = E \quad (12.3)$$

对于处于平衡态的孤立系统，等几率原理说明某一微观分布 $\{a_{\lambda}\}$ 出现的几率 $P(\{a_{\lambda}\})$ 正比于该分布对应的微观状态数 $W(\{a_{\lambda}\})$ ，即

$$P(\{a_{\lambda}\}) \propto W(\{a_{\lambda}\}) \quad (12.4)$$

12.1.1. 最可几分布

最可几分布法：对处于平衡态下的孤立系统，先求出任意分布 $\{a_{\lambda}\}$ 的相对几率 $W(\{a_{\lambda}\})$ ，再从宏观状态所允许的所有分布中找出使 $W(\{a_{\lambda}\})$ 取极大的分布。数学上相当于在一定的约束条件下求多变量函数 $W(\{a_{\lambda}\})$ 的条件极值，即在

$$\begin{aligned} \delta N &= 0 \\ \delta E &= 0 \end{aligned} \quad (12.5)$$

的约束条件下求解

$$\delta \ln W(\{a_\lambda\}) = 0 \quad (12.6)$$

可以证明对于粒子数很大的宏观系统，热力学几率显著不为零的分布集中在以最可几分布 $\bar{a}_\lambda$ 为中心的很窄的范围内，外部的分布对统计平均的贡献可以忽略，因此最可几分布等于平均分布

$$\langle a_\lambda \rangle = \sum_{\{a_\lambda\}} a_\lambda P(\{a_\lambda\}) \quad (12.7)$$

由热一定律，微小的可逆过程

$$\begin{aligned} dQ &= d\langle E \rangle - \sum_l \langle Y_l \rangle dy_l = d\left(\sum_\lambda \varepsilon_\lambda \langle a_\lambda \rangle\right) - \sum_l \langle Y_l \rangle dy_l \\ &= \sum_\lambda d\varepsilon_\lambda \langle a_\lambda \rangle + \sum_\lambda \varepsilon_\lambda d\langle a_\lambda \rangle - \sum_l \langle Y_l \rangle dy_l \end{aligned} \quad (12.8)$$

因为

$$d\varepsilon_\lambda = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial y_l} dy_l \quad (12.9)$$

有

$$\sum_\lambda d\varepsilon_\lambda \langle a_\lambda \rangle = \sum_\lambda \sum_l \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial y_l} dy_l \langle a_\lambda \rangle = \sum_l \sum_\lambda \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial y_l} \langle a_\lambda \rangle dy_l = \sum_l \langle Y_l \rangle dy_l \quad (12.10)$$

于是热量

$$dQ = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda d\langle a_\lambda \rangle \quad (12.11)$$

意味着吸热会引起平均分布的改变，从而绝热过程是平均分布不发生改变的过程，外参量的变化会导致粒子能级的变化，但不改变平均分布。

12.1.2. 定域子系

考虑全同定域子系组成的孤立系统，微观分布 $\{a_\lambda\}$ 必须满足

$$\begin{aligned} \sum_\lambda a_\lambda &= N \\ \sum_\lambda \varepsilon_\lambda a_\lambda &= E \end{aligned} \quad (12.12)$$

定域子系的粒子是可分辨的，因此微观分布 $\{a_\lambda\}$ 对应的系统微观状态数为

$$W(\{a_\lambda\}) = \frac{N!}{\prod_\lambda a_\lambda!} \prod_\lambda g_\lambda^{a_\lambda} \quad (12.13)$$

其中 $g_\lambda^{a_\lambda}$ 代表特定的 a_λ 个粒子在 ε_λ 能级上的 g_λ 个不同简并态上的占据方式；因为不同能级上的粒子互换会产生新的微观状态，所以要乘以相应的倍数 $\frac{N!}{\prod_\lambda a_\lambda!}$ 。考虑量子全同性，粒子

互换不产生新的粒子分布，式(12.13)需要除以 $N!$ ，修正为

$$W(\{a_\lambda\}) = \prod_\lambda \frac{g_\lambda^{a_\lambda}}{a_\lambda!} \quad (12.14)$$

应用斯特林公式

$$\ln a_\lambda! \approx a_\lambda (\ln a_\lambda - 1), \quad a_\lambda \gg 1 \quad (12.15)$$

可得

$$\begin{aligned} \ln W(\{a_\lambda\}) &= -\sum_\lambda a_\lambda (\ln a_\lambda - 1) + \sum_\lambda a_\lambda \ln g_\lambda \\ &= -\sum_\lambda a_\lambda \ln \left(\frac{a_\lambda}{g_\lambda} \right) + \sum_\lambda a_\lambda \end{aligned} \quad (12.16)$$

因此

$$\begin{aligned} \delta \ln W(\{a_\lambda\}) &= -\sum_\lambda \left(\ln \left(\frac{a_\lambda}{g_\lambda} \right) \delta a_\lambda + a_\lambda \delta \ln \left(\frac{a_\lambda}{g_\lambda} \right) + \sum_\lambda \delta a_\lambda \right) \\ &= -\sum_\lambda \left(\ln \left(\frac{a_\lambda}{g_\lambda} \right) \delta a_\lambda + a_\lambda \frac{g_\lambda}{a_\lambda} \delta \left(\frac{a_\lambda}{g_\lambda} \right) + \sum_\lambda \delta a_\lambda \right) \\ &= -\sum_\lambda \ln \left(\frac{a_\lambda}{g_\lambda} \right) \delta a_\lambda = 0 \end{aligned} \quad (12.17)$$

上式中的 δa_λ 必须满足两个约束条件：

$$\begin{aligned} \delta N &= \sum_\lambda \delta a_\lambda = 0 \\ \delta E &= \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \delta a_\lambda = 0 \end{aligned} \quad (12.18)$$

应用拉格朗日未定乘子法，有两个约束条件，需要两个未定乘子 α 和 β ：

$$\delta \ln W - \alpha \delta N - \beta \delta E = -\sum_\lambda \left(\ln \frac{a_\lambda}{g_\lambda} + \alpha + \beta \varepsilon_\lambda \right) \delta a_\lambda = 0 \quad (12.19)$$

每个 δa_λ 前面的系数都要等于零：

$$\ln \frac{a_\lambda}{g_\lambda} + \alpha + \beta \varepsilon_\lambda = 0 \quad (12.20)$$

可以得到极值解为

$$\langle a_\lambda \rangle = \tilde{a}_\lambda = g_\lambda \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda) \quad (12.21)$$

该式称为**麦克斯韦—玻尔兹曼分布**。又因为

$$\delta^2 \ln W(\{a_\lambda\}) = -\delta \sum_\lambda \ln \left(\frac{a_\lambda}{g_\lambda} \right) \delta a_\lambda = -\sum_\lambda \frac{(\delta a_\lambda)^2}{a_\lambda} < 0 \quad (12.22)$$

所以式(12.21)的解是极大值。代入约束条件式(12.12)，有

$$\begin{aligned} N &= \sum_\lambda g_\lambda \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda) \\ E &= \sum_\lambda \varepsilon_\lambda g_\lambda \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda) \end{aligned} \quad (12.23)$$

12.1.3. 非定域子系

非定域的全同粒子是不可分辨的：玻色子交换对称，费米子交换反对称。

对于费米子系统，每个量子态最多只能放置一个费米子，因此每个 ε_λ 能量态上可以放置 a_λ 个费米子的不同方式的数目为

$$C_{g_\lambda}^{a_\lambda} = \frac{g_\lambda!}{a_\lambda!(g_\lambda - a_\lambda)!} \quad (12.24)$$

整个系统的分布 $\{a_\lambda\}$ 对应的系统微观状态数为

$$W(\{a_\lambda\}) = \prod_\lambda C_{g_\lambda}^{a_\lambda} \quad (12.25)$$

对式(12.25)应用斯特令公式，得到

$$\ln W = \sum_\lambda (g_\lambda \ln g_\lambda - a_\lambda \ln a_\lambda - (g_\lambda - a_\lambda) \ln (g_\lambda - a_\lambda)) \quad (12.26)$$

两个约束条件对 a_λ 求变分，有

$$\begin{aligned} \delta N &= \sum_\lambda \delta a_\lambda = 0 \\ \delta E &= \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \delta a_\lambda = 0 \end{aligned} \quad (12.27)$$

在以上两个约束条件下，应用拉格朗日未定乘子法对式(12.26)求极值，有

$$\sum_\lambda \left(\ln \frac{g_\lambda - a_\lambda}{a_\lambda} - \alpha - \beta \varepsilon_\lambda \right) \delta a_\lambda = 0 \quad (12.28)$$

从而

$$\frac{g_\lambda - a_\lambda}{a_\lambda} = \exp(\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) \quad (12.29)$$

上式求解得到最可几分布和平均分布为

$$\tilde{a}_\lambda = \langle a_\lambda \rangle = \frac{g_\lambda}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) + 1} \quad (12.30)$$

这就是**费米—狄拉克分布**，简称**费米分布**。

对于玻色子，因为不受泡利原理的限制，可以有 $a_\lambda > g_\lambda$ 。把代表量子态的盒子按照标号排成一排，把不可分辨的代表玻色子的球插入盒子中间的位置，盒子右边的球被认为是放在盒子里的。因为最左边必须是盒子，所以该问题是 $g_\lambda - 1$ 个按标号顺序放好的盒子和 a_λ 个不可分辨小球的全排列，因此在能级 ε_λ 上可能的不同微观状态的数目为

$$C_{a_\lambda + g_\lambda - 1}^{a_\lambda} = \frac{(a_\lambda + g_\lambda - 1)!}{a_\lambda!(g_\lambda - 1)!} \quad (12.31)$$

整个系统的分布 $\{a_\lambda\}$ 对应的系统微观状态数为

$$W(\{a_\lambda\}) = \prod_\lambda C_{a_\lambda + g_\lambda - 1}^{a_\lambda} \quad (12.32)$$

当 $a_\lambda \gg 1, g_\lambda \gg 1$ 时，可以略去上式中的 -1 ，并且应用斯特林公式，得到

$$\ln W \approx \sum_\lambda ((g_\lambda + a_\lambda) \ln (g_\lambda + a_\lambda) - a_\lambda \ln a_\lambda - g_\lambda \ln g_\lambda) \quad (12.33)$$

在总粒子数和总能量守恒这两个约束条件下应用拉格朗日未定乘子法，得到

$$\sum_{\lambda} \left(\ln \frac{g_{\lambda} + a_{\lambda}}{a_{\lambda}} - \alpha - \beta \varepsilon_{\lambda} \right) \delta a_{\lambda} = 0 \quad (12.34)$$

从而得到

$$\tilde{a}_{\lambda} = \langle a_{\lambda} \rangle = \frac{g_{\lambda}}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}) - 1} \quad (12.35)$$

这就是玻色—爱因斯坦分布，简称玻色分布。

在体积 $V \rightarrow \infty$ 的自由空间中，量子粒子的波函数为平面波，量子态由动量 p 表征，基态为 $p = 0$ ，动量变化几乎是连续的。对所有量子态的求和可以近似为积分

$$\sum_{\{p_i\}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3 p = \frac{4\pi V}{h^3} \int p^2 dp \quad (12.36)$$

因而 $(p, p + dp)$ 动量范围内的简并度为

$$g_p dp = g_s \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \quad (12.37)$$

其中 g_s 是量子粒子自旋的简并度。

12.1.4. 量子近独立系统的巨正则系综

由式(12.7)，量子近独立系统可以看作在最可几分布附近涨落的巨正则系综。根据系综理论，巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(-\alpha N) Z_N \quad (12.38)$$

其中对应的正则系综配分函数

$$Z_N = \sum_s \exp(-\beta U_s) \quad (12.39)$$

对于量子近独立系统，上两式等价于每个能级上粒子数可以独立变化的情形，因此有

$$\Xi = \prod_{\lambda} \Xi_{\lambda} \quad (12.40)$$

能级 λ 上的巨配分函数

$$\Xi_{\lambda} = \sum_{a_{\lambda}=0}^{\infty} \exp(-\alpha a_{\lambda}) W(a_{\lambda}) \exp(-\beta a_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}) = \sum_{a_{\lambda}=0}^{\infty} W(a_{\lambda}) \exp(-(\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}) a_{\lambda}) \quad (12.41)$$

其中 $W(a_{\lambda})$ 是在能级 λ 上具有 a_{λ} 个粒子的微观状态，即能量态 ε_{λ} 的简并度。两个拉格朗日未定乘子为

$$\alpha = -\beta \mu, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (12.42)$$

分别对应于热动平衡中的相变平衡条件和热平衡条件。

对于麦克斯韦—玻尔兹曼分布，由式(12.14)，可得

$$\Xi_{\lambda} = \sum_{a_{\lambda}=0}^{\infty} \frac{g_{\lambda}^{a_{\lambda}}}{a_{\lambda}!} \exp(-(\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}) a_{\lambda}) = \exp(g_{\lambda} \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda})) \quad (12.43)$$

由式(12.23)可知

$$\ln \Xi = \sum_{\lambda} \ln \Xi_{\lambda} = N \quad (12.44)$$

引入子系配分函数

$$Z = \sum_{\lambda} g_{\lambda} \exp(-\beta \varepsilon_{\lambda}) \quad (12.45)$$

根据式(12.38)和式(12.43)，考虑量子全同性除以 $N!$ 的修正，巨配分函数可以写为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} (\exp(-\alpha) Z)^N / N! = \exp(\exp(-\alpha) Z) \quad (12.46)$$

把式(12.44)代入上式，可得

$$\alpha = \ln \left(\frac{Z}{N} \right) \quad (12.47)$$

由式(12.23)可知

$$E = \frac{N}{Z} \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} g_{\lambda} \exp(-\beta \varepsilon_{\lambda}) = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (12.48)$$

即定域近独立系统可以用子系的正则配分函数进行描述。

对于费米—狄拉克分布，由式(12.25)和数学公式

$$(1+x)^m = \sum_{n=0}^m \frac{m!}{n!(m-n)!} x^n \quad (12.49)$$

可得

$$\Xi_{\lambda} = \sum_{a_{\lambda}=0}^{g_{\lambda}} \frac{g_{\lambda}!}{a_{\lambda}!(g_{\lambda}-a_{\lambda})!} \exp(-(\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}) a_{\lambda}) = (1 + \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}))^{g_{\lambda}} \quad (12.50)$$

对于玻色—爱因斯坦分布，由式(12.32)和数学公式

$$(1-x)^{-m} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(m+n-1)!}{n!(m-1)!} x^n \quad (12.51)$$

可得

$$\Xi_{\lambda} = \sum_{a_{\lambda}=0}^{\infty} \frac{(a_{\lambda} + g_{\lambda} - 1)!}{a_{\lambda}!(g_{\lambda}-1)!} \exp(-(\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}) a_{\lambda}) = (1 - \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}))^{-g_{\lambda}} \quad (12.52)$$

根据

$$\langle a_{\lambda} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_{\lambda} \quad (12.53)$$

或者

$$\langle a_{\lambda} \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\lambda}} \ln \Xi \quad (12.54)$$

可以验证由巨配分函数求得的平均粒子数和最可几分布的平均粒子数相同。

由三大分布的巨配分函数，运用巨正则系综理论，就可以求得所有热力学量。

12.1.5. 二能级系统

设由 N 个近独立的定域子系组成的处于平衡态的系统，只有 $\varepsilon_1 = -\varepsilon, \varepsilon_2 = \varepsilon$ 两个能级，每个能级的简并度都是 1，即 $g_1 = g_2 = 1$ ，该系统称为**二能级系统**。以下求子系按能级的平均分布以及系统的内能与热容。

由麦克斯韦—玻尔兹曼分布，子系配分函数为

$$Z = \sum_{\lambda} g_{\lambda} \exp(-\beta \varepsilon_{\lambda}) = \exp(\beta \varepsilon) + \exp(-\beta \varepsilon) \quad (12.55)$$

参数 α 由下式确定：

$$\exp(-\alpha) = \frac{N}{Z} = \frac{N}{\exp(\beta \varepsilon) + \exp(-\beta \varepsilon)} \quad (12.56)$$

子系按照能级的平均分布为

$$\begin{aligned} \langle a_1 \rangle &= 1 \cdot \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_1) = \frac{N \exp(\beta \varepsilon)}{\exp(\beta \varepsilon) + \exp(-\beta \varepsilon)} \\ \langle a_2 \rangle &= 1 \cdot \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_2) = \frac{N \exp(-\beta \varepsilon)}{\exp(\beta \varepsilon) + \exp(-\beta \varepsilon)} \end{aligned} \quad (12.57)$$

在有限温度下总有 $\langle a_1 \rangle > \langle a_2 \rangle$ ，即低能级上平均占据的粒子数更多。当 $T \rightarrow 0$ 时， $\langle a_1 \rangle = N, \langle a_2 \rangle = 0$ ；当 $T \rightarrow \infty$ 时， $\langle a_1 \rangle = N/2, \langle a_2 \rangle = N/2$ 。粒子占据能级 ε_{λ} 上每个态几率为

$$p_{\lambda} = \frac{\langle a_{\lambda} \rangle}{N g_{\lambda}} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_{\lambda})}{Z} \quad (12.58)$$

其中 $\exp(-\beta \varepsilon_{\lambda})$ 是玻尔兹曼因子。

高低二能级占据粒子数之比为

$$\frac{\langle a_2 \rangle}{\langle a_1 \rangle} \sim \exp(-2\beta \varepsilon) \quad (12.59)$$

系统的内能

$$\langle U \rangle = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \langle a_{\lambda} \rangle = -N \varepsilon \tanh(\beta \varepsilon) \quad (12.60)$$

热容

$$C = \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right)_N = \frac{N k_B (2\beta \varepsilon)^2}{(\exp(\beta \varepsilon) + \exp(-\beta \varepsilon))^2} \quad (12.61)$$

当 $T \rightarrow 0$ 和 $T \rightarrow \infty$ 时，都有 $C \rightarrow 0$ 。高温区以幂次形式趋于零，低温区以指数形式趋于零，这种特征称为**肖特基热容**行为。只要粒子能级的激发态与其基态之间为有限值时，都会呈现肖特基热容行为。

在 $k_B T \ll \Delta \epsilon$ 的低温下，大部分粒子处于基态，受热激发到激发态的粒子数很少，导致比热在低温下迅速趋于零。该现象中能量量子化起着关键作用，因为如果能谱是连续的，任何小的温度值都可以使得大量粒子被激发，从而热容不会随温度快速趋于零。二能级系统比热随温度趋于零符合热力学第三定律，正是量子效应的宏观表现。

12.1.6. 热力学第三定律

1906 年能斯特从研究低温下的各种化学反应中总结出**能斯特定理**：系统的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零，即

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad (12.62)$$

热三定律有三种表述：

- (1) 能斯特定理；
- (2) 系统的熵随绝对温度趋于零，与系统的状态变量 y 无关，即 $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, y) = 0$ ；
- (3) **绝对零度不能达到原理**：不可能通过有限步骤使物体冷却到绝对零度。

在等温过程中

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (12.63)$$

上式除以 T ，得

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (12.64)$$

当 $T \rightarrow 0$ 时，分子分母都趋于零。应用洛必达法则，得到

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 \quad (12.65)$$

根据能斯特定理式(12.62)，则 ΔH 和 ΔG 在 $T \rightarrow 0$ 处不但数值相等而且偏导数也相等。再根据 $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ ，有

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad (12.66)$$

因此，由式(12.65)，得到

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 = 0 \quad (12.67)$$

也就是 ΔG 和 ΔH 随 T 变化的曲线在 $T \rightarrow 0$ 处不但相等而且公切线与 T 轴平行。

能斯特定理的一个重要推论是 $T \rightarrow 0$ 时物质系统的热容趋于零。对于任一状态参量 y ，由热容

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_y \quad (12.68)$$

当 $T \rightarrow 0$ 时 $\ln T \rightarrow -\infty$ ，而 S 有限，所以有

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0 \quad (12.69)$$

由 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ ，有

$$S(T, y) = \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT \quad (12.70)$$

根据能斯特定理， $T \rightarrow 0$ 时物质系统的熵与体积和压强无关，即

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = 0 \quad (12.71)$$

由麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (12.72)$$

可知物质系统的膨胀系数和压强系数随 $T \rightarrow 0$ 趋于零：

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \beta = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (12.73)$$

由克拉珀龙方程，对于一级相变，当 $T \rightarrow 0$ 时相平衡曲线斜率为零：

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dp}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta S}{\Delta V} = 0 \quad (12.74)$$

12.1.7. 玻尔兹曼关系

对定域系的分布式(12.14)取对数，得到

$$\ln W(\{a_\lambda\}) = \sum_\lambda a_\lambda (\ln g_\lambda - \ln a_\lambda + 1) \quad (12.75)$$

把麦克斯韦—玻尔兹曼分布

$$\tilde{a}_\lambda = g_\lambda \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda) \quad (12.76)$$

代入上式，得到

$$\ln W(\{\tilde{a}_\lambda\}) = \sum_\lambda g_\lambda \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda) (\alpha + \beta \varepsilon_\lambda + 1) \quad (12.77)$$

另一方面，巨正则系综的熵

$$S = k_B \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \quad (12.78)$$

代入式(12.43)，得到

$$\begin{aligned} S &= k_B \\ &\left(\sum_\lambda g_\lambda \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda) + \alpha \sum_\lambda g_\lambda \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda) + \beta \sum_\lambda \varepsilon_\lambda g_\lambda \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda) \right) \\ &= k_B \sum_\lambda g_\lambda \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda) (1 + \alpha + \beta \varepsilon_\lambda) \end{aligned} \quad (12.79)$$

上式和式(12.77)进行比较，得到玻尔兹曼关系

$$S = k_B \ln W(\{\tilde{a}_\lambda\}) = k_B \ln W_{\max} \quad (12.80)$$

亦即宏观平衡态对应的就是最可几分布的态。

对于孤立系统的量子态总数

$$\Omega = \sum_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\}) \quad (12.81)$$

可以证明

$$\ln \Omega = \ln W_{\max} + O(\ln N) \quad (12.82)$$

因此，当 $N \gg 1$ 时，有

$$S = k_B \ln \Omega \quad (12.83)$$

对于二能级系统，当 $T \rightarrow 0$ 时， $a_1 = N, a_2 = 0$ ，整个系统只有一个微观态 $\Omega = 1$ ，所以

$$S = k_B \ln \Omega = 0 \quad (12.84)$$

当 $T \rightarrow \infty$ 时，系统的总微观状态数

$$\Omega = \sum_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\}) = \sum_{a_1+a_2=N} \frac{N!}{a_1!a_2!} = \sum_{a_1=0}^N \frac{N!}{a_1!(N-a_1)!} \quad (12.85)$$

利用二项式展开

$$(x+y)^N = \sum_{a_1=0}^N \frac{N!}{a_1!(N-a_1)!} x^{a_1} y^{N-a_1} \quad (12.86)$$

上式取 $x = y = 1$ ，得到

$$\sum_{a_1=0}^N \frac{N!}{a_1!(N-a_1)!} = 2^N \quad (12.87)$$

因此

$$S = k_B \ln \Omega = N k_B \ln 2 \quad (12.88)$$

12.1.8. 负绝对温度

根据热力学公式 $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}$ ，当熵随内能增加而单调增加时，则温度为正；如果熵随

内能增加而减小，则 $T < 0$ ，系统处于**负绝对温度**状态。

以二值化的自旋组成的近独立定域子系为例。子系能量只有两个可能的取值： $\varepsilon_1 = -\varepsilon$ 和 $\varepsilon_2 = \varepsilon$ ，且每个能级只有一个量子态： $g_1 = g_2 = 1$ 。则子系的配分函数为

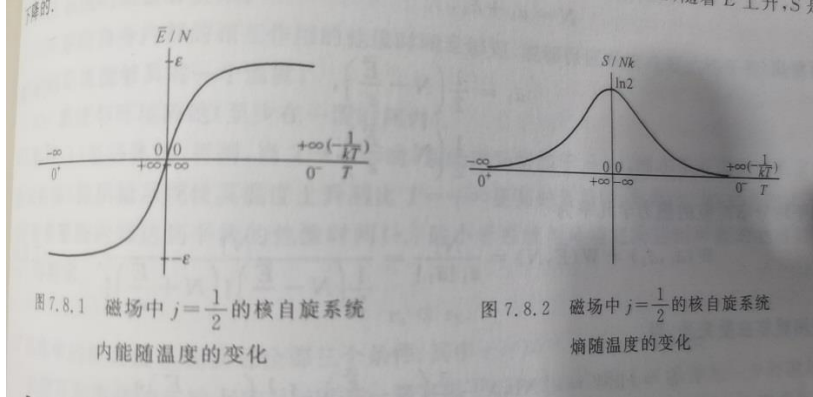
$$Z = \exp(\beta\varepsilon) + \exp(-\beta\varepsilon) \quad (12.89)$$

平均每个自旋的内能为

$$u = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\varepsilon \tanh(\beta \varepsilon) \quad (12.90)$$

平均每个自旋的熵为

$$s = k_B \ln Z - k_B \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \ln(2 \cosh(\beta \varepsilon)) - \beta \varepsilon \tanh(\beta \varepsilon) \quad (12.91)$$

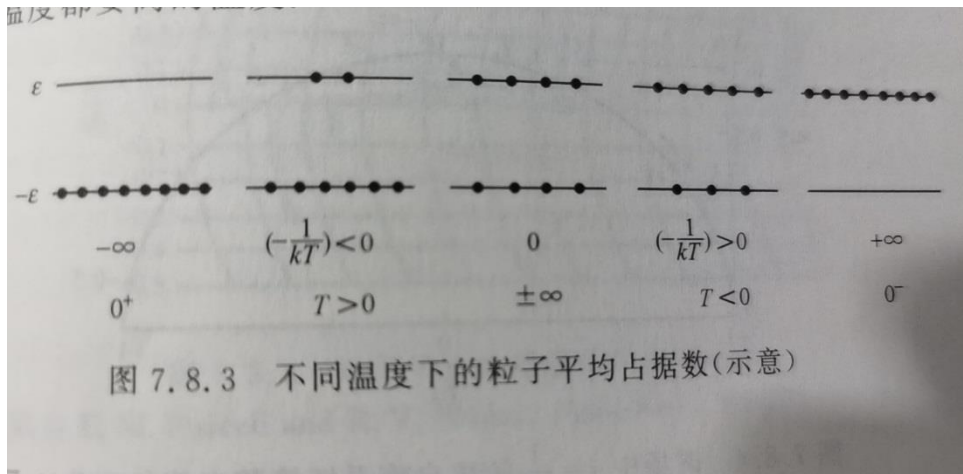


因此在 $T < 0$ 的区域，随着内能的上升，熵是下降的。

子系统在给定温度下在 ε_1 和 ε_2 能级上的数目分别为：

$$\begin{aligned} \langle a_1 \rangle &= \frac{N \exp(\beta \varepsilon)}{\exp(\beta \varepsilon) + \exp(-\beta \varepsilon)} \\ \langle a_2 \rangle &= \frac{N \exp(-\beta \varepsilon)}{\exp(\beta \varepsilon) + \exp(-\beta \varepsilon)} \end{aligned} \quad (12.92)$$

可以看出，负温度状态的显著特征是处于高能级的平均粒子数更多，所以也称为**粒子占据数反转态**。负绝对温度本质上是比任何正温度都要高的温度。



以下求该系统的熵和内能的关系。由

$$E = \langle a_1 \rangle \varepsilon_1 + \langle a_2 \rangle \varepsilon_2 = (\langle a_2 \rangle - \langle a_1 \rangle) \varepsilon \quad (12.93)$$

和

$$N = \langle a_1 \rangle + \langle a_2 \rangle \quad (12.94)$$

可以解得

$$\begin{aligned} \langle a_1 \rangle &= \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\varepsilon} \right) \\ \langle a_2 \rangle &= \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\varepsilon} \right) \end{aligned} \quad (12.95)$$

因此对应的热力学几率为

$$W = \frac{N!}{\langle a_1 \rangle! \langle a_2 \rangle!} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\varepsilon} \right)! \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\varepsilon} \right)!} \quad (12.96)$$

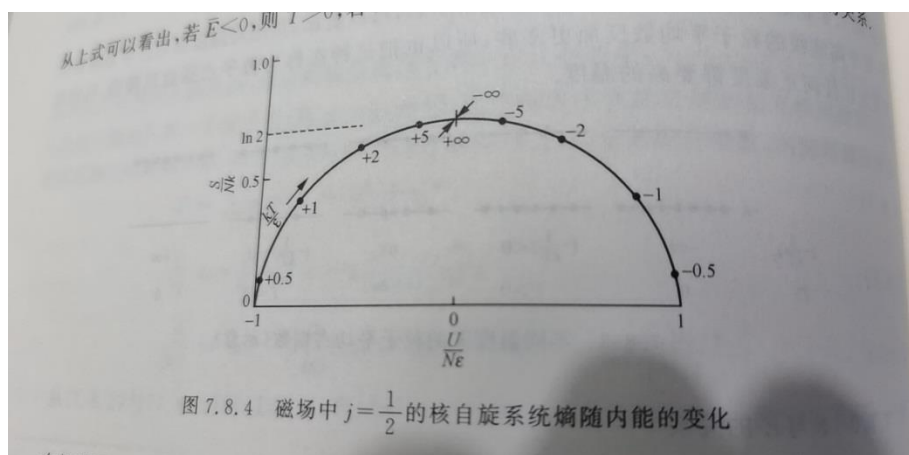
应用玻尔兹曼关系和斯特林公式，得到

$$S = k_B \ln W = k_B \left(N \ln N - \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\varepsilon} \right) \ln \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\varepsilon} \right) - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\varepsilon} \right) \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\varepsilon} \right) \right) \quad (12.97)$$

所以有

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{\left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\varepsilon} \right)}{\left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\varepsilon} \right)} \quad (12.98)$$

从上式可知，当 $E < 0$ 时， $T > 0$ ；当 $E > 0$ 时， $T < 0$ 。当 $E = 0$ 时， $T = \pm \infty$ ；而当 $T = \pm \infty$ 时熵 S 达到最大。



实现负绝对温度状态的条件为：

- (1) 系统的能量有上限；
- (2) 系统自身内部的相互作用的弛豫时间足够短，能够保证系统内部达到平衡；
- (3) 系统至少在一段时间内与环境隔绝。

因为实现负绝对温度的条件相当苛刻，所以能实现的物理系统很少，而且仅仅能持续很短的时间。

12.1.9. 经典极限条件

费米分布与玻色分布可以统一表达为

$$\langle a_\lambda \rangle = \frac{g_\lambda}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) \pm 1} \quad (12.99)$$

其中加号对应于费米分布，减号对应于玻色分布。可以看出，如果

$$e^\alpha \gg 1 \quad (12.100)$$

则式(12.99)趋近于麦克斯韦—玻尔兹曼分布

$$\langle a_\lambda \rangle = \frac{g_\lambda}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_\lambda)} \quad (12.101)$$

条件式(12.100)称为**非简并条件** (non-degenerate condition)。不满足此条件的近独立子系构成的系统成为**简并理想气体**。

该结果可以进行如下理解。非简并条件式(12.100)对应于

$$\frac{\langle a_\lambda \rangle}{g_\lambda} \ll 1 \quad (12.102)$$

意味着每个量子态上平均的占据粒子数远小于 1，两个粒子靠近或者占据同一个量子态的几率非常小，因此非定域子系近似成为定域子系，从而服从麦克斯韦—玻尔兹曼分布。

物理上，非简并条件在高温低密度时可以得到满足，也可以表示成条件

$$\lambda_T \ll r_0 \quad (12.103)$$

其中 $\lambda_T = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ 是粒子的热波长， r_0 是粒子间平均距离。

对于服从麦克斯韦—玻尔兹曼分布的定域子系而言，经典与量子系统的唯一差别就是能级是否连续，因此**定域子系的经典极限条件**是

$$\frac{\Delta \varepsilon_n}{k_B T} \ll 1 \quad (12.104)$$

而非定域子系的**经典极限条件**必须同时满足上式和非简并条件式(12.100)。

12.2. 纯粹系综与混合系综

系综是在一定的宏观条件下，大量性质和结构完全相同的、处于各种运动状态的、各自独立的系统的集合。 N 个经典粒子组成的系统的状态可以用粒子的广义坐标和广义动量的集合 $\{(q_i, p_i), i=1, 2, \dots, N\}$ 来描写，构成一个 $6N$ 维的空间。 N 个量子粒子组成的系统的状态由系统的总波函数 $\psi(\{x_i, y_i, z_i\}, i=1, 2, \dots, N)$ 描述，玻色子应满足粒子坐标交换对称，而费米子应满足粒子坐标交换反对称。

对于量子系统，**纯粹系综**是指 N 个系统都处于同一量子纯态 $|\psi\rangle$ ，可由其它纯态叠加而成

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle \quad (12.105)$$

其中 c_i 是叠加系数。找到粒子处于空间位置 $\mathbf{x}$ 处的概率密度为

$$W(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2 = \sum_i c_i^* c_i |\psi_i(\mathbf{x})|^2 + \sum_{i \neq j} c_i^* c_j \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) \quad (12.106)$$

某力学量算符 $\hat{A}$ 的平均值为

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i c_i^* c_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle + \sum_{i \neq j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle \quad (12.107)$$

混合系综是由若干纯态 $|\psi_i\rangle$ 混合描写，每个纯态均以确定的概率出现在混合系综里：

参加混合的态： $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_i\rangle, \dots$

混合的概率： $P_1, P_2, \dots, P_i, \dots$

其中 $\sum_i P_i = 1$ 。找到粒子处于空间位置 $\mathbf{x}$ 处的概率密度为

$$W(\mathbf{x}) = \sum_i P_i |\psi_i(\mathbf{x})|^2 \quad (12.108)$$

某力学量算符 $\hat{A}$ 的平均值为

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_i P_i A_i \quad (12.109)$$

两者的区别本质在于纯粹系综是干涉叠加，而混合系综是概率叠加。

12.3. 密度算符

为了对纯粹系综和混合系综用统一的算符描述，定义**密度算符**（也叫统计算符）

$$\hat{\rho} = \sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle \psi_i| \quad \left(\sum_i P_i = 1 \right) \quad (12.110)$$

密度算符在任一给定表象中的矩阵形式称为**密度矩阵**。

当上式中只有一项不为 0，例如 $P_k = 1$ ，其它的 P_i 都是 0，则密度算符约化为

$$\hat{\rho} = |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \quad (12.111)$$

这就是纯粹系综的算符。

密度算符具有如下一些性质：

- (1) 密度算符 $\hat{\rho}$ 的迹等于 1 且与表象无关。

证明：对于任意一组正交归一的完备基矢 $\{|\varphi_i\rangle, i=1,2,\dots\}$ ，利用完备性关系 $\sum_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|=1$ （注意单位算符 $\hat{I}$ 单位矩阵 $\mathbf{I}$ 经常简写成 1），有

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}\hat{\rho} &= \sum_k \rho_{kk} = \sum_k \langle\varphi_k|\hat{\rho}|\varphi_k\rangle = \sum_k \langle\varphi_k|\sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle\psi_i|\varphi_k\rangle \\ &= \sum_i \langle\psi_i|\sum_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|\psi_i\rangle P_i = \sum_i \langle\psi_i|\psi_i\rangle P_i = \sum_i P_i = 1\end{aligned}\quad (12.112)$$

对于任意另一套基矢 $\{|\Phi_i\rangle, i=1,2,\dots\}$ ，有么正变换关系：

$$|\Phi_j\rangle = \sum_k U_{kj} |\varphi_k\rangle \quad (12.113)$$

其中么正算符 $\hat{U}$ 的矩阵元

$$U_{kj} = \langle\varphi_k|\Phi_j\rangle, \quad U_{kj}^{-1} = \langle\Phi_j|\varphi_k\rangle \quad (12.114)$$

满足

$$U_{kj}^* = U_{kj}^+ = U_{kj}^{-1} \quad (12.115)$$

则新表象下的密度算符 $\hat{\rho}'$ 与原密度算符 $\hat{\rho}$ 对应的矩阵元之间的关系为

$$\rho'_{\alpha\beta} = \langle\Phi_\alpha|\hat{\rho}'|\Phi_\beta\rangle = \sum_{i,j} \langle\Phi_\alpha|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\hat{\rho}|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\Phi_\beta\rangle = \sum_{i,j} U_{\alpha i}^{-1} \rho_{ij} U_{j\beta} \quad (12.116)$$

由此可得

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}\hat{\rho}' &= \sum_\alpha \rho'_{\alpha\alpha} = \sum_\alpha \sum_{i,j} U_{\alpha i}^{-1} \rho_{ij} U_{j\alpha} = \sum_{i,j} \sum_\alpha U_{j\alpha} U_{\alpha i}^{-1} \rho_{ij} \\ &= \sum_{i,j} \delta_{j,i} \rho_{ij} = \sum_i \rho_{ii} = 1\end{aligned}\quad (12.117)$$

因此这一性质与表象无关。

(2) 密度算符平方 $\hat{\rho}^2$ 的迹对混合系综小于 1，对纯粹系综等于 1。

证明：

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}\hat{\rho}^2 &= \sum_\alpha \rho_{\alpha\alpha}^2 = \sum_\alpha \langle\varphi_\alpha|\hat{\rho}^2|\varphi_\alpha\rangle = \sum_\alpha \sum_{i,j} \langle\varphi_\alpha|\psi_i\rangle P_i \langle\psi_i|\psi_j\rangle P_j \langle\psi_j|\varphi_\alpha\rangle \\ &= \sum_{i,j} \sum_\alpha P_i P_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle\langle\psi_j|\varphi_\alpha\rangle\langle\varphi_\alpha|\psi_i\rangle = \sum_{i,j} P_i P_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle\langle\psi_j|\psi_i\rangle \\ &= \sum_i P_i \left[\sum_j P_j \left| \langle\psi_i|\psi_j\rangle \right|^2 \right] \leq \sum_i P_i = 1\end{aligned}\quad (12.118)$$

等号当且仅当统计算符中只有一项 ($i=j=1$)，即系统处于纯粹系综时成立。

(3) 密度算符 $\hat{\rho}$ 是厄密算符，因此它的本征值必定是实数。

证明： 某一表象下 $\hat{\rho}$ 的矩阵元

$$\rho_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_m \rangle = \sum_i \langle \varphi_n | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \varphi_m \rangle \quad (12.119)$$

类似地，有

$$\rho_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle = \sum_i \langle \varphi_m | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \varphi_n \rangle \quad (12.120)$$

因为 P_i 是实数，而 $\langle \psi_i | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | \psi_i \rangle^*$ ， $\langle \psi_i | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_m | \psi_i \rangle^*$ ，所以

$$\rho_{nm} = \rho_{mn}^* \quad (12.121)$$

因此密度算符 $\hat{\rho}$ 对应的任意表象下的矩阵都是厄密矩阵，从而 $\hat{\rho}$ 是厄密算符，对应的本征值必定是实数。

(4) 当态矢量正交归一时，即 $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ ，则 $\hat{\rho}$ 的本征矢量就是态矢量 $|\psi_i\rangle$ ，相应的本征值就是 P_i 。

证明：

$$\hat{\rho} |\psi_j\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_i |\psi_i\rangle P_i \delta_{ij} = P_j |\psi_j\rangle \quad (12.122)$$

这时 $\hat{\rho}$ 在 $\{|\psi_i\rangle, i=1,2,\dots\}$ 展开的表象空间中的矩阵元为

$$\rho_{ij} = \langle \psi_i | \hat{\rho} | \psi_j \rangle = P_i \delta_{ij} \quad (12.123)$$

(5) 热力学量的系综平均值 $\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\hat{A} \hat{\rho}) = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A})$ 。

证明： $\{|\psi_i\rangle, i=1,2,\dots\}$ 不必是正交的。另取一组正交归一的完备基矢 $\{|\varphi_i\rangle, i=1,2,\dots\}$ ，则热力学量的系综平均值

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_n \sum_i P_i \langle \psi_i | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{A} | \psi_i \rangle \\ &= \sum_n \sum_i \langle \varphi_n | \hat{A} | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \hat{A} \sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle \psi_i | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_n \langle \varphi_n | \hat{A} \hat{\rho} | \varphi_n \rangle = \text{tr}(\hat{A} \hat{\rho}) \end{aligned} \quad (12.124)$$

另一方面，也可以

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_n \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi_i \rangle \\ &= \sum_n \sum_i \langle \varphi_n | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_n \langle \varphi_n | \hat{\rho} \hat{A} | \varphi_n \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \end{aligned} \quad (12.125)$$

所以有 $\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\hat{A}\hat{\rho}) = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A})$ 。

令 $\hat{A}=1$ ，可得性质 (1)；令 $\hat{A}=\hat{\rho}$ ，可得性质 (2)。

(6) $\hat{\rho}$ 在位置表象中的密度矩阵元

$$\rho_{m,n} \equiv \rho(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n) = \sum_i \langle \mathbf{r}_m | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \mathbf{r}_n \rangle = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}_m) P_i \psi_i(\mathbf{r}_n) \quad (12.126)$$

迹是对 $\mathbf{r}$ 的积分

$$\text{tr} \hat{\rho} = \sum_n \rho(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_n) = \int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (12.127)$$

(7) $\hat{\rho}$ 和哈密顿算符 $\hat{H}$ 对易，即 $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$ 。

可以根据刘维尔定理进行证明。

例一：给定密度算符 $\hat{\rho} = |\psi_1\rangle P_1 \langle \psi_1| + |\psi_2\rangle P_2 \langle \psi_2|$ ，处于正交的两个态 $|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ 的

统计概率分别为 $\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 。求在同一表象下 $\hat{\rho}$ 的本征值和本征态。

解：该表象下密度算符的矩阵形式为 $\hat{\rho} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1 \ 0) + \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0 \ 1) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$ ，本征态即为

$|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ ，对应的本征值为 $1/4$ 和 $3/4$ 。

例二：给定密度算符 $\hat{\rho} = |\psi_1\rangle P_1 \langle \psi_1| + |\psi_2\rangle P_2 \langle \psi_2|$ ，不正交的两个态 $|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$, $|\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ，

处于两态的统计概率 $P_1 = P_2 = \frac{1}{2}$ 。求在同一表象下 $\hat{\rho}$ 的本征值和本征态。

解：该表象下的密度算符的矩阵形式为 $\hat{\rho} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} (1 \ 1) + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1 \ 0) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ ，对应的本征

方程 $\hat{\rho}|\phi_i\rangle = P_i|\phi_i\rangle$ 写成矩阵形式 $\frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{c} \begin{pmatrix} a \\ 1 \end{pmatrix} = P_i \frac{1}{c} \begin{pmatrix} a \\ 1 \end{pmatrix}$ ，其中 c 为本征态的归一化因子，

求解该二元一次方程组得到

$$\left\{ \begin{array}{l} |\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{4-2\sqrt{2}}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1+\sqrt{2} \end{pmatrix}, \\ P_1 = \frac{1}{4}(2+\sqrt{2}) \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{l} |\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{4+2\sqrt{2}}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1-\sqrt{2} \end{pmatrix}, \\ P_2 = \frac{1}{4}(2-\sqrt{2}) \end{array} \right\}.$$

12.4. 量子系综

12.4.1. 微正则系综

在微正则系综里，系统总能量 U 固定。密度算符 $\hat{\rho}$ 的矩阵元

$$\rho_{ij} = P_i \delta_{ij} \quad (12.128)$$

其中 P_i 是出现能量本征态 $|\varphi_i\rangle$ 的概率，根据等几率原理

$$P_i = \frac{1}{\Omega(U)} \quad (12.129)$$

其中 $\Omega(U)$ 是总能量为 U 的孤立系统中的总量子态数目。因此，密度算符的表达式为

$$\hat{\rho} = \sum_i |\varphi_i\rangle P_i \langle \varphi_i| = \frac{1}{\Omega(U)} \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| = \frac{1}{\Omega(U)} I \quad (12.130)$$

若物理量 A 对应的算符为 $\hat{A}$ ，则其系综平均值为

$$\langle \hat{A} \rangle \equiv A = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad (12.131)$$

特别地，对于熵算符

$$\hat{S} = -k_B \ln \hat{\rho} \quad (12.132)$$

平均值为

$$\langle \hat{S} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{S}) = -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (12.133)$$

把式(12.130)代入式(12.133)，则熵的值为

$$S \equiv \langle \hat{S} \rangle = -k_B \sum_i \frac{1}{\Omega(U)} \ln \frac{1}{\Omega(U)} = k_B \ln \Omega(U) \quad (12.134)$$

与经典统计物理中熵的表达式一致。

12.4.2. 正则系综与巨正则系综

为了简单起见，假设所有系统不简并。设所研究系统可以由正交归一化完备基矢 $|\psi_i\rangle, i=1,2,\dots$ 展开，而热库系统由正交归一化完备基矢 $|\varphi_\alpha\rangle, \alpha=1,2,\dots$ 展开，则联合孤立系统的基矢是二者的直积

$$|\Phi_{i\alpha}\rangle = |\psi_i\rangle |\varphi_\alpha\rangle \quad (12.135)$$

孤立系统中的能量本征态

$$|\Phi_n\rangle = \sum_{i,\alpha} c_{i\alpha}^n |\psi_i\rangle |\varphi_\alpha\rangle \quad (12.136)$$

其中系数满足归一化条件

$$\sum_{i,\alpha} |c_{i\alpha}^n|^2 = 1 \quad (12.137)$$

用其构建孤立系统的统计算符

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_0 &= \sum_n |\Phi_n\rangle P_n \langle \Phi_n| \\ &= \sum_n \left(\sum_{i,\alpha} c_{i\alpha}^n |\psi_i\rangle |\varphi_\alpha\rangle \right) P_n \left(\sum_{j,\beta} \langle \varphi_\beta | \langle \psi_j | c_{j\beta}^{n*} \right) \\ &= \sum_n P_n \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} c_{i\alpha}^n c_{j\beta}^{n*} |\psi_i\rangle |\varphi_\alpha\rangle \langle \varphi_\beta| \langle \psi_j| \end{aligned} \quad (12.138)$$

因为孤立系统处于微正则系综，把式(12.129)代入式(12.138)，并用热库系统的基矢对 $\hat{\rho}_0$ 求迹（相当于把热库系统的自由度积分掉），即可得到所研究系统的密度算符

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{1}{Z_N} \text{tr}_\varphi (\hat{\rho}_0) \\ &= \frac{1}{Z_N} \sum_\gamma \langle \varphi_\gamma | \sum_n P_n \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} c_{i\alpha}^n c_{j\beta}^{n*} |\psi_i\rangle |\varphi_\alpha\rangle \langle \varphi_\beta| \langle \psi_j | \varphi_\gamma \rangle \\ &= \frac{1}{Z_N \Omega(U)} \sum_n \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} \sum_\gamma c_{i\alpha}^n c_{j\beta}^{n*} \langle \varphi_\gamma | \varphi_\alpha \rangle |\psi_i\rangle \langle \psi_j | \langle \varphi_\beta | \varphi_\gamma \rangle \\ &= \frac{1}{Z_N \Omega(U)} \sum_n \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} \sum_\gamma c_{i\alpha}^n c_{j\beta}^{n*} \delta_{\gamma\alpha} |\psi_i\rangle \langle \psi_j | \delta_{\beta\gamma} \\ &= \frac{1}{Z_N \Omega(U)} \sum_n \sum_i \sum_j \sum_\gamma c_{i\gamma}^n c_{j\gamma}^{n*} |\psi_i\rangle \langle \psi_j | \end{aligned} \quad (12.139)$$

其中 Z_N 为归一化系数，即所研究系统的配分函数。代入

$$\begin{aligned} c_{i\gamma}^n &= \langle \Phi_n | \psi_i \rangle |\varphi_\gamma\rangle \\ c_{j\gamma}^{n*} &= \langle \varphi_\gamma | \langle \psi_j | \Phi_n \rangle \end{aligned} \quad (12.140)$$

得到

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{1}{Z_N} \frac{1}{\Omega(U)} \sum_{i,j} \sum_\gamma |\psi_i\rangle \langle \varphi_\gamma | \langle \psi_j | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \psi_i \rangle |\varphi_\gamma\rangle \langle \psi_j| \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{1}{\Omega(U)} \sum_{i,j} \sum_\gamma |\psi_i\rangle \langle \varphi_\gamma | \langle \psi_j | \psi_i \rangle |\varphi_\gamma\rangle \langle \psi_j| \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{1}{\Omega(U)} \sum_{i,j} \sum_\gamma |\psi_i\rangle \langle \varphi_\gamma | \delta_{ij} |\varphi_\gamma\rangle \langle \psi_j| \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{1}{\Omega(U)} \sum_i \sum_\gamma |\psi_i\rangle \langle \varphi_\gamma | \varphi_\gamma \rangle \langle \psi_i| \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{1}{\Omega(U)} \sum_i |\psi_i\rangle \sum_\gamma 1 \langle \psi_i| \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{1}{\Omega(U)} \sum_i |\psi_i\rangle \Omega(U - U_i) \langle \psi_i| \\ &= \sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle \psi_i| \end{aligned} \quad (12.141)$$

其中 $\Omega(U - U_i)$ 是热库的量子态数目。当热库足够大时，可以近似看作处于微正则系综，利用式(12.134)，得

$$P_i = \frac{1}{Z_N} \frac{\Omega(U - U_i)}{\Omega(U)} = \frac{1}{Z_N} \exp\left(\frac{S(U - U_i) - S(U)}{k_B}\right) \quad (12.142)$$

泰勒展开

$$\frac{S(U - U_i)}{k_B} \approx \frac{1}{k_B} \left[S(U) - \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{U_i=0} U_i \right] = \frac{S(U)}{k_B} - \beta U_i \quad (12.143)$$

其中使用了 $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{U_i=0}$ 。所以

$$P_i = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta U_i) \quad (12.144)$$

归一化条件给出配分函数

$$Z_N = \sum_i \exp(-\beta U_i) = \text{tr} \left[\exp(-\beta \hat{H}) \right] \quad (12.145)$$

从而所研究系统的密度算符

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_i |\psi_i\rangle \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta U_i) \langle \psi_i| = \sum_i |\psi_i\rangle \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta \hat{H}) \langle \psi_i| \\ &= \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta \hat{H}) \end{aligned} \quad (12.146)$$

正则系综中物理量的系综平均值为

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\hat{A} \hat{\rho}) = \text{tr} \left(\hat{A} \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta \hat{H}) \right) \quad (12.147)$$

类似地，巨正则系综的密度算符为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})) \quad (12.148)$$

对应的配分函数

$$\Xi = \text{tr} \left[\exp(-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})) \right] \quad (12.149)$$

物理量的系综平均值为

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\hat{A} \hat{\rho}) = \frac{1}{\Xi} \text{tr} \left[\hat{A} \exp(-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})) \right] \quad (12.150)$$

热力学势（巨正则系综下的自由能）为

$$\Omega(\mu, V, T) = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T) \quad (12.151)$$

三种系综在热力学极限下等价。

12.4.3. 正则系综密度矩阵计算举例

例一：计算边长为 L 的立方体中的自由粒子在正则系综下的密度矩阵。

解：该粒子哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (12.152)$$

本征函数为

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) / L^{3/2} \quad (12.153)$$

能量本征值为

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (12.154)$$

其中

$$\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (12.155)$$

n_x, n_y, n_z 的取值为任意整数。正则系综下密度算符写为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H}) = \sum_k |\mathbf{k}\rangle \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_k) \langle \mathbf{k}| \quad (12.156)$$

在坐标表象 $|\mathbf{r}\rangle$ 下的矩阵元为

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle = \sum_k \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_k) \langle \mathbf{k} | \mathbf{r}' \rangle = \sum_k \varphi_k(\mathbf{r}) \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_k) \varphi_k^*(\mathbf{r}') \quad (12.157)$$

代入式(12.153)，得

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle &= \frac{1}{Z L^3} \sum_k \exp(-\beta \hbar^2 k^2 / 2m + i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \\ &= \frac{1}{Z (2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta \hbar^2 k^2 / 2m + i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{Z (2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\left(\sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2m}} \mathbf{k} - i\sqrt{\frac{m}{2\beta \hbar^2}} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\right)^2 - \frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2\right) d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{Z} \left(\frac{m}{2\pi\beta \hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-m(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 / (2\beta \hbar^2)\right) \end{aligned} \quad (12.158)$$

根据归一化条件，可得

$$Z = V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (12.159)$$

而

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle = \frac{1}{V} \exp \left(-m(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 / (2\beta\hbar^2) \right) \quad (12.160)$$

该概率与 $\mathbf{r}$ 无关，因此该粒子在立方体中各处的概率相等。哈密顿量的系综平均值为

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \text{tr}(\hat{H} \hat{\rho}) = \text{tr} \left(\hat{H} \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H}) \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \left(\frac{V^{2/3} m}{2\pi\beta\hbar^2} \right) \right) = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} k_B T \end{aligned} \quad (12.161)$$

例二：计算自旋为 $\frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$ 的单粒子在磁场 $\mathbf{B}$ 中的正则系综密度矩阵和磁场方向自旋平均值。

解：设磁场沿 z 方向。单粒子哈密顿量为 $\hat{H} = -\mu_B (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = -\mu_B B \sigma_z$ ，其中 $\frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$ 是单粒子的自旋， $\hat{\sigma}$ 是泡利自旋算符，电子自旋磁矩大小为 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ 。在 σ_z 对角化的表象中的泡利矩阵

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (12.162)$$

正则系综的密度矩阵为

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H}) = \frac{\exp(-\beta \hat{H})}{\text{tr}(\exp(-\beta \hat{H}))} \\ &= \frac{1}{\exp(\beta \mu_B B) + \exp(-\beta \mu_B B)} \begin{pmatrix} \exp(\beta \mu_B B) & 0 \\ 0 & \exp(-\beta \mu_B B) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (12.163)$$

z 方向自旋的系综平均值为

$$\langle \hat{\sigma}_z \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{\sigma}_z) = \frac{\exp(\beta \mu_B B) - \exp(-\beta \mu_B B)}{\exp(\beta \mu_B B) + \exp(-\beta \mu_B B)} = \tanh(\beta \mu_B B) \quad (12.164)$$

12.5. 量子统计热力学基本公式

因为配分函数包括了平衡态系统的微观态信息，所有表征系统平衡热力学性质的热力学量都可以用配分函数表示出来，因而配分函数起着将系统的微观描述转化为宏观描述的桥梁作用。

12.5.1. 正则系综

由自由能 F 的热力学基本微分方程可知，熵、压强和化学势用配分函数表示为

$$\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = k_B \left[\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z_N) \right]_{N,V} \\
p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = k_B T \left[\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N \right]_{N,T} \\
\mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = -k_B T \left[\frac{\partial}{\partial N} \ln Z_N \right]_{V,T}
\end{aligned} \tag{12.165}$$

内能用配分函数表示为

$$\begin{aligned}
U &= \langle \hat{H} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{H}) = \frac{1}{Z} \text{tr}[\hat{H} \exp(-\beta \hat{H})] \\
&= -\frac{1}{Z} \text{tr} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta \hat{H}) \right]_{N,V} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \text{tr}[\exp(-\beta \hat{H})]_{N,V} \\
&= -\frac{1}{Z} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} Z_N \right]_{N,V} = -\left[\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \right]_{N,V}
\end{aligned} \tag{12.166}$$

定容热容用配分函数表示为

$$C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_{N,V} = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_{N,V} = k_B T \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Z_N) \right]_{N,V} \tag{12.167}$$

能量涨落为

$$\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = k_B T^2 C_V \tag{12.168}$$

涨落的相对值

$$\langle \delta H^2 \rangle \equiv \frac{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2}{\langle \hat{H} \rangle^2} = \frac{k_B T^2 C_V}{U^2} \tag{12.169}$$

对于理想气体，

$$U = N \left(\frac{3}{2} k_B T \right), \quad C_V = \frac{3}{2} N k_B \tag{12.170}$$

则

$$\langle \delta H^2 \rangle \equiv \frac{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2}{\langle \hat{H} \rangle^2} = \frac{2}{3N} \tag{12.171}$$

即能量涨落反比于 $\sqrt{N}$ 。

12.5.2. 巨正则系综

热力学势（巨势）

$$\Omega(\mu, V, T) = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T) \tag{12.172}$$

其中 $\Xi(\mu, V, T)$ 为巨配分函数。熵、压强和平均粒子数用巨配分函数表示为

$$\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mu,V} = k_B \left[\frac{\partial}{\partial T} (T \ln \Xi) \right]_{\mu,V} \\
p &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\mu,T} = k_B T \left[\frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right]_{\mu,T} \\
N &= \langle \hat{N} \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{V,T} = k_B T \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right]_{V,T}
\end{aligned} \tag{12.173}$$

以下求巨正则系综的粒子数涨落。先求

$$\begin{aligned}
\langle \hat{N}^2 \rangle &= \frac{1}{\Xi} \text{tr} \left[\hat{N}^2 \exp \left(-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{k_B T} \right) \right] = \frac{k_B^2 T^2}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \\
\langle \hat{N} \rangle &= \frac{1}{\Xi} \text{tr} \left[\hat{N} \exp \left(-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{k_B T} \right) \right] = \frac{k_B T}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu}
\end{aligned} \tag{12.174}$$

进一步得到

$$\langle \hat{N}^2 \rangle = \frac{k_B^2 T^2}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} = \frac{k_B^2 T^2}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\langle \hat{N} \rangle \Xi}{k_B T} \right) = k_B T \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} + \langle \hat{N} \rangle^2 \tag{12.175}$$

所以粒子数的相对涨落

$$\langle \Delta N^2 \rangle \equiv \frac{\langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2}{\langle \hat{N} \rangle^2} = \frac{k_B T}{\langle \hat{N} \rangle^2} \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} \tag{12.176}$$

可以证明对于理想气体此相对涨落 $\sim \frac{1}{N}$ ，因此系统的粒子数越多相对涨落越小。

12.5.3. 量子配分函数的经典极限

经典系统在正则系综下的配分函数为

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} r \exp(-\beta H(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\})) \tag{12.177}$$

其中经典哈密顿量

$$H(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\{\mathbf{r}_i\}) \tag{12.178}$$

以下证明，对于独立量子粒子组成的理想气体系统，当温度足够高时，量子正则配分函数趋近于以上的经典配分函数。

量子正则配分函数为

$$\begin{aligned}
Z_N(V, T) &= \text{tr} \exp(-\beta \hat{H}) = \sum_n \langle n | \exp(-\beta \hat{H}) | n \rangle \\
&= \sum_n \langle n | \exp(-\beta E_n) | n \rangle
\end{aligned} \tag{12.179}$$

其中 $|n\rangle$ 为 $\hat{H}$ 的本征矢，相应本征值为 E_n 。在坐标表象 $\{\mathbf{r}_i\}$ 中，

$$Z_N(V, T) = \sum_n \int d^{3N}r \Phi_n^*(\{\mathbf{r}_i\}) \exp(-\beta \hat{H}) \Phi_n(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (12.180)$$

其中 $\Phi_n(\{\mathbf{r}_i\})$ 是系统哈密顿量的第 n 个完备正交归一的本征函数，满足给定的边界条件，对于玻色粒子是对称函数，对于费米粒子是反对称函数。

理想气体的哈密顿量只有动能项，于是

$$\hat{H}\Phi_p(1, 2, \dots, N) = \hat{T}\Phi_p(1, 2, \dots, N) = E_p\Phi_p(1, 2, \dots, N) \quad (12.181)$$

其中坐标简写为数字， $E_p = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2)$ 。单个粒子动能算符的本征函数为平面波函数

$$\phi_{\mathbf{p}_i}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar) \quad (12.182)$$

不失一般性，给定体积 V 中的立方体周期边界条件，动量的可能取值为

$$\mathbf{p}_i = \frac{2\pi\hbar}{V^{1/3}} \mathbf{n} \quad (12.183)$$

其中 $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ ，每个分量的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。

因为理想气体的粒子间没有相互作用，系统的总波函数可以分离变量，写为

$$\Phi_p(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\Pi \quad (12.184)$$

其中函数

$$\Pi \equiv \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N) \quad (12.185)$$

由量子粒子的不可区分性，算符

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (\pm 1)^p \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\hat{1} \pm \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} \pm \dots \right] \quad (12.186)$$

$\hat{P}$ 是把单粒子波函数的位置（或者动量）进行交换的算符，正号对应于玻色子，负号对应于费米子。该总波函数的归一化条件为：

当 $\alpha = \{\mathbf{p}_i\}$ 与 $\beta = \{\mathbf{p}'_i\}$ 不完全相同时，

$$\int d^{3N}r \Phi_\alpha^*(1, 2, \dots, N) \Phi_\beta(1, 2, \dots, N) = 0 \quad (12.187)$$

相同时有

$$\int d^{3N}r \Phi_\alpha^*(1, 2, \dots, N) \Phi_\alpha(1, 2, \dots, N) = \begin{cases} 1 & \text{费米子} \\ \prod_i (n_{\mathbf{p}_i}!) & \text{玻色子} \end{cases} \quad (12.188)$$

玻色子的归一化因子来自于可能有多个粒子 n_{p_i} 处于同一 p_i 态。

把公式(12.184)代入(12.180)，得

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \sum_{\{p_i\}} \int d^{3N} r \frac{1}{N!} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \sum_i p_i^2\right) \Pi^* \hat{A}^2 \Pi \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{p_i\}} \int d^{3N} r \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \sum_i p_i^2\right) \Pi^* \hat{A} \Pi \end{aligned} \quad (12.189)$$

上式中第一个等式的 $\frac{1}{N!}$ 源于指数项对于动量下标交换不变，而第二个等式的导出用到了 $\hat{A}$

算符的性质 $\hat{A}\hat{A} = \sqrt{N!}\hat{A}$ 。

当体积 $V \rightarrow \infty$ 时，对动量的求和可以用积分代替

$$\sum_{\{p_i\}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3 p \quad (12.190)$$

并利用公式(12.185)、(12.182)和(12.183)，公式(12.189)变为

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} p \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} r \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2\right) \Pi^* \hat{A} \Pi \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} r \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} p \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_i^2\right) \frac{1}{V^N} \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{i}{\hbar} p_i \cdot r_i\right) \hat{A} \prod_{i=1}^N \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_i \cdot r_i\right) \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} r \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} p \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_i^2\right) \left(1 \pm \sum_{i < j}^N \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_i \cdot (r_j - r_i)\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_j \cdot (r_i - r_j)\right) + \dots\right) \end{aligned} \quad (12.191)$$

其中正号对应于玻色子，负号对应于费米子。

利用高斯函数在全空间的积分 $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2) = \sqrt{\pi}$ ，可得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_i \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_i^2\right) = \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \quad (12.192)$$

把上式左边和右边的表达式分别插入到式(12.191)的分母和分子上，得到

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} r \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2} \left(1 \pm \sum_{i < j}^N \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_i \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_i^2 + \frac{i}{\hbar} p_i \cdot (r_j - r_i)\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_i \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_i^2\right)} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_j \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_j^2 + \frac{i}{\hbar} p_j \cdot (r_i - r_j)\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_j \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_j^2\right)} + \dots\right) \end{aligned} \quad (12.193)$$

由高斯生成函数

$$\begin{aligned}\langle \exp(iqX) \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta}{2}(x - \langle X \rangle)^2\right) \exp(iqx) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta}{2}(x - \langle X \rangle)^2\right) dx} \\ &= \exp\left(iq\langle X \rangle - \frac{q^2}{2\beta}\right)\end{aligned}\quad (12.194)$$

的性质 (令 $q = \frac{\sqrt{m}}{\hbar}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)$, $x = \frac{\mathbf{p}_i}{\sqrt{m}}$, $\langle X \rangle = 0$), 同时定义函数

$$f(\mathbf{r}) \equiv \exp(-\pi \mathbf{r}^2 / \lambda^2) \quad (12.195)$$

其中 $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$ 是平均热波长, 最终得到

$$\begin{aligned}Z_N(V, T) &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} r \left(1 \pm \sum_{i < j}^N \exp\left(-\frac{\pi}{\lambda^2}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2\right) \exp\left(-\frac{\pi}{\lambda^2}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2\right) + \dots \right) \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} r \left(1 \pm \sum_{i < j}^N f(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \dots \right)\end{aligned}\quad (12.196)$$

定义比容 $v \equiv \frac{V}{N}$ 代表平均每个粒子占据的体积。当温度很高时, λ 变得很小, 粒子的平均间距 $v^{1/3}$ 比 λ 大很多, 即

$$\lambda \ll v^{1/3} \quad (12.197)$$

时 $f \approx 0$, 公式(12.196)过渡为经典理想气体的配分函数

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (12.198)$$

以上推导给我们如下几点物理上的启示:

- (1) 从经典统计物理出发直接推导配分函数时, 因子 $\frac{1}{N!}$ 是作为量子修正引入的, 而以上推导中它是计入波函数对称性的自然结果, 物理意义更加清晰;
- (2) 式(12.197)明确给出了可以作为经典系统处理的判据, 即高温低密度条件;
- (3) 对于经典理想气体, 粒子间不存在空间关联, 而量子理想气体由于粒子的不可区分性会存在空间关联: 玻色子呈现有效的吸引作用, 费米子呈现有效的排斥作用。

证明: 当 f 为小量时, 计入一阶量子修正, 则式(12.191)中的积分项

$$1 \pm \sum_{i < j} f_{ij}^2 \approx \prod_{i < j} (1 \pm f_{ij}^2) = \exp\left(-\beta \sum_{i < j} \tilde{v}_{ij}\right) \quad (12.199)$$

其中

$$\tilde{v}_{ij} = -\frac{1}{\beta} \ln(1 \pm f_{ij}^2) \approx \mp \frac{f_{ij}^2}{\beta} \quad (12.200)$$

从而配分函数

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p \int d^{3N} r \exp \left(-\beta \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \tilde{v}_{ij} \right) \right) \quad (12.201)$$

玻色子的 $\tilde{v}_{ij}$ 为负数，等效于统计吸引；费米子 $\tilde{v}_{ij}$ 为正数，对应于统计排斥。

非理想气体系统的粒子间存在相互作用，推导更为复杂，但是经典极限依然存在。

12.6. 量子理想气体的统计分布及物态方程

对于量子理想气体，每个动量值 p 对应一个能级 $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$ ，每个能级的简并度为 1。对

玻色气体， $n_p = 0, 1, 2, \dots$ ，巨配分函数式(12.52)成为

$$\Xi(z, V, T) = \prod_p \frac{1}{1 - z \exp(-\beta \varepsilon_p)} \quad (12.202)$$

对费米气体， $n_p = 0, 1$ ，巨配分函数式(12.50)成为

$$\Xi(z, V, T) = \prod_p (1 + z \exp(-\beta \varepsilon_p)) \quad (12.203)$$

其中 $z \equiv \exp(-\alpha) = \exp(\beta \mu)$ 称为**逸度**。巨正则系综的热力学势

$$\Omega = -PV = -k_B T \ln \Xi(z, V, T) \quad (12.204)$$

从而有

$$\frac{PV}{k_B T} = \ln \Xi(z, V, T) = \begin{cases} -\sum_p \ln(1 - z \exp(-\beta \varepsilon_p)) & \text{对玻色气体} \\ \sum_p \ln(1 + z \exp(-\beta \varepsilon_p)) & \text{对费米气体} \end{cases} \quad (12.205)$$

而平均总粒子数

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z, V, T) = \begin{cases} \sum_p \frac{z \exp(-\beta \varepsilon_p)}{1 - z \exp(-\beta \varepsilon_p)} & \text{对玻色气体} \\ \sum_p \frac{z \exp(-\beta \varepsilon_p)}{1 + z \exp(-\beta \varepsilon_p)} & \text{对费米气体} \end{cases} \quad (12.206)$$

式(12.205)和式(12.206)联合称为物态方程的参数形式。动量为 p 的单态上的平均粒子数为

$$n_p \equiv \langle n_p \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_p} \ln \Xi = \frac{z \exp(-\beta \varepsilon_p)}{1 \mp z \exp(-\beta \varepsilon_p)} = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_p - \mu)) \mp 1} \quad (12.207)$$

负号对应玻色—爱因斯坦分布，正号对应费米—狄拉克分布，与最可几分布相同。

当 $V \rightarrow \infty$ 时，把求和改为积分 $\sum_p \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3p \dots$ ，则对于理想费米气体，式(12.205)和(12.206)从直角坐标变为球坐标并积分后得到物态方程

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 + z \exp(-\beta p^2 / 2m)) \\ \frac{1}{v} \equiv \frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta p^2 / 2m) + 1} \end{cases} \quad (12.208)$$

对上式进行改写，得到理想费米气体的物态方程

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \end{cases} \quad (12.209)$$

其中

$$\begin{cases} f_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z \exp(-x^2)) = \sum_{l=1}^\infty \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{5/2}} \\ f_{3/2}(z) \equiv z \frac{\partial}{\partial z} f_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^\infty \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{3/2}} \end{cases} \quad (12.210)$$

对于理想玻色气体，式(12.205)和(12.206)的 $\mathbf{p}=0$ 项当 $z=1$ 时会发散，而从求和换成积分后该发散点不能在积分式中体现出来。因此有必要把 $\mathbf{p}=0$ 项从积分表达式中分离出来单列，得到物态方程

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = -\frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 - z \exp(-\beta p^2 / 2m)) - \frac{1}{V} \ln(1-z) \\ \frac{1}{v} \equiv \frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta p^2 / 2m) - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \end{cases} \quad (12.211)$$

理想玻色气体的物态方程也可以改写为

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1-z) \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \end{cases} \quad (12.212)$$

其中

$$\begin{cases} g_{5/2}(z) \equiv -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - z \exp(-x^2)) = \sum_{l=1}^\infty \frac{z^l}{l^{5/2}} \\ g_{3/2}(z) \equiv z \frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^\infty \frac{z^l}{l^{3/2}} \end{cases} \quad (12.213)$$

由式(12.207)可知 $\mathbf{p}=0$ 态的平均粒子数为

$$\langle n_0 \rangle = \frac{z}{1-z} \quad (12.214)$$

对式(12.211)中第二项有不可忽略的贡献，形成玻色—爱因斯坦凝聚。

理想费米气体和玻色气体的内能为

$$\begin{aligned}
 U(z, V, T) &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} \left(\exp \left(-\beta \sum_p \varepsilon_p n_p \right) \sum_p \varepsilon_p n_p \right) \\
 &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \left(\exp \left(-\beta \sum_p \varepsilon_p n_p \right) \right)_{N, V} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \Xi(z, V, T))_{z, V}
 \end{aligned} \tag{12.215}$$

注意最后一步把 $\frac{\partial}{\partial \beta}$ 和 $\sum_{N=0}^{\infty} z^N$ 交换顺序时已经设定 z 不变。由热力学势

$$\Omega = -PV = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi \tag{12.216}$$

得

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta PV)_{z, V} = -V f_{5/2}(z) \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\lambda^3} \right) = \frac{3}{2} PV \tag{12.217}$$