



十二、量子统计物理基础

1、量子近独立系统

- 麦克斯韦—玻尔兹曼分布：定域粒子的近独立分布。
- 二能级系统：
肖特基热容行为：高温区以幂次形式趋于零，低温区以指数形式趋于零。
- 玻尔兹曼关系： $S = k_B \ln W(\{\tilde{a}_\lambda\}) = k_B \ln W_{\max}$
- 负绝对温度：熵随内能增加而较小时的温度，比正温度还高。
- 费米—狄拉克分布：自旋为半整数的量子粒子的近独立分布。
- 玻色—爱因斯坦分布：自旋为整数的量子粒子的近独立分布。
- 费米和玻色分布的经典极限条件：非简并条件和能级连续条件。
- 热力学第三定律：三种表述：
 - (1) 系统的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零。
 - (2) 系统的熵随绝对温度趋于零，与状态变量无关。
 - (3) 不可能通过有限步骤使物体冷却到绝对零度。



2、量子系综

- **纯粹系综：**系统一直处于同一量子纯态。
- **混合系综：**系统以确定的概率出现在不同的纯态。
- 这两种系统都可以用**密度算符**（统计算符） $\hat{\rho} = \sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle\psi_i|$ 来描述。相当于经典统计中的概率密度 P_i
- **密度算符的性质：**（1）迹等于1且与表象无关；（2）平方的迹对混合系综小于1，对纯粹系综等于1；（3）是厄密算符，因此本征值必为实数。（4）态矢量正交归一时，密度算符的本征矢量就是态矢量，相应的本征值就是 P_i 。（5）热力学量的系综平均值 $\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\hat{A}\hat{\rho}) = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A})$ 。（6）密度算符在位置表象中的迹是对位置坐标的积分。（7）密度算符和哈密顿算符对易。



➤ 量子系综的密度算符：

微正则系综： $\hat{\rho} = 1 / \Omega(U)$

正则系综： $\hat{\rho} = \exp(-\beta \hat{H}) / Z$

巨正则系综： $\hat{\rho} = \exp\left(-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})\right) / \Xi$

➤ 量子系统的经典极限判据为平均粒子间距远大于平均热波长。

(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) 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。



➤ 理想费米气体的状态方程

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \\ f_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z \exp(-x^2)) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{5/2}} \\ f_{3/2}(z) \equiv z \frac{\partial}{\partial z} f_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{3/2}} \end{array} \right.$$

➤ 理想玻色气体的状态方程

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1-z) \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} g_{5/2}(z) \equiv -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - z \exp(-x^2)) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}} \\ g_{3/2}(z) \equiv z \frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} \end{array} \right.$$