随温度上升，有部分粒子向上能级跃迁，由于粒子的占据方式很多，因此熵会明显增大. $N\uparrow$ $S\uparrow$ $E\uparrow$

为了在$N\uparrow$时保持S不变只能 $E<0$. 则 $\mu=\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}<0$.

随温度上升，只有Fermi能级附近的电子会有激发（熵很小）

化学势 $\mu=\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}\approx$ Fermi能级的能量

（新加入的电子只能加到Fermi能级）

μ为正值且数值大.

当达到极高温时（无关联）Fermi子与Bose子行为趋于一致.
μ变为很低的负值.

考察配分函数（v：宏观系统微观态；k：微观粒子本征态 n_k：占据数）

① 正则配分函数. $E=\sum_k n_k\varepsilon_k$ $\quad Q=\sum_{\{n_k\}}e^{-\sum_k n_k\varepsilon_k}$ $\quad(\sum_k n_k=N)$

由于粒子数的限制，无法被合适的因子化.

巨正则配分函数. $\Theta=\sum_v e^{-\beta(E_v-\mu N_v)}$

$$=\sum_{\{n_k\}}e^{-\beta(\sum_k n_k\varepsilon_k-\mu\sum_k n_k)}=\sum_{\{n_k\}}e^{-\beta\sum_k n_k(\varepsilon_k-\mu)}$$

$$=\sum_{\{n_k\}}\prod_k\left[e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\right]^{n_k}$$

$$=\prod_k\left\{\sum_{n_k}\left[e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\right]^{n_k}\right\}=\prod_k\Theta_k.$$

$$P_v=P_{\{n_k\}}=e^{-\beta(E_v-\mu N_v)}/\Theta=\prod_k e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)n_k}/\prod_k\Theta_k=\prod_k P_{nk}.$$

对Fermi子. $n_i=0,1$ $\quad\Theta_{FD}=\prod_k\left[1+e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\right]$

对Bose子. $n_i=0,1,2\ldots$ 利用等比数列无穷项加和.

$$\Theta_{BE}=\prod_k\frac{1}{1-e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}}$$

写在一起有 $\Theta_{FD/BE}=\prod_k\left[1\pm e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\right]^{\pm1}$. ☆☆

$$\ln\Theta_{FD/BE}=\pm\sum_k\ln\left[1\pm e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\right]=\pm\sum_j g_j\ln\left[1\pm e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\right]$$

② 平均占据数

$$\langle n_k\rangle=\sum_{\{n_l\}}n_k P_{\{n_l\}}$$

方法1. $\langle n_k\rangle_{\substack{FD\\BE}} = \sum_{\{n_l\}} n_k \prod_l P_{n_l} = \sum_{\{n_l\}} n_k P_{n_k} \prod_{l\neq k} P_{n_l} = \left(\sum_{n_k} n_k P_{n_k}\right)\cdot \prod_{l\neq k}\left(\sum_{n_l} P_{n_l}\right)$

$l=1,2,\dots k\dots$

$$= \sum_k n_k e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)n_k} \Big/ \Theta_k$$

$$= \frac{\partial \Theta_k}{\partial[-\beta(\varepsilon_k-\mu)]}\cdot\frac{1}{\Theta_k} = \frac{\partial \ln \Theta_k}{\partial[-\beta(\varepsilon_k-\mu)]}$$

$$= \pm\frac{\pm e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}}{1\pm e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}\pm 1}$$

$$\begin{cases}\langle n_k\rangle_{FD} = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\\[2ex] \langle n_k\rangle_{BE} = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}\end{cases}$$

方法2. $\langle n_k\rangle = \sum_{\{n_l\}} n_k \dfrac{e^{-\beta\sum_l(\varepsilon_l-\mu)n_l}}{\Theta}$

$$= \frac{1}{\Theta}\frac{\partial}{\partial[-\beta(\varepsilon_k-\mu)]}\sum_{\{n_l\}} e^{-\beta\sum_l(\varepsilon_l-\mu)n_l}$$

考察. $\langle \delta n_k\cdot\delta n_{k'}\rangle = \langle (n_k-\langle n_k\rangle)(n_{k'}-\langle n_{k'}\rangle)\rangle$

$$= \langle n_k n_{k'}\rangle - \langle n_k\rangle\langle n_{k'}\rangle$$

作业: 证明: 涨落的结果为 $\dfrac{\partial^2 \ln\Theta}{\partial[-\beta(\varepsilon_k-\mu)]\,\partial[-\beta(\varepsilon_{k'}-\mu)]} = \dfrac{\partial\langle n_k\rangle}{\partial[-\beta(\varepsilon_{k'}-\mu)]}$

$$\langle \delta n_k\cdot\delta n_{k'}\rangle = \begin{cases}0, & k\neq k'\\ \langle(\delta n_k)^2\rangle, & k=k'\end{cases}$$

说明k与k'无关联(正正则系综因子化基础)

作业2. 证明: $\langle(\delta n_k)^2\rangle_{\substack{FD\\BE}} = \langle n_k\rangle \mp \langle n_k\rangle^2$

再考察平均占据数.

FD: $\langle n_k\rangle = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}+1}$ $\quad 0\le\langle n_k\rangle\le 1$

$T=0K$ $\quad \beta\to+\infty$ $\quad \begin{cases}\varepsilon_k>\mu \Rightarrow \langle n_k\rangle=0\\ \varepsilon_k<\mu\Rightarrow\langle n_k\rangle=1\\ \varepsilon_k=\mu\Rightarrow\langle n_k\rangle=\frac{1}{2}\end{cases}$

BE: $\langle n_k\rangle = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}-1}$ $\quad$ 因为$\langle n_k\rangle\geq 0 \Rightarrow \mu\le\varepsilon_k \Rightarrow \mu\le\varepsilon_0$ 最低能级

取 $\varepsilon_0=0$ 则 $\mu\le 0$

当 $\mu=\varepsilon_0 \Rightarrow \langle n_0\rangle=+\infty$ 即 $\langle n_0\rangle\to N$量级(宏观量级).

Bose-Einstein-Condense.

3. 经典统计极限(无关联)

在经典极限下，体系趋于无关联粒子体系，此时需要满足以下四种等价条件：

1. 粒子态的数目远远大于粒子的数目.
2. $\langle n_k \rangle \ll 1$
3. $e^{-\beta\mu} \gg 1$，即化学势是一个绝对值较大的负数.
4. $\langle N \rangle \ll g$.

$$\langle n_k \rangle_{\substack{FD\\BE}} = \frac{1}{\underbrace{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}}_{\gg 1} \pm 1} \ll 1$$

$$\Downarrow$$

$$\langle n_k \rangle_{MD} = e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_k} \ll 1$$

$$\Downarrow$$

$$\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle = e^{\beta\mu} \sum_k e^{-\beta\varepsilon_k} = e^{\beta\mu} g$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{g}{N} \gg 1$$ g是有权重的态之和.

考察 $\frac{g}{N} = e^{-\beta\mu}$

考虑在势箱中粒子的平动能(理想气体).

则 $\frac{g}{N} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N}$ 要求 $\frac{g}{N} \gg 1$，则需要 m, T, $\frac{V}{N}$ $\left(\frac{kT}{p}\right)$ 大一些.

即粒子质量大，高温，密度低的体系容易满足经典极限.

eg: 一般的原子/分子气体. $kT \sim 10^{-21}$ $m \sim 10^{-25}$ kg $h^2 \sim 10^{-68}$ $p \sim 10^3$ Pa.

则 $\frac{g}{N} \sim 10^9 \gg 1$.

eg: 不满足的体系之一：自由电子气.

以铜为例：$\rho = 8.9$ g/cm^3，一个铜原子电离出一个电子.

$m \sim 10^{-31}$ kg $kT \sim 10^{-21}$ $h^2 \sim 10^{-68}$. $V \sim 1$ cm^3 $N \sim 10^{-1} \cdot 10^{23}$

则 $\frac{g}{N} \sim 10^{-4}$. 不满足.

eg: 液氦：^{4}He $\rho = 0.145$ g/cm^3 ^{3}He: $\rho = 0.081$ g/cm^3

$kT \sim 10^{-23}$ $m \sim 10^{-27}$. $V \sim 1$ cm^3 $N \sim 10^{-2} \cdot 10^{23}$

$\frac{g}{N} \sim 1$ 不满足.

$$\Theta = \sum_{\nu} e^{\beta\mu N_\nu} e^{-\beta E_\nu} = \sum_{N} \sum_{N_\nu = N} \cdots = Q(\langle N\rangle)\, e^{\beta\mu\langle N\rangle}$$

则 $\ln\Theta = \ln Q + \beta\mu N$ 两边同乘 $kT \Rightarrow pV = -A + G$

考察 FD、BE 的配分函数：

$$\ln Q = -\beta\mu N \pm \sum_k \ln\left[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}\right]$$ 利用经典统计条件 $\Rightarrow e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)} \ll 1$

$$= -\beta\mu N + e^{\beta\mu} \sum_k e^{-\beta\varepsilon_k}$$

$$= -\beta\mu N + e^{\beta\mu} q.$$ 经典统计中 $e^{\beta\mu} = \frac{N}{q} \Rightarrow \beta\mu = \ln N - \ln q$

$$= N\ln q - \underline{N\ln N + N}$$ Striling 公式

$$= \ln q^N - \ln N! = \ln \frac{q^N}{N!}$$

即 $Q = q^N / N!$

* 多组分系统： $N_i^\nu = \sum_{k_i} n_{k_i}$ $\quad E_\nu = \sum_i \sum_{k_i} n_{k_i} \varepsilon_{k_i}$

$$\Theta = \sum_{\{n_{k_i}\}} e^{\sum_i \sum_{k_i} \beta(\mu_i - \varepsilon_{k_i}) n_{k_i}} = \prod_i \prod_{k_i} \left(\sum_{n_{k_i}} e^{\beta(\mu_i - \varepsilon_{k_i}) n_{k_i}} \right)$$

$$= \prod_i \prod_{k_i} \left[1 \pm e^{\beta(\mu_i - \varepsilon_{k_i})}\right]^{\pm 1}$$ （"+"为 Fermi 子，"−"为 Bose 子）.

$$\ln\Theta = \ln Q + \sum_i \beta\mu_i \langle N_i\rangle$$

将 FD、BE 巨正则配分函数代入，并考虑经典统计极限

$$\sum_i \sum_{k_i} e^{\beta\mu_i} e^{-\beta\varepsilon_{k_i}} = \ln Q + \sum_i \beta\mu_i \langle N_i\rangle$$

$$\Rightarrow \ln Q = \sum_i e^{\beta\mu_i} q_i - \sum_i \beta\mu_i \langle N_i\rangle$$

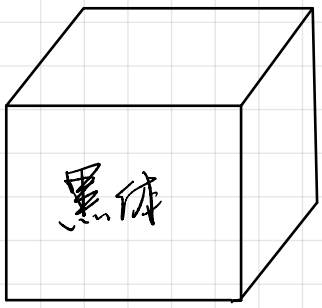
$$= \sum_i \left[\langle N_i\rangle - \langle N_i\rangle \ln\langle N_i\rangle + \langle N_i\rangle \ln\beta\right]$$

$$= \sum_i \ln \frac{q_i^N}{N_i!} \quad \Rightarrow \quad Q = \prod_i \frac{q_i^{N_i}}{(N_i)!}$$

V.T 固定

光子不断产生与湮灭，

N 不确定



§. 黑体辐射（光子气体）

化学式 μ 在这种体系中没有意义，因为不同的电磁波不发生直接转化，电磁波的转化是通过物质的吸收和发射间接发生的。（不存在光子之间的转化趋势）

因此对巨正则系综与正则系综 $\Theta = Q$（定义化学势为0）

1. 基本性质：粒子性与波动性

波动性：周期 T，$\nu = \frac{1}{T}$，$\omega = 2\pi\nu$

波长 λ　波数 $\tilde{n} = \frac{1}{\lambda}$　波矢：$k = 2\pi\tilde{n}$　$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{n}$　$\omega = ck$

电磁波一般表达式：$A\left[e^{i(2\pi\frac{x}{\lambda} - 2\pi\frac{t}{T})} + c.c\right] = A\left[e^{i(kx-\omega t)} + c.c\right]$

粒子性：$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega$　$p = \hbar k$　$\varepsilon = cp$

一个真空中的电磁波可以由波矢 $\vec{k}$ 和两个偏振简并度 g（$g=2$）

$E_\nu = \sum_i n_i \underbrace{\hbar\omega_i}_{\varepsilon_i}$　由于光子为Bose子

有：$\ln\Theta = -\sum_i \ln(1-e^{-\beta\varepsilon_i})$，$\langle n_i\rangle = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i}-1}$

注：这里的 i 代表一个光子态，包含所有细分信息。因此一个能级可以有很多态。

2. 能量密度和热辐射谱（能量随频率的分布）

$$\langle E\rangle = -\frac{\ln\Theta}{\partial\beta} = \sum_i \langle n_i\rangle \varepsilon_i$$ （作业3. 证明左式）

$$= \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\beta\varepsilon_i}-1}$$ （我们将离散的频率化为积分）

$$= \int_0^{+\infty} \rho(\varepsilon)\,d\varepsilon\,\frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}-1}$$

$\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon$：$\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 中态的个数 $\Rightarrow$ 数态

光子态 i：$(\omega, \vec{k}, g)$

对于黑体辐射，在一个体积为 $V=L^3$ 的谐振腔中，只有驻波可以稳定存在，我们数光子态的个数实际上就是数驻波的模式数.

$$\vec{k}=\frac{\pi}{L}(n_x\hat{x}+n_y\hat{y}+n_z\hat{z})$$

$$|\vec{k}|^2=\frac{\pi^2}{L^2}\underbrace{(n_x^2+n_y^2+n_z^2)}_{R^2}=\frac{\pi^2}{L^2}R^2 \Rightarrow R=\frac{L}{\pi}k$$

$$\Phi(k)=\frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi R^3=\frac{\pi}{6}\frac{L^3}{\pi^3}\cdot k^3=\frac{Vk^3}{6\pi^2}$$

则 $k\sim k+dk$ $\quad \varphi(k)dk=\frac{\partial\Phi}{\partial k}dk=\frac{V}{2\pi^2}k^2dk$ ← 驻波个数

则在 $\varepsilon\sim\varepsilon+d\varepsilon$ 中 $\quad \rho(\varepsilon)d\varepsilon=\underbrace{2\times}_{\text{简并度}}\frac{V}{2\pi^2}\frac{\varepsilon^2d\varepsilon}{\hbar^3c^3}=\frac{V\varepsilon^2}{\pi^2\hbar^3c^3}d\varepsilon$

那么 $$\langle E\rangle=\int_0^{+\infty}8\pi\frac{V}{h^3c^3}\frac{\varepsilon^3d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}-1}=\int_0^{+\infty}\boxed{P_{T,V}(\varepsilon)}d\varepsilon$$

$$=\int_0^{+\infty}8\pi\frac{V}{h^3c^3}\frac{\hbar^4\omega^3d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

$$=\int_0^{+\infty}\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}=\int_0^{+\infty}\boxed{P_{T,V}(\omega)}d\omega$$

能量随频率分布

即 $$P_T(\omega)=\frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\cdot\frac{V}{\pi^2c^3}$$

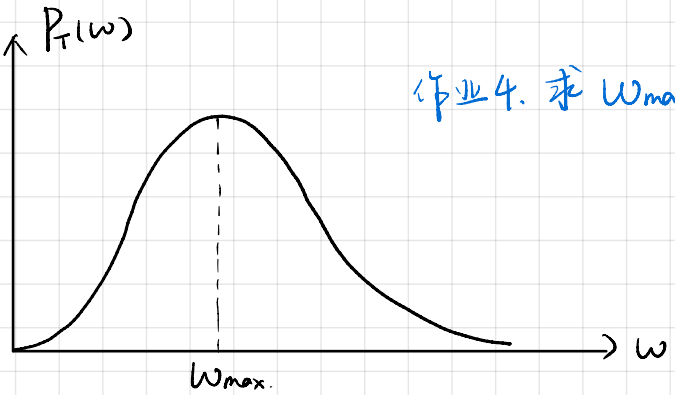
Rayleigh–Jeans 公式

高温低频: $\frac{\hbar\omega}{kT}\ll 1$ $\quad (e^x-1\sim x)$ $\quad P_T(\omega)=\underline{kT\omega^2\frac{V}{\pi^2c^3}}$

波动性强.

低温高频: $\frac{\hbar\omega}{kT}\gg 1$ $\quad P_T(\omega)=\underline{\frac{V}{\pi^2c^3}\hbar\omega^3e^{-\hbar\omega/kT}}$ $\quad$ Wien 公式

粒子性强.



作业4. 求 ω_{max}. $\quad \omega_{max}\propto T$: Wien 位移公式

黑体辐射温度计.

再考察 $\langle E\rangle = \int_0^{+\infty} \frac{8\pi V}{h^3c^3}\frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}-1}$

$$\Rightarrow \frac{\langle E\rangle}{V} = \frac{8\pi}{h^3c^3\beta^4}\int_0^{+\infty}\frac{x^3dx}{e^x-1}$$

定义 $F_l(x) = \int_0^{+\infty}\frac{x^l dx}{e^x-1} = \int_0^{+\infty}\frac{x^l e^{-x}}{1-e^{-x}}dx \quad (0<e^{-x}<1,\ l>1)$

$$= \int_0^{+\infty} x^l \sum_{n=1}^{+\infty} e^{-nx}dx = \frac{1}{n^{l+1}}\int_0^{+\infty}dx\, x^l \sum_{n=1}^{\infty} e^{-x}$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^{l+1}}\int_0^{+\infty}dx\cdot x^l e^{-x} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\Gamma(l+1)}{n^{l+1}}$$

$$\therefore F_3(x) = 6\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4} = 6\cdot\frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}$$

则 $\frac{\langle E\rangle}{V} = \frac{\pi^2}{15\hbar^3c^3}(kT)^4$ （作业5. 求300K时能量密度）

3. $\ln \Theta = -\int_0^{\infty}\ln(1-e^{-\beta\varepsilon})\,\rho(\varepsilon)d\varepsilon$

$$= -\int_0^{+\infty}\ln(1-e^{-\beta\varepsilon})\frac{8\pi V}{h^3c^3}\varepsilon^2 d\varepsilon \qquad x\to\beta\varepsilon$$

$$= -\frac{8\pi V}{\beta^3h^3c^3}\int_0^{+\infty}\ln(1-e^{-x})x^2dx$$ 利用分部积分

$$= -\frac{8\pi V}{3\beta^3h^3c^3}\left\{\ln(1-e^{-x})x^3\Big|_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty}x^3\cdot\frac{e^{-x}}{1-e^{-x}}dx\right\}$$

$$= \frac{8\pi V}{3\beta^3h^3c^3}\frac{\pi^4}{15}$$

$$= \frac{8\pi^5 V}{45h^3c^3\beta^3} = \frac{\pi^2 V}{45\hbar^3c^3\beta^3}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \langle E\rangle = -\frac{\partial\ln\Theta}{\partial\beta} = \frac{8\pi^2 V(kT)^4}{15\hbar^3c^3} & \text{与上面所求的自洽.} \\ PV = kT\ln\Theta & \text{（作业6. T=300K时求 p）} \end{cases}$$

$$\Rightarrow PV = \frac{1}{3}E.$$