

Chapter V. 量子统计学的表述形式

Intro: Chapter I ~ IV 的统计理论要应用于经典系统, 要应用于可辨客体构成的量子系统

在用于全同客体构成的量子系统时, 要进行一定的修正.

但在高温 ($kT \gg \hbar\omega$) 与低密度 (相互解耦) 时, 系统均 \rightarrow 经典系统.

并且量子处理也给出了经典统计状态统计并中相对熵小体熵元 ω^f (f 为自由度) 的合理性.

§1. 量子力学系统理论: 密度矩阵

密度矩阵 ρ 代表了系统的统计系综内的分布.

($N \gg 1$)

具体而言, 对于 N 个相互独立的全同子系统构成的自洽, 选出一组基 $|\varphi_n\rangle$, 各子系统处于 $|\varphi^k\rangle$ ($k=1, 2, \dots, N$) 且

它们有共同的能, 演化满足 $i\hbar \frac{d}{dt} |\varphi^k\rangle = \mathcal{H} |\varphi^k\rangle$.

$$\rho = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |\varphi^k\rangle \langle \varphi^k| \quad \text{or} \quad \rho_{mn} = \langle \varphi_m | \rho | \varphi_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N a_m^k (a_n^k)^* \quad (a_m^k = \langle \varphi_m | \varphi^k \rangle)$$

可以看到 ρ_{mn} 是 $a_m a_n^*$ 这个量的系综均值. ρ_{nn} 是 $|a_n|^2$ 的系综均值.

Tip: 对于 ρ_{nn} , 这是一个双重均值, $|a_n^k|^2$ 本身是一个波函数概率 (系综), 而 $\sum_{k=1}^N \frac{1}{N} |a_n^k|^2$ 是统计平均

并由 $\sum_n |a_n^k|^2 = 1 \Rightarrow \sum_n \rho_{nn} = 1$ (在 $|\varphi_n\rangle$ 构成一组基时) or $\text{Tr} \rho = 1$

Density Operator 的演化方程: $i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [\mathcal{H}, \rho]$

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = i\hbar \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\frac{d|\varphi^k\rangle}{dt} \langle \varphi^k| + |\varphi^k\rangle \frac{d\langle \varphi^k|}{dt} \right] = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [\mathcal{H} |\varphi^k\rangle \langle \varphi^k| - |\varphi^k\rangle \langle \varphi^k| \mathcal{H}] = \mathcal{H} \rho - \rho \mathcal{H} = [\mathcal{H}, \rho]$$

Tip: 这与经典力学 Liouville Equation 的相似性. $\vec{\eta} = (\vec{q}, \vec{p})$, $[u, v]_{\vec{\eta}} = \left(\frac{\partial u}{\partial \vec{q}} \right)^T J \left(\frac{\partial v}{\partial \vec{p}} \right)$

而 Liouville Equation: $\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, \mathcal{H}] = 0$ or $\frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}, \rho]$.

因此将经典力学中的 ρ (相空间态分布函数) 对应为矩阵 (矩阵化, 有即将力学 \rightarrow 算符)

将泊松括号 $[,] \rightarrow$ 对易子 $\frac{1}{i\hbar} [,]$. 即将经典力学统计 \rightarrow 量子力学统计.

Tip. 统计平衡的条件: 统计平衡定义为 $\frac{d\rho}{dt} = 0$ (ρ 为算符)

1° ρ 为 \mathcal{H} 的本征函数, 那么 $[\rho, \mathcal{H}]$ 为零 (or ρ 为 \mathcal{H} 与 \mathcal{H} 对易算符的本征函数)

2° $\mathcal{H}\rho = 0$ (为了保证演化方程成立)

此时若取 $|\varphi_n\rangle$ 为 \mathcal{H} 本征态, 那么有 ρ 可写. $\rho = \sum_n \rho_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n|$, ρ_n 代表系综中处于 $|\varphi_n\rangle$ 态的占比

ρ_n 依赖于本征值 E_n , 依赖的形式由子自类型而定

Tip. 统计平衡与细致平衡: 取其在任意基态有对统计平衡的 ρ 有 $|\rho_{mn}| = |\rho_{nm}|$

这实际上表征由 $m \rightarrow n$ 的跃迁与由 $n \rightarrow m$ 的跃迁平衡.

§2. 各种统计系综

α. 微正则系综.

前提: 组成子系统的有固定粒子数 N , 体系 V 与能量区间位于 $[E-\frac{\Delta}{2}, E+\frac{\Delta}{2}]$ 区间 (不相关的子系统)

假设子系统的能量为 $\Gamma(N, V, E; \Delta)$, 并根据等概率原理, 这些子出现概率相同

因此将有 $p_{mn} = \frac{1}{\Gamma} \delta_{mn}$ ($|\varphi_n\rangle$ 为子出现态, 其子不出现态对应元为 0)

并且 Γ 只根据量子力学给出, 与经典不同, 因此不存在 Gibbs paradox.

若子系统有一单一子态, $\Gamma=1$, 则 $S = k_B \ln \Gamma = 0$. 这与 Nernst's Law - 第三定律 (热三)

将 $\Gamma=1$ 的情况称为纯态情况, 对应的 ρ 仅有一个非零项, 可写为 $\rho = |\varphi\rangle\langle\varphi|$ 的形式 (Tip: 纯态 $\rho^2 = \rho$)

$\Gamma > 1$ 的情况称为混合情况, 在等概率假设与无规相位假设下仍有 $p_{mn} = \frac{1}{\Gamma} \delta_{mn}$ (纯态)

无规相位即要求所有 $|\varphi\rangle$ 是基态的无相干叠加, 保证子系统间不相关的, 亦即 $\langle e^{i \text{Arg}(\langle \varphi_m | \varphi^* \rangle)} \rangle = 0$.

此时有 $p_{mn} = \frac{1}{\Gamma} \langle \varphi_m | (\sum_k \varphi_k \langle \varphi_k^* |) | \varphi_n \rangle = \frac{1}{\Gamma} \sum_k \frac{1}{\Gamma} \langle e^{i \text{Arg}(\langle \varphi_m | \varphi_k^* \rangle - \text{Arg}(\langle \varphi_n | \varphi_k^* \rangle)} \rangle = \frac{1}{\Gamma} \delta_{mn}$

β. 正则系综

前提: 系统宏观态由 N, V, T 给定.

从系综中选取能量为 E_r 的一个微观态, 概率正比于 $e^{-\beta E_r}$ 因此在能量表示中

对角元为 $\frac{e^{-\beta E_r}}{\Omega_N(\beta)}$, 又根据 E_r 为单个粒子的能量, 若选取基态 $|\varphi_n\rangle$ 为单本征态, 那么可以展开 ρ 且 $\rho_n = \frac{e^{-\beta E_r}}{\Omega_N(\beta)}$

由此 $\rho = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}})}$ ($e^{-\beta \mathcal{H}} := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-\beta \mathcal{H})^n$)

γ. 巨正则系综

前提: 系统宏观态由 μ, V, T 给定.

同上, 由此可得 $\rho = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu \mathcal{N})}}{\text{Tr}(e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu \mathcal{N})})}$, \mathcal{N} 为粒子数算符, \mathcal{H} 为 Fock Space 上的算符.

此时仍为平衡态的态, 由于 $[\mathcal{N}, \mathcal{H}] = 0$, 因此有 $[\rho, \mathcal{H}] = 0$, 且 $\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = 0$.

若记 $\langle G \rangle_N$ 为正则系综的粒子数为 N 的系综平均, 则 $\langle G \rangle_N = \frac{\text{Tr}(G e^{-\beta \mathcal{H}})}{\text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}})}$ (此为 N 粒子态的 \mathcal{H} 的期望)

那么对巨正则系综 $\langle G \rangle = \left[\sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle G \rangle_N \Omega_N(\beta) \right] / \left[\sum_{N=0}^{\infty} z^N \Omega_N(\beta) \right]$

$\langle G \rangle = \frac{\text{Tr}(G e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu \mathcal{N})})}{\text{Tr}(e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu \mathcal{N})})}$. 注意到此时 \mathcal{H} 为 Fock Space 的算子, 因此为所有的 N 的 N 粒子态的 \mathcal{H} 的期望集合

$\langle G \rangle = \left(\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \text{Tr}(G e^{-\beta \mathcal{H}})_N \right) / \left(\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}})_N \right) = \left[\sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle G \rangle_N \Omega_N(\beta) \right] / \left[\sum_{N=0}^{\infty} z^N \Omega_N(\beta) \right]$

$= \sum_{N=0}^{\infty} \left(\sum_{E_N} e^{-\beta(E_N - \mu N)} \langle E_N, N | G | E_N, N \rangle \right) / \left(\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} e^{-\beta(E_N - \mu N)} \right) = () / \mathcal{Z}(\mu, V, T)$

§3. 实例

α. 磁铁矿中的一个电子

电子有自旋 $\vec{S} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}$, 磁矩为 $\mu_B \vec{S}$, Hamilton 为 $\mathcal{H} = -\mu_B \vec{S} \cdot \vec{B} = -\mu_B S_z B_z = -\mu_B B \sigma_z$.

在 $|+\rangle, |-\rangle$ 为基时有 $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, 因此 $\mathcal{H} = \mu_B B \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

$\rho = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}})} = \frac{1}{e^{-\mu_B B \beta} + e^{\mu_B B \beta}} \begin{pmatrix} e^{\mu_B B \beta} & 0 \\ 0 & e^{-\mu_B B \beta} \end{pmatrix}$, $\langle \sigma_z \rangle = \text{Tr}(\rho \sigma_z) = \tanh(\mu_B B \beta)$ (与 Chapter III 的 §10 例一致)

β. 盒中的自由粒子

可先用凡 $\lambda \rightarrow \infty$, 连续, 进而为亚光子极限

取同相边界, 在盒内. $\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m}$. 那本征值为 $\psi_E(r) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i \vec{r} \cdot \vec{p}}$ (归一化)

且有 $\vec{p} = (n_x, n_y, n_z) \times \frac{2\pi}{L}$, 对应能量为 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{2m} \times \frac{4\pi^2}{L^2} = E$

$$Q_N(\beta) = \sum_s e^{-\beta E_s} = \int_0^\infty g(E) e^{-\beta E} dE, \quad g(E) = \frac{m L^3}{2\pi^2 \hbar^3} k = \frac{m V}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE} \Rightarrow Q_N(\beta) = \left(\frac{m}{2\pi\beta \hbar^2} \right)^{3/2} V$$

另外, 在坐标表象下的矩阵元为 $\langle \vec{r}' | e^{-\beta \hat{H}} | \vec{r} \rangle = \sum_E \langle \vec{r}' | e^{-\beta E} | E \rangle \langle E | \vec{r} \rangle = \sum_E e^{-\beta E} \psi_E(\vec{r}') \psi_E^*(\vec{r})$

$$\Rightarrow \langle \vec{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \vec{r} \rangle = \sum_{\vec{k}} e^{-\beta E} \frac{1}{L^3} e^{i \frac{\vec{k}}{L} \cdot (\vec{r} - \vec{r})} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-\beta E} e^{i \frac{\vec{k}}{L} \cdot (\vec{r} - \vec{r})} d\vec{k} = \frac{1}{V} Q_N(\beta) e^{-\frac{m}{2\beta \hbar^2} (\vec{r} - \vec{r})^2}$$

其次 从 $|\vec{r}\rangle \rightarrow |\vec{r}'\rangle$ 与 $|\vec{r}'\rangle \rightarrow |\vec{r}\rangle$ 的自旋波函数互相关联, 且 $\langle \vec{r} | \rho | \vec{r} \rangle = \frac{1}{V} \rho_n(\vec{r})$, 与 \vec{r} 无关.

即单自由粒子与占据全中所有区域

同轴电缆与双绞线变化, 表征与量子取之波包中心为12-124 的波包取之波包。

半宽 $\sim \frac{h}{\sqrt{mE}}$, 在 $T \rightarrow 0$ 时趋于 0, 也就是平均热涨落的长度。(在图上 $\beta \rightarrow 0$, ρ 的 $2T$ 到 $\pi \rightarrow 0$ 处, 因而与粒子口型图很)

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \text{Tr}(\mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}}) / \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\sum E_i e^{-\beta E_i}}{\sum e^{-\beta E_i}} = \frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} / (-\partial \ln Z(\beta)) = \frac{1}{kT}$$

8. 一个线性哈密顿子. (-1维)

同时有 $\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$, 有本征值 $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$, 本征函数为 $\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar}\right)^{1/4} \frac{H_n(\xi)}{(2^n n!)^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$, $\xi = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x$

$$Q_N(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega} \times \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega}} = \frac{1}{2} \operatorname{csch}\left(\frac{1}{2}\hbar\omega\right)$$

在坐标表象下有 $\langle x | e^{-\beta \hat{H}} | x' \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} \psi_n(x) \psi_n^*(x') = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}(\xi^2 + \xi'^2)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} \frac{H_n(\xi) H_n(\xi')}{2^n n!}$

$$\text{Hence } \langle x | e^{-\beta \hat{H}} | x' \rangle = \left(\frac{m\omega}{2\pi \hbar \sinh(\beta \hbar \omega)} \right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega}{4}} \left[(x+x')^2 \tanh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) + (x-x')^2 \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right]$$

由此 $\langle x | \rho | x \rangle = \left(\frac{m\omega \tanh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)}{\pi\hbar} \right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega x^2}{\hbar} \tanh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)}$. 这又是一个 Gauss 分布, 均值为 0.

$$\sigma_x^2 = \int x^2 \langle x | \rho | x \rangle dx = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \coth \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \right)^{1/2}$$

1° 在 $\beta \hbar \omega \ll 1$ (经典极限下) $\langle x | \rho | x \rangle \rightarrow \left(\frac{m \hbar^2}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m \omega^2 x^2}{2k_B T}}$ 为单峰热分布; $\sigma_x \rightarrow \frac{1}{\sqrt{m \beta \omega^2}}$ (对任意 T 均成立)

2° 在 $\beta\hbar\omega \gg 1$ (纯量子)

代入(28) = $\frac{1}{2} \hbar \omega \tanh(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega)$, 可写为: $\langle x | p | x \rangle = \left(\frac{m \omega}{2 \pi \langle E \rangle} \right)^{1/2} e^{-\frac{m \omega^2 x^2}{2 \langle E \rangle}}$, $\sigma_x = \left(\frac{\langle E \rangle}{m \omega^2} \right)^{1/2}$

由此可得 $\langle \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathcal{H} \rangle$, 由此有 $\langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathcal{H} \rangle$ (位力定理)

Tip: 在力学系统中 $\langle T \rangle$ 代表 $\text{Tr}(\rho T)$ 其中 ρ 为正则分布的态矢并归, 但若系为开系统 n , 则 $\text{Tr}(\rho T) = \langle \psi_n | T | \psi_n \rangle$, 取平均 (改为求和) 加归

§4. 不可分辨粒子所组成的系统.

对于全同粒子, 微观点由处于单粒子态的粒子个数列唯一确定。

由此, 对于一个序列 (n_1, n_2, \dots) 代表处于 $1\psi_i$ 的粒子有 n_i 个.

若粒子可分辨, 则这个系列有 $\frac{N!}{n_i!}$ 个; 若全同, 吉布斯修正后为 $\frac{1}{n_i!}$ 个, 但实际上应为 2 个。

用 ψ_S 与 ψ_A 来表示 N 粒子的对称与反对称波函数. 单粒子基为 $|n\rangle$

对 (n_1, n_2, \dots) $\psi_S = C_S \sum_{\alpha} P_{\alpha} |2: u_1; 2: u_1; \dots; n_1: u_1; n_2: u_2; \dots\rangle$, $\psi_A = C_A \sum_{\alpha} P_{\alpha} |2: u_1; 2: \dots\rangle$

ψ_A - 一般可写成 Slater 行列式形式, 根据行列式性质, 对 $\beta \in \alpha$.

若把权重因子 $W[f(n_i)]$ 定义为 $f(n_i)$ 排列对应的微观状态数; 则对 $\sum n_i = N$ 的全同粒子体系

则 $W_{FD}[f(n_i)] = \begin{cases} 1 & (\sum n_i = N) \\ 0 & (\sum n_i > N) \end{cases}$ $W_{BE} = 1 \quad (\forall f(n_i))$

Tip: 粒子遵循的统计法与其内 自由度相关. 以 h 为单位的自由度服从 BE 统计; 半子数服从 FD 统计

§5. 自由粒子系统的密度矩阵与配分函数

给定系统是 β 麦位正则系综的 β 成员. 由三维盒 V 内的 N 个不可分辨无相互作用自由粒子 构成

什升坐标表下的 ρ 的矩阵元 $\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | \rho | \vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_N \rangle$.

并且 记 $P_{\alpha} |1: u_1; 2: u_1; \dots\rangle = |\alpha_1: u_1; \alpha_2: u_1; \dots\rangle$, $\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots | \alpha_1: u_1; \alpha_2: u_1; \dots \rangle = u_1(\vec{r}_{\alpha_1}) u_1(\vec{r}_{\alpha_2}) \dots =: u_1(\alpha_1) u_2(\alpha_2) \dots$
 记为 $\langle \vec{r}, \dots | = \langle 1, 2, \dots |$, $\psi_E(\vec{r}, \dots) = \psi_E(1, 2, \dots)$ 为归一的正交归一基 E 的本征态.

首先, ψ_E 记为 $\psi_E(1, 2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\alpha} E_{\alpha} P_{\alpha} (u_{\alpha}(1) u_{\alpha}(2) \dots)$ (Fermion) $K^2 = k_1^2 + k_2^2 + \dots$
 $\left\{ \frac{1}{\sqrt{N! \pi^3 n_i!}} \sum_{\alpha} P_{\alpha} (u_{\alpha}(1) u_{\alpha}(2) \dots) \right.$ (Boson)

$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$, 则有 $\langle 1, 2, \dots, N | e^{-\beta H} | 1', 2', \dots, N' \rangle = \sum_{\{k_1, k_2, \dots\}} \psi_E^*(1', 2', \dots, N') \psi_E(1, 2, \dots, N) e^{-\beta E}$

例如对 Fermions 有 $= \frac{1}{N!} \times \sum_{\{k_1, k_2, \dots\}} \left[\sum_{\alpha} E_{\alpha} P_{\alpha} (u_{\alpha}(1) u_{\alpha}(2) \dots) \right] \left[\sum_{\alpha'} E_{\alpha'} P_{\alpha'} (u_{\alpha'}^*(1) u_{\alpha'}^*(2) \dots) \right] \times \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$

而 由于前面上对 $\{k_1, \dots\}$ 求和, 由于 k_1, k_2, \dots 不相干, 若改为 $\sum_{k_1, k_2, \dots}$ 求和, 那么再添一个 $\frac{1}{N!}$.

又有 后面有两个全排列, 实际上 仅相当于一个全排列再 $\times N!$. 由此有

式 $= \frac{1}{N!} \times \sum_{\{k_1, k_2, \dots\}} \sum_{\alpha} E_{\alpha} P_{\alpha} (u_{\alpha}(1) \dots) (u_{\alpha}^*(1) u_{\alpha}^*(2) \dots) \times \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$

对某一个 k_i 的求和在单粒子内已经升过, 因此最后为

$\langle 1, 2, \dots, N | e^{-\beta H} | 1', 2', \dots, N' \rangle = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3N/2} \sum_{\alpha} [E_{\alpha} \prod f(\alpha_i - i)]$, $f(i) = e^{-\frac{m}{2\beta\hbar^2} r_i^2}$

若引入 平均热波长, 即 德布罗意波长 $\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} = h \left(\frac{2\pi\beta}{m} \right)^{1/2}$. 则配分

$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | e^{-\beta H} | \vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_N \rangle = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_{\alpha} [E_{\alpha} \prod f(\vec{r}_{\alpha_i} - \vec{r}'_{\alpha_i})]$, $f(\vec{r}) = e^{-\pi r^2 / \lambda^2}$

接下来, 取 $\vec{r}'_i = \vec{r}_i$ 再进行 N 重的盒内积分得到 $Q_N(\beta)$.

可以事先观各 E 矩阵元并式, 对 $\alpha =$ 排列时, 所有项均为 1, 当有 1 项取值为 $f(\vec{r}_i - \vec{r}_j) f(\vec{r}_j - \vec{r}_i) = f_{ij} f_{ji} (f_{ij} - f_{ji})$

同样有三项取值为 $f_{ij} f_{jk} f_{ki}$. 则有取值为 $\sum_{\alpha} E_{\alpha} \prod f(\vec{r}_{\alpha_i} - \vec{r}_i) = 1 - \sum_{ij} f_{ij} f_{ji} + \sum_{ijk} f_{ij} f_{jk} f_{ki} - \dots$

当 $r_{ij} \gg \lambda$ 时 (即 粒子间距 \gg 热平均波长) 有 $f_{ij} \rightarrow 0$. 由此在 粒子平均间距 \gg 热平均波长 λ ($(\frac{N}{V})^{1/3} \gg \lambda$ or $\frac{nh^3}{2\pi m k_B T} \gg 1$)

可以略去除第一项外所有项. 即有 $Q_N(V, T) \rightarrow \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \times \frac{1}{N!}$

① 可以看见, 这说明在 稀薄相形下, 量子极限即为经典统计力学中普适 Gibbs 修正的结果

② 同时, 相空间体元由量子给出即为 $\omega_0 = h^{3N}$.

③ 最后也给出了经典判据，和不用经典方法处理的自旋无关并行的 ($n\lambda^3 \ll 1$ 中 $n\lambda^3$ 的自旋判判式)

亦即经典适用的条件为自旋自并性判判式的值必须 $\ll 1$

Extra: 量子全同粒子自空间关联

对于经典极限下，对同元 $\langle \vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots | e | \vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots \rangle = (\frac{1}{V})^N = (\langle \vec{r}_1 | e | \vec{r}_1 \rangle)^N$ ，无空间关联

但在量子情况下玻色子有正空间相干 (吸引)，费米子有负空间相干 (排斥)

例如双粒子， $\langle \vec{r}_1, \vec{r}_1 | e^{-\beta H} | \vec{r}_1, \vec{r}_1 \rangle = \frac{1}{2\lambda^6} [1 + \eta e^{-2\pi r_{12}^2 / \lambda^2}]$ ($r_{12} \sim \lambda$)

$\Omega_2(\beta) = \frac{1}{2\lambda^6} \int 1 + \eta e^{-2\pi r_{12}^2 / \lambda^2} d^3r_1 d^3r_2 = \frac{V^2}{2\lambda^6} [1 + \eta \frac{1}{V} \int_0^\infty e^{-2\pi r^2 / \lambda^2} 4\pi r^2 dr]$ ($\lambda \ll L$, 积分区域 $\rightarrow \infty$)

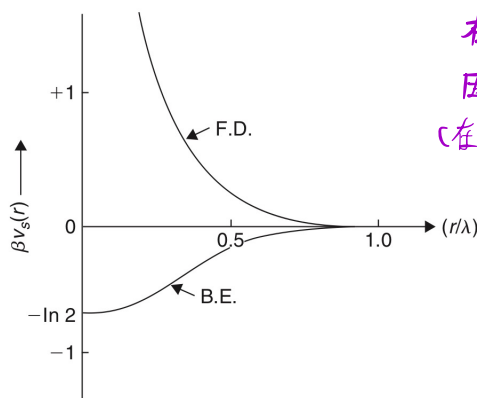
$\Rightarrow \Omega_2(\beta) = \frac{1}{2} (\frac{V}{\lambda^3})^2 [1 + \eta \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{V}]$ ，在宏观极限下，可略去 λ^3/V 项，由

$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_1 | e | \vec{r}_1, \vec{r}_1 \rangle \approx \frac{1}{V^2} [1 + \eta e^{-2\pi r_{12}^2 / \lambda^2}]$ ，对 Bosons, $\eta=1$ ，因此在 $r_{12} \sim \lambda$ 时， $\langle \vec{r}_1, \vec{r}_1 | e | \vec{r}_1, \vec{r}_1 \rangle > \frac{1}{V^2}$ 在 $r_{12}=0$ 时达极大。
对 Fermions, $\eta=-1$ ，因此在 $r_{12} \sim \lambda$ 时， $\langle \vec{r}_1, \vec{r}_1 | e | \vec{r}_1, \vec{r}_1 \rangle < \frac{1}{V^2}$ 在 $r_{12}=0$ 时达极小。

可解释成在相距为 r_{12} 处的一对 Bosons 的排斥子会及于其比大，-对 Fermions 排斥子比其小，经典无相互作用

Tip: 也可引入一个统计的粒子间作用 $V_S(r)$ s.t. $e^{-\beta V_S(r)} = 1 + \eta e^{-2\pi r^2 / \lambda^2}$ ，亦即 $V_S(r) = -kT \ln [1 + \eta e^{-2\pi r^2 / \lambda^2}]$

再按经典方式处理粒子，下面画出这个统计势的图线，这即为统计吸引力与统计排斥力由来



在 $r > \lambda$ 时， $V_S(r)$ 迅速 $\rightarrow 0$
因此在以下，统计势的影响可忽略
(在 $T \rightarrow 0$ 时，所有粒子会出 BEC 现象)

FIGURE 5.1 The statistical potential $v_s(r)$ between a pair of particles obeying Bose-Einstein statistics or Fermi-Dirac statistics.