



# 热力学与统计物理笔记

作者：温晨煜

组织：清华大学致理书院

版本：1.0

封面：Pierre-Auguste Renoir, *The Umbrellas*



# 目录

<b>第一章 热力学的基本概念与基本规律</b>	<b>1</b>
1.1 平衡态	1
1.2 物态方程	2
1.3 热力学第一定律	2
1.3.1 温度	2
1.3.2 内能	2
1.3.3 功	2
1.3.4 热容	3
1.4 热力学第二定律	3
<b>第二章 均匀系的平衡性质</b>	<b>5</b>
2.1 特性函数与 Maxwell 关系	5
2.2 节流过程	6
2.3 绝热去磁降温的热力学理论	6
2.4 热辐射的热力学理论	7
2.5 可逆循环过程方法	7
<b>第三章 相变的热力学理论</b>	<b>8</b>
3.1 热动平衡判据	8
3.2 粒子数可变系统	8
3.3 热动平衡条件	9
3.4 平衡的稳定条件	9
3.5 单元系的复相平衡	9
3.5.1 气液相变	9
3.5.2 正常-超导相变	10
3.6 相变的分类	11
3.7 Landau 二级相变理论	12
<b>第四章 多元系的复相平衡与化学平衡</b>	
<b>热力学第三定律</b>	<b>14</b>
4.1 多元均匀系	14
4.2 多元系的复相平衡	14
4.3 混合理想气体	15
4.4 热力学第三定律	16



<b>第五章 非平衡态热力学（线性理论）</b>	<b>18</b>
5.1 非平衡态热力学（线性理论）基本概念	18
5.2 热传导	19
5.3 温差电效应	20
<b>第六章 统计物理学的基本概念</b>	<b>22</b>
6.1 微观状态的描写	22
6.2 宏观量	22
<b>第七章 近独立子系统组成的系统</b>	<b>24</b>
7.1 分布与系统的微观态	24
7.2 定域子系 Maxwell-Boltzmann 分布	24
7.2.1 二能级系统	26
7.2.2 热辐射的 Planck 理论	26
7.2.3 固体热容的统计理论	27
7.2.4 负绝对温度	28
7.2.5 定域子系的经典极限条件	28
7.3 非定域子系 Bose-Einstein 分布与 Fermi-Dirac 分布	29
7.3.1 非简并条件 经典极限条件	30
7.3.1.1 Maxwell 速度分布	32
7.3.1.2 能量均分定理	32
7.3.2 弱简并理想气体 统计关联	32
7.3.3 理想 Bose 气体的 Bose-Einstein 凝聚	34
7.3.4 超冷稀薄原子气体的 Bose-Einstein 凝聚	36
7.3.5 光子气体	38
7.3.6 强简并 Fermi 气体	39
7.3.7 元激发理想气体	41
<b>第八章 统计系综理论</b>	<b>43</b>
8.1 经典统计系综	43
8.2 微正则系综	43
8.3 正则系综	44
8.4 非理想气体的状态方程	44
8.4.1 集团展开方法	44
8.4.2 约化分布函数方法	45
8.5 巨正则系综	46
8.5.1 巨正则系综推导 Bose-Einstein 分布和 Fermi-Dirac 分布	47

<b>第九章 相变和临界现象的统计理论</b>	<b>49</b>
9.1 Ising 模型	49
9.1.1 平均场近似	49
9.1.2 一维 Ising 模型的严格解	51
9.2 临界现象	51
9.3 涨落与关联的作用	52
9.3.1 平均场近似	53
9.4 重整化群理论	54
<b>第十章 非平衡态统计理论</b>	<b>56</b>
10.1 Boltzmann 积分微分方程	56
10.2 H 函数	57
10.3 非平衡态的熵	59
10.4 简并气体的 Boltzmann 方程	59
10.5 弛豫时间近似	61
10.5.1 Enskog 方法	61
10.5.2 弛豫时间近似	61
10.5.3 金属自由电子气体	62
<b>第十一章 涨落理论</b>	<b>64</b>
11.1 准热力学理论	64
11.2 涨落的空间关联	64
11.3 Brown 运动	66
11.3.1 Langevin 方程	66
11.3.2 扩散	67
11.3.3 无规行走	68
11.4 涨落的时间关联	68
11.5 涨落-耗散定理	69
11.6 电路中的热噪声	70
11.6.1 时间关联函数的谱分解	71
11.6.2 电路中热噪声谱密度	71

# 第一章 热力学的基本概念与基本规律

- 传统热力学：准静态过程
- 非平衡态热力学（线性理论）：热力学流与热力学力之间有线性关系
- 非平衡态热力学（非线性理论）

热力学系统：大量微观粒子组成的宏观物体

## 1.1 平衡态

术语

- 绝热壁、导热壁
- 刚性壁
- 热接触
- 孤立系
- 闭系、开系

- 平衡态：在没有外界影响下，物体的各部分性质长时间内不发生任何变化的状态
- 稳恒态：存在外界影响下，物体的各部分性质长时间内不发生任何变化的状态

- 动态平衡
- 在一定条件下，初始不处于平衡态的系统，经过弛豫时间，必将趋于平衡态
  - 孤立系
  - 维持不变的外界条件
    - 恒等温度：热库
    - 恒定压强
    - 开系：粒子库

平衡态的描写：宏观状态变量

- 几何变量
- 力学变量
- 电磁变量
- 化学变量
- 热力学变量：温度

对于均匀系，分为广延量和强度量

- 准静态过程：在过程中系统始终处于平衡态，外界变化的特征时间远大于弛豫时间
- 可逆过程：每一步都可以在相反方向进行而不引起外界其他变化的过程

## 1.2 物态方程

温度与独立状态变量  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  之间的关系

$$f(T; x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

对于  $p - V - T$  系统

- 膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

- 压强系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

- 等温压缩系数

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

满足

$$\alpha = \beta \kappa_T p$$

## 1.3 热力学第一定律

$$dU = dQ + dW$$

$Q$  为吸热,  $W$  为外界对系统做功

### 1.3.1 温度

- 热平衡: 热接触后状态不发生变化
- 热平衡定律  $\Rightarrow$  一切互为热平衡的物体的温度相等

### 1.3.2 内能

初末态不同绝热过程的功相等, 因此定义态函数内能

$$\Delta U = W_{ad}$$

### 1.3.3 功

外界对系统做功

- 准静态过程的功

- 流体体积变化

$$dW = -pdV$$

- 表面膜面积变化

$$dW = \sigma dA$$

- 细弹性丝长度变化

$$dW = FdL$$

- 电介质极化

$$dW = V \vec{\mathcal{E}} \cdot d\vec{\mathcal{D}} = V d\left(\frac{1}{2}\epsilon_0 \mathcal{E}^2\right) + V \vec{\mathcal{E}} \cdot d\vec{\mathcal{P}}$$

第一项为真空电场能量变化，第二项为极化功

- 磁介质磁化

$$dW = V \vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{\mathcal{B}} = V d\left(\frac{1}{2\mu_0} \mathcal{B}^2\right) + \mu_0 V \vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{\mathcal{M}}$$

- 非准静态过程的功

- 等容过程

$$W = 0$$

- 等压过程

$$W = -p_{ex}\Delta V$$

$p_{ex}$  为外界压强

### 1.3.4 热容

过程  $y$  中吸收的热量为  $Q_y$ ，定义热容

$$C_y = \frac{dQ_y}{dT}$$

## 1.4 热力学第二定律

- Clausius 表述

不可能有一种循环过程，其唯一结果是将热量从低温物体传递到高温物体

- Kelvin 表述

不可能有一种循环过程，其唯一结果是从单一热源吸收热量并将其全部转化为功

- Carnot 定理：工作于两个热库之间的热机，可逆热机效率  $\eta$  最大
- Clausius 不等式：从  $n$  个热库吸收热量  $Q_i$ ，温度  $T_i$ ，对任意循环过程

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

连续化，对于任意循环过程，

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- 熵：

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

积分路径为任一可逆过程

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

$T$  代表热源温度

- 熵增加原理：系统的熵在绝热过程中永不减少，在可逆绝热过程中不变，在不可逆绝热过程中增加
- 最大功原理：可逆过程输出的功最大



## 第二章 均匀系的平衡性质

### 热力学函数方法

#### 2.1 特性函数与 Maxwell 关系

对  $p - V - T$  系统的可逆过程,

- 内能  $U(S, V)$

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV \\T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V\end{aligned}$$

- 焓  $H(S, p) = U + pV$

$$\begin{aligned}dH &= TdS + Vdp \\T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p\end{aligned}$$

- 自由能  $F(T, V) = U - TS$

$$\begin{aligned}dF &= -SdT - pdV \\S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\end{aligned}$$

- Gibbs 函数  $G(T, p) = U - TS + pV$

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp \\S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

推论

- 

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

•

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

## 2.2 节流过程

绝热管多孔塞，两侧压强  $p_1$  和  $p_2$ ，气体流过多孔塞，发生绝热不可逆等焓过程

Joule-Thomson 系数

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]$$

- $\mu > 0$ ，致冷区
- $\mu < 0$ ，致温区
- $\mu = 0$ ，决定反转曲线

## 2.3 绝热去磁降温的热力学理论

均匀各向同性顺磁固体可逆过程

$$dU = TdS + \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M}$$

将磁场划到系统以外，忽略了体积变化， $U$  和  $S$  代表内能和熵的密度

磁场缓慢变化，耗散效应很小，绝热过程近似为可逆过程即等熵过程

Maxwell 关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T &= \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S &= - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = - \frac{\mu_0 T}{C_{\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \end{aligned}$$

高温弱磁场下，顺磁固体服从 Curie 定律

$$\mathcal{M} = \frac{C}{T} \mathcal{H}$$

晶场分裂能量  $\delta_1 \ll kT$  时，

$$\begin{aligned} C_{\mathcal{H}}(T, 0) &= \frac{b}{T^2} \\ C_{\mathcal{H}}(T, \mathcal{H}) &= \frac{b + \mu_0 C \mathcal{H}^2}{T^2} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S &= \frac{\mu_0 C}{T C_{\mathcal{H}}} \mathcal{H} \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T d\mathcal{H} = \frac{C_{\mathcal{H}}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H} \\ S &= S_0 - \frac{b + \mu_0 C \mathcal{H}^2}{T^2} \end{aligned}$$

等熵过程  $T$  与  $\mathcal{H}$  变化趋势相同，达到去磁降温效果

## 2.4 热辐射的热力学理论

热辐射：热平衡的电磁辐射，包含各种频率，每一种频率的振幅与相位都是随机的，在空间分布均匀各向同性

根据热力学第二定律的 Kelvin 表述可以证明，内能密度  $u$  只与温度  $T$  有关

根据电磁理论可以证明

$$p = \frac{1}{3}u$$

代入热力学基本关系解得

$$\begin{aligned} u &= aT^4 \\ U &= aT^4V \\ p &= \frac{1}{3}aT^4 \end{aligned}$$

## 2.5 可逆循环过程方法

设计可逆循环过程，计算热力学量的变化，非均匀系也可使用

以热辐射为例：设计微小 Carnot 循环过程，工作于  $T$  和  $T + dT$  之间

$$\begin{aligned} dQ_1 + dQ_2 &= dpdV \\ \frac{dQ_1}{T + dT} + \frac{dQ_2}{T} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{dQ_1}{T + dT} &= \frac{dQ_1 + dQ_2}{dT} = \frac{dpdV}{dT} \end{aligned}$$

代入物态方程

$$dQ_1 \approx (u(T) + p(T))dV = \frac{4}{3}u(T)dV$$

代入得到

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} \frac{u}{T} &= \frac{1}{3} \frac{du}{dT} \\ u &= aT^4 \end{aligned}$$

## 第三章 相变的热力学理论

### 3.1 热动平衡判据

- 熵判据

$$\begin{cases} \delta S = 0 \\ \delta^2 S < 0 \\ \delta U = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \end{cases}$$

- 自由能判据

$$\begin{cases} \delta F = 0 \\ \delta^2 F > 0 \\ \delta T = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \end{cases}$$

要求  $T$  均匀

- Gibbs 函数判据

$$\begin{cases} \delta G = 0 \\ \delta^2 G > 0 \\ \delta T = 0, \delta p = 0, \delta N = 0 \end{cases}$$

要求  $T, p$  均匀

- 内能判据

$$\begin{cases} \delta U = 0 \\ \delta^2 U > 0 \\ \delta S = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \end{cases}$$

### 3.2 粒子数可变系统

单元系的热力学基本微分方程

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

化学势

$$\mu = \frac{G}{N}$$

Gibbs-Duhem 关系

$$d\mu = -sdT + vdp$$

$u, s, v$  分别表示 1mol 物质的内能、熵、体积

定义巨势

$$\Psi = F - G = U - TS - \mu N$$

$$d\Psi = -SdT - pdV - Nd\mu$$

### 3.3 热动平衡条件

考虑单元系

- 热平衡条件：温度相等
- 力学平衡条件：压强相等
- 相变平衡条件：化学势相等
- 化学平衡条件

粒子数可变系统的化学势为 0

### 3.4 平衡的稳定条件

由热动平衡判据可以推出平衡稳定条件

$$\delta T \delta s - \delta p \delta v > 0$$

选取  $(T, v)$  为独立变量

$$\begin{cases} c_v > 0 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0 \end{cases}$$

### 3.5 单元系的复相平衡

两相  $\alpha, \beta$  的平衡条件统一为

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$$

从而确定了  $T - p$  相图上的相平衡曲线

相图

- 相平衡曲线
- 三相点
- 临界点：气液平衡曲线的终点

#### 3.5.1 气液相变

Van der Waals 方程

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$



在  $T < T_c$  时的等温线与实际的气液相变曲线不同

Maxwell 等面积法则：设液相终点  $P$ ，气相终点  $Q$ ，共同压强  $p^*$ ，

$$\mu_P = \mu_Q$$

$$f_P - f_Q = p^*(v_Q - v_P)$$

利用 Van der Waals 方程可得

$$f_P - f_Q = \int_{v_P}^{v_Q} p dv$$

$$\therefore \int_{v_P}^{v_Q} p dv = p^*(v_Q - v_P)$$

临界点

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0$$

解得

$$\begin{cases} v_c = 3b \\ p_c = \frac{a}{27b^2} \\ T_c = \frac{8a}{27Rb} \end{cases}$$

### 3.5.2 正常-超导相变

超导体性质

- 完全抗磁性
- 临界磁场

$$\mathcal{H}_c(T) = \mathcal{H}_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad T \leq T_c$$

用  $N$  和  $S$  分别标记正常态和超导态

$$dU = TdS - pdV + V\mathcal{H}d\mathcal{B}$$

忽略体积变化，取单位体积

$$dG = -SdT - \mathcal{B}d\mathcal{H}$$

$$G = U - TS - \mathcal{H}\mathcal{B}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = -\mathcal{B}$$

$$G(T, \mathcal{H}) - G(T, 0) = -\int_0^{\mathcal{H}} \mathcal{B}d\mathcal{H}$$

$$G_N(T, \mathcal{H}) - G_N(T, 0) = -\frac{1}{2}\mu_0\mathcal{H}^2$$

$$G_S(T, \mathcal{H}) - G_S(T, 0) = 0$$

$$G_S(T, \mathcal{H}) - G_N(T, \mathcal{H}) = G_S(T, 0) - G_N(T, 0) + \frac{1}{2}\mu_0\mathcal{H}^2$$

相变平衡条件

$$G_S(T, \mathcal{H}_c) = G_N(T, \mathcal{H}_c)$$

$$\therefore G_S(T, 0) - G_N(T, 0) = -\frac{1}{2}\mu_0\mathcal{H}_c^2$$

$$G_S(T, \mathcal{H}) - G_N(T, \mathcal{H}) = \frac{1}{2}\mu_0(\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}_c^2(T))$$

Clapeyron 方程

$$s_S - s_N = \mu_0\mathcal{H}_c \frac{d\mathcal{H}_c}{dT}$$

$$L_{SN} = T(s_S - s_N) = \mu_0T\mathcal{H}_c \frac{d\mathcal{H}_c}{dT} < 0$$

- $\mathcal{H}_c \neq 0$ ,  $L_{SN} \neq 0$ , 一级相变
- $\mathcal{H}_c = 0$ ,  $L_{SN} = 0$ ,  $T = T_c$ , 比热有跃变, 二级相变

## 3.6 相变的分类

$n$  级相变: 化学势在  $n-1$  阶导数连续而在  $n$  阶导数不连续或发散

- 一级相变: Clapeyron 方程相变潜热  $\lambda_{\alpha\beta}$  为 1 mol 物质从  $\alpha$  相变为  $\beta$  相时吸收的热量

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{T(v^\alpha - v^\beta)}$$

- 二级相变: 应用 L'Hopital 法则, 得到 Ehrenfest 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial s^\alpha}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s^\beta}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p} = \frac{\Delta c_p}{Tv\Delta\alpha}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial s^\alpha}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial s^\beta}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial p}\right)_T} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T}$$

二级相变的相变点称为临界点，二级相变宏观状态连续，但对称性破缺

### 3.7 Landau 二级相变理论

Landau 相变理论是平均场理论，包含了序参量、对称性破缺、普适性等重要概念。

以顺磁-铁磁相变为例，

- $T > T_c$ ，顺磁相，自旋磁矩热运动导致各向同性，总磁矩平均值为 0，称为无序相
- $T < T_c$ ，铁磁相，自旋磁矩自发排列，发生对称性自发破缺，总磁矩平均值不为 0，称为有序相

选取磁化强度  $\mathcal{M}$  为序参量，在  $T \sim T_c, \mathcal{H} = 0$  区域，系统的自由能泛函展开为

$$F(T, \mathcal{M}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(T) \mathcal{M}^n$$

$\mathcal{H} = 0$ ，有对称性  $F$  是  $\mathcal{M}$  的偶函数

$$F(T, \mathcal{M}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n}(T) \mathcal{M}^{2n}$$

$a_0(T) = F(T, 0)$  对应晶格部分的自由能，截断到四阶项，选取

$$\begin{cases} a_2(T) = a(T - T_c), & a > 0 \\ a_4(T) = a_4 > 0 \end{cases}$$

稳定解条件

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}} \right)_T = 0 \\ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{M}^2} \right)_T > 0 \end{cases}$$

解

$$\mathcal{M} = 0, \quad \pm \sqrt{-\frac{a_2(T)}{2a_4}}$$

稳定解

$$\mathcal{M} = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ \pm \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{2a_4}}, & T < T_c \end{cases}$$

熵

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} = \begin{cases} S_0(T), & T > T_c \\ S_0(T) - \frac{a^2}{2a_4}(T_c - T), & T < T_c \end{cases}$$

在  $T = T_c, \mathcal{H} \sim 0$  区域，考察 Gibbs 函数

$$G(T, \mathcal{H}, \mathcal{M}(T, \mathcal{H})) = F(T, \mathcal{M}) - \mu_0 \mathcal{M} \mathcal{H}$$

平衡条件

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\partial G}{\partial \mathcal{M}} \right)_{T, \mathcal{H}} &= 0 \\
 2a_2(T)\mathcal{M} + 4a_4\mathcal{M}^3 &= \mu_0\mathcal{H} \\
 \chi &= \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T \\
 \chi^0 = \chi|_{\mathcal{H} \rightarrow 0} &= \mu_0 \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \begin{cases} \frac{\mu_0^2}{2a(T-T_c)}, & T > T_c \\ \frac{\mu_0^2}{4a(T_c-T)}, & T < T_c \end{cases} \\
 C_{\mathcal{M}} &= -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{M}} \\
 C_{\mathcal{H}} - C_{\mathcal{M}} &= -\mu_0 T \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = -2aT\mathcal{M} \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}
 \end{aligned}$$

$C_{\mathcal{M}}$  只与晶格部分有关，取  $\mathcal{H} \rightarrow 0, T \rightarrow T_c$  极限，

$$C_{\mathcal{H}}^0 = \begin{cases} C_{\mathcal{M}}^0, & T \rightarrow T_c^+ \\ C_{\mathcal{M}}^0 + \frac{a^2 T_c}{2a_4}, & T \rightarrow T_c^- \end{cases}$$

有跃变

Landau 相变理论适用条件：Ginzburg 判据

$$\left( \frac{\xi}{\xi_0} \right)^{d-4} = \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{\frac{4-d}{2}} > \frac{A_d}{2\Delta c_v \xi_0^d}$$

$d$  为空间维数， $\xi$  为涨落关联的关联长度， $\xi_0$  为相干长度， $\Delta c_v$  为平均场理论求出的比热跃变， $A_d$  为与维数有关的常数

## 第四章 多元系的复相平衡与化学平衡

### 热力学第三定律

#### 4.1 多元均匀系

- 化学变量： $k$  个组元的物质的量  $\{N_i\}_{i=1}^k$
- 偏摩尔量：由于  $N_i$  是广延量，

$$U(T, p, N_1, \dots, N_k) = \sum_{i=1}^k N_i \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{T, p, \{N_{j \neq i}\}} = \sum_{i=1}^k N_i u_i$$

类似有

$$V = \sum_{i=1}^k N_i v_i, \quad S = \sum_{i=1}^k N_i s_i, \quad G = \sum_{i=1}^k N_i \mu_i$$

组元的  $i$  偏摩尔量不一定等于纯  $i$  组元的摩尔量，因为不同分子间有相互作用

- 热力学基本微分方程

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$$

定义巨势

$$\Phi = F - G$$

$$d\Psi = -SdT - Vdp - \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i$$

- Gibbs-Duhem 关系

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i = 0$$

#### 4.2 多元系的复相平衡

复相平衡条件：设有两个相  $\alpha$  和  $\beta$ ，且不存在化学反应

$$T^\alpha = T^\beta$$

$$p^\alpha = p^\beta$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad i = 1, 2, \dots, k$$

化学反应可以表示为

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0$$



其中  $\nu_i$  为化学计量数,  $A_i$  为第  $i$  组元, 化学平衡条件

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0$$

Gibbs 相律

$$f = k + 2 - \sigma$$

$f$  为热力学自由度, 即独立强度变量的个数,  $k$  为独立组元数, 2 来自强度量  $T$  和  $p$ ,  $\sigma$  为独立共存相数

## 4.3 混合理想气体

设有  $k$  个理想气体组元, 物态方程

$$pV = (N_1 + N_2 + \cdots + N_k)RT$$

Dalton 分压定律

$$p = \sum_{i=1}^k p_i$$

$$p_i = \frac{N_i RT}{V} = \frac{N_i}{N} p$$

利用对第  $i$  组元的半透壁, 一侧为混合理想气体, 另一侧为纯  $i$  组元理想气体, 平衡条件

$$p_i = p'_i$$

$$\mu_i = \mu'_i$$

得到混合理想气体的 Gibbs 函数

$$G = \sum_{i=1}^k N_i \mu_i = \sum_{i=1}^k N_i \mu'_i = \sum_{i=1}^k N_i RT (\varphi_i(T) + \ln(\frac{N_i}{N} p))$$

$$\varphi_i(T) = \frac{h_{i0} - T s_{i0}}{RT} + \frac{1}{RT} \int c_{p_i} dT - \frac{1}{R} \int c_{p_i} \frac{dT}{T}$$

熵

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \{N_i\}} = \sum_{i=1}^k N_i \left( \int \frac{c_{p_i}}{T} dT - R \ln(\frac{N_i}{N} p) + s_{i0} \right)$$

内能

$$U = G + TS - pV = \sum_{i=1}^k N_i \left( \int c_{v_i} dT + u_{i0} \right)$$

化学反应平衡时,

$$\sum_{i=1}^k \nu_i (\varphi_i(T) + \ln p_i) = 0$$

定压平衡常数

$$K_p(T) = e^{-\sum_{i=1}^k \nu_i \varphi_i(T)} = \prod_{i=1}^k (p_i)^{\nu_i}$$

比较  $\prod_{i=1}^k (p_i)^{\nu_i}$  与  $K_p(T)$ , 可以判断反应进行的方向

## 4.4 热力学第三定律

热力学第三定律是量子效应的宏观表现, 需要用量子统计理论解释, 有三种表述

- Nernst 定理: 系统的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零而趋于零

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

推导: 对等温等压过程,

定义化学亲和势

$$A = -\Delta G$$

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$$

定义反应热

$$Q = -\Delta H$$

$$Q = A - T \frac{\partial A}{\partial T}$$

可得

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} Q &= \lim_{T \rightarrow 0} A \\ \frac{\partial A}{\partial T} &= \frac{A - Q}{T} \\ \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial A}{\partial T} &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{A - Q}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial A}{\partial T} - \frac{\partial Q}{\partial T} \right) \\ \Delta S &= \frac{\partial A}{\partial T} \end{aligned}$$

Nernst 假设

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial A}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial Q}{\partial T}$$

从而

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial A}{\partial T} = 0$$

定理不适用于冻结的非平衡态

- 绝对熵：对于  $y$  不变过程，

$$S(T, y) = S(T_0, y) + \int_{T_0}^T \frac{C_y}{T} dT$$

$$(\Delta S)_T = S(0, y_2) - S(0, y_1) + \int_0^T \frac{C_{y_2} - C_{y_1}}{T} dT$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = S(0, y_2) - S(0, y_1) = 0$$

取

$$S(0, y) = 0$$

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

由  $C_y$  随  $T$  趋于 0，所有物质在绝对零度时的熵为零，即

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

- 不可达原理：不可能通过有限次的热力学过程将系统的温度降低到绝对零度

# 第五章 非平衡态热力学（线性理论）

## 5.1 非平衡态热力学（线性理论）基本概念

- 局域平衡近似

系统可以分成宏观小微观大的小块，每一小块内部的性质是均匀的，可以用平衡态方式描述，条件为

$$\tau_{\text{小块}} \ll \Delta t \ll \tau_{\text{系统}}$$

$\tau_{\text{小块}}$  为小块孤立后的弛豫时间， $\Delta t$  为非平衡过程进行的特征时间， $\tau_{\text{系统}}$  为系统切断外部作用后的弛豫时间

- 热力学第一定律

$$dU + d\left(\frac{1}{2}Mv^2\right) = dQ + dW$$

假设如下关系仍成立

$$TdS = dU + pdV - \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$$

- 热力学第二定律

$$\begin{cases} dS = d_e S + d_i S \\ d_e S = \frac{dQ}{T} \\ d_i S \geq 0 \end{cases}$$

熵密度

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial_e s}{\partial t} + \frac{\partial_i s}{\partial t}$$

熵产生率

$$\theta = \frac{\partial_i s}{\partial t}$$

熵平衡方程

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \theta$$

- 质量守恒定律

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_n = 0$$

- 输运过程：热力学流与热力学力有线性关系

Fourier 热传导定律

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T$$

Fick 扩散定律

$$\mathbf{J}_n = -D_n \nabla n$$

Ohm 定律

$$\mathbf{J}_e = -\sigma \nabla \phi$$

一般而言，热力学流与热力学力还可能存在交叉效应，

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j$$

在满足

$$\theta = \sum_i J_i X_i$$

的条件下，系数  $L_{ij}$  有 Onsager 关系

$$L_{ij} = L_{ji}$$

- 在恒定的外界条件下，非平衡定态是熵产生率最小的态，且对小的扰动是稳定的

## 5.2 热传导

考虑均匀非金属固体，体积变化可以忽略，不存在宏观流动，只考虑单纯热传导

$$dU = dQ$$

内能密度  $u$  满足

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u = 0$$

熵产生率

$$\theta = \frac{\partial s}{\partial t} - \frac{\partial_e s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_q + \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \nabla T = \frac{\kappa}{T^2} (\nabla T)^2 > 0$$



### 5.3 温差电效应

热效应和电效应会耦合，设金属各向同性，电子数密度  $n_e$ ，内能密度  $u$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J} &= -e\mathbf{J}_n \\
 \frac{\partial n_e}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_n = \frac{1}{e}\nabla \cdot \mathbf{J} \\
 \frac{\partial u}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + \mathbf{J} \cdot \vec{\mathcal{E}} \\
 TdS &= dU - \mu dN_e \\
 \frac{\partial s}{\partial t} &= \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial n_e}{\partial t} = \frac{1}{T} (-\nabla \cdot \mathbf{J}_q + \mathbf{J} \cdot \vec{\mathcal{E}}) - \frac{\mu}{eT} \nabla \cdot \mathbf{J} \\
 \frac{\partial s}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \theta \\
 \mathbf{J}_s &= \frac{1}{T} (\mathbf{J}_q - \mu \mathbf{J}_n) \\
 \theta &= \mathbf{J} \cdot \left( \frac{\vec{\mathcal{E}}}{T} + \nabla \frac{\mu}{eT} \right) + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T}
 \end{aligned}$$

选择热力学力分别为

$$\begin{cases} \mathbf{X}_1 = \vec{\mathcal{E}} + \frac{1}{e} \nabla \frac{\mu}{T} \\ \mathbf{X}_2 = -\nabla T \end{cases}$$

对应的热力学流为  $\mathbf{J}$  和  $\mathbf{J}_s$

$$T\theta = \mathbf{J} \cdot \mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_s \cdot \mathbf{X}_2$$

分别考虑纯电效应和纯热效应

$$\begin{cases} L_{11} = \sigma \\ L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} = \frac{\sigma\kappa}{T} \end{cases}$$

实际观测中，定义唯象参数

$$\eta = -\frac{L_{12}}{L_{11}}, \quad \frac{\pi}{T} = \frac{L_{21}}{L_{11}}$$

- 温差电动势：温差电偶，由两种不同金属  $a$  和  $b$  构成回路，温差电动势  $E$ ，

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \eta_{ab} = \eta_a - \eta_b$$

- Peltier 效应：两种不同金属  $a$  和  $b$  构成回路，系统温度均匀恒定，电流  $I$  通过时，在接点处单位时间吸收热量

$$Q_P = \pi_{ab}I = (\pi_a - \pi_b)I$$

有 Thomson 第二关系

$$\pi = T \frac{\partial E}{\partial T}$$

- Thomson 效应：若导体中存在温度梯度，电流通过时，导体在 Joule 热效应之外单位时间单位体积放热

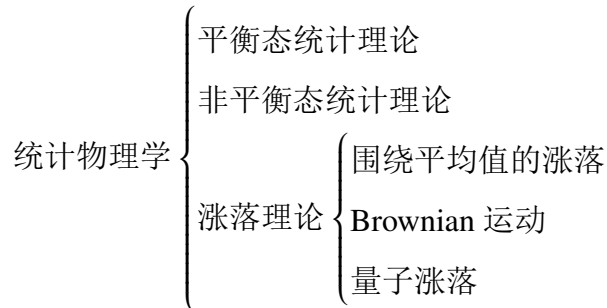
$$q_T = -\tau \mathbf{J} \cdot \nabla T$$

$$\tau = -\left(\frac{\partial \pi}{\partial T} - \frac{\pi}{T}\right)$$

Thomson 第一关系

$$\tau_{ab} = \frac{\partial E}{\partial T} - \frac{\partial \pi_{ab}}{\partial T}$$

## 第六章 统计物理学的基本概念



统计物理从系统的微观性质出发，研究和计算宏观性质

### 6.1 微观状态的描写

- 微观状态的经典描写：正则形式

- 子系：组成宏观物体的基本单元

- 子相空间，子相体元：对有  $r$  个自由度的子系，

$$d\omega = dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r$$

- 相空间，相体元：对有  $N$  个子系的系统，总自由度  $s = Nr$

$$d\Omega = dq_1 \cdots dq_s dp_1 \cdots dp_s$$

- 微观状态的量子描写：

- 全同性原理：全同粒子的交换不引起新的量子态

- Boson：波函数是对称的，自旋为整数，遵从 Bose-Einstein 统计

- Fermion：波函数是反对称的，自旋为半整数，遵从 Fermi-Dirac 统计

- Pauli 不相容原理：每一个单粒子量子态最多只能被一个费米子占据

- 定域子系：各个粒子的波函数不会重叠，可以通过位置分辨粒子，遵从 Boltzmann 统计

### 6.2 宏观量

- 宏观量是相应微观量的统计平均值，对于没有直接对应微观量的宏观量，可以通过与热力学的对比来确定

- 统计规律：在一定的宏观条件下，某一时刻系统以一定的概率处于某一微观运动状态

- 宏观状态由少数几个变量确定，而微观粒子数巨大，因此允许出现许多种微观状态

- 系统与外部环境之间存在随机的相互作用

统计规律联系了微观与宏观，解释了热力学过程的不可逆性

- **平衡态统计理论的基本假设：等概率原理**

对于处于平衡态下的孤立系，对于给定的宏观条件（能量，体积，总粒子数），系统各个可能的微观状态出现的概率相等

## 第七章 近独立子系组成的系统

### 7.1 分布与系统的微观态

• 近独立子系：组成系统的粒子之间相互作用很弱，因此系统总能量为各个粒子能量之和  
粒子能级  $\{\varepsilon_\lambda\}$ ，简并度  $\{g_\lambda\}$ ，各个能级上的粒子数  $\{a_\lambda\}$  称为粒子按能级的微观分布。考虑处于平衡态的孤立系统，允许出现的微观分布需要满足

$$\sum_{\lambda} a_{\lambda} = N$$
$$\sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} a_{\lambda} = E$$

根据等概率原理，微观分布出现的概率与该分布对应的微观态数成正比。设  $W(\{a_\lambda\})$  为微观分布  $\{a_\lambda\}$  对应的微观态数，即热力学概率，则

$$P(\{a_\lambda\}) = \frac{W(\{a_\lambda\})}{\sum_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\})}$$

平均分布

$$\bar{a}_\lambda = \sum_{\{a_\lambda\}} a_\lambda P(\{a_\lambda\})$$

最概然分布  $\{\bar{a}_\lambda\}$  是出现概率最大的分布，当组成系统的粒子数  $N$  很大时，最概然分布等于平均分布。最概然分布满足

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

$$\delta^2 \ln W(\{a_\lambda\}) > 0$$

$$\delta N = 0$$

$$\delta E = 0$$

### 7.2 定域子系 Maxwell-Boltzmann 分布

定域子系粒子可分辨，

$$W_{MB}(\{a_\lambda\}) = \frac{N!}{\prod_{\lambda} a_{\lambda}!} \prod_{\lambda} g_{\lambda}^{a_{\lambda}}$$

利用 Lagrange 乘子法，

$$\delta \ln W_{MB} - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$$

$$\bar{a}_\lambda = g_\lambda e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda}$$



子系配分函数

$$Z = \sum_{\lambda} g_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}}$$

$$\alpha = \ln \frac{Z}{N}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

内能

$$U = \bar{E} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

广义外界作用力

$$Y_l = \frac{\partial E}{\partial y_l}$$

对于近独立子系

$$Y_l = \sum_{\lambda} \frac{\partial \varepsilon_{\lambda}}{\partial y_l} \tilde{a}_{\lambda}$$

$$\bar{Y}_l = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y_l}$$

吸收热量

$$dQ = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} d\bar{a}_{\lambda}$$

熵

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

Boltzmann 关系

$$S = k \ln W(\{\bar{a}_{\lambda}\}) = k \ln W_{max}$$

$$S = k \ln \Omega$$

$\Omega$  为系统量子态总数,

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

$\ln W_{max} \sim N$ , 在  $N$  很大时两式等价

### 7.2.1 二能级系统

$N$  个近独立定域子系组成系统, 处于平衡态,  $\varepsilon_1 = -\varepsilon, \varepsilon_2 = \varepsilon, g_1 = g_2 = 1$ , 如稀磁系统, 若磁性原子总自旋  $\frac{1}{2}\hbar$ ,  $\varepsilon = \mu\mathcal{B}$ , 子系配分函数

$$\begin{aligned} Z &= e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} = 2 \cosh(\beta\varepsilon) \\ U &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon) \\ C &= \frac{\partial U}{\partial T} = Nk(2\beta\varepsilon)^2 \frac{1}{(e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon})^2} \end{aligned}$$

### 7.2.2 热辐射的 Planck 理论

采取波的观点, 将电磁场分解为简正模, 每一个简正模相当于一个谐振子, 视为近独立子系

辐射场与空窖形状无关, 设空窖为边长  $L$  的立方体, 并选取周期性边界条件, 得到  $\mathbf{k}$  的取值

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3), \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

频谱  $g(\nu)$  表示单位频率内的简正模数目,  $(0, \nu)$  内的简正模数目

$$\begin{aligned} G(\nu) &= 2 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{L}{c}\nu\right)^3 = \frac{8\pi V}{3c^3}\nu^3 \\ g(\nu) &= \frac{dG(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 \end{aligned}$$

$G(\nu)$  中因子 2 表示每个  $\mathbf{k}$  对应两个正交的偏振方向

单位频率内能密度

$$u(\nu, T) = \bar{\varepsilon} \frac{g(\nu)}{V}$$

- Rayleigh-Jeans 公式: 利用经典能均分定理,  $\bar{\varepsilon} = kT$

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2$$

高频时偏离实验结果, 且导致内能密度发散

- Wien 公式: 认为谐振子是经典粒子, 服从 Maxwell-Boltzmann 分布

$$\bar{\varepsilon} = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi^2 h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

- Planck 公式: 利用量子化假设,  $\varepsilon_n = nh\nu, n \in \mathbb{N}$ , 认为谐振子服从 Maxwell-Boltzmann 分

布

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n h \nu} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

内能密度

$$u = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu = aT^4, \quad a = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3}$$

### 7.2.3 固体热容的统计理论

考虑理想固体模型，各个原子在平衡位置附近做简谐振动，总原子数为  $N$ ，视为近独立子系，系统总自由度为  $3N - 6 \approx 3N$

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i + E_0$$

$E_0 = E_0(V)$  是固体原子处于平衡位置时的总能量，即结合能

- 经典统计理论：根据能均分定理，

$$\bar{E} = 3NkT + E_0$$

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3Nk$$

即 Dulong-Petit 定律

- Einstein 模型：假设所有原子振动频率  $\nu$  相同

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, \quad n \in \mathbb{N}$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}h\nu$$

$$E = 3N\bar{\varepsilon} = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{3}{2}N h\nu$$

结合能

$$E_0 = \frac{3}{2}N h\nu$$

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2}$$

Debye 理论：将固体视为连续弹性介质，横波波速  $c_t$ ，纵波波速  $c_l$ ，单位频率简正模数目

$$g(\nu) = \frac{4\pi V}{3} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \nu^2$$

总自由度数  $3N$ ，存在最高频率  $\nu_D$

$$\begin{aligned} 3N &= \int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu \\ \nu_D &= \sqrt[3]{\frac{27N}{4\pi V \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)}} \\ \bar{\varepsilon}(\nu) &= \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}h\nu \\ \bar{E} &= \int_0^{\nu_D} \bar{\varepsilon}(\nu) g(\nu) d\nu = 9N \frac{(kT)^4}{h^3 \nu_D^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} + E_0(V) = 3NkTD(x) + E_0(V) \\ C_V &= \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 9NkD(x) = 3Nk \left( 4D(x) - \frac{3x}{e^x - 1} \right) \\ x &= \frac{h\nu_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T} \end{aligned}$$

Debye 温度

$$\theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$$

Debye 函数

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}$$

低温下长波模起主要贡献，因此晶格的不连续结构可以忽略，当作连续弹性介质

## 7.2.4 负绝对温度

条件

1. 系统的能量有上限
2. 系统内部达到平衡的弛豫时间  $\tau_s$  远小于系统与环境之间达到平衡的弛豫时间  $\tau_E$

如 LiF 晶体的核自旋系统

## 7.2.5 定域子系的经典极限条件

$$\frac{\Delta \varepsilon_n}{kT} \ll 1, \quad \forall n$$

在经典极限下，

子系的一个量子态  $\Leftrightarrow$  大小  $h^r$  的相空间体积

对量子态的求和可以改为对相空间的积分

## 7.3 非定域子系 Bose-Einstein 分布与 Fermi-Dirac 分布

非定域 Fermion

$$W_{FD}(\{a_\lambda\}) = \prod_{\lambda} \frac{g_\lambda!}{a_\lambda!(g_\lambda - a_\lambda)!}$$

$$\delta \ln W - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$$

服从 Fermi-Dirac 分布

$$\tilde{a}_\lambda = \frac{g_\lambda}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\lambda} + 1}$$

非定域 Boson

$$W_{BE}(\{a_\lambda\}) = \prod_{\lambda} \frac{(g_\lambda + a_\lambda - 1)!}{a_\lambda!(g_\lambda - 1)!}$$

$$\delta \ln W - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$$

服从 Bose-Einstein 分布

$$\tilde{a}_\lambda = \frac{g_\lambda}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\lambda} - 1}$$

Lagrange 乘子

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

近独立的非定域子系称为理想气体

平均分布

$$\bar{a}_\lambda = \frac{g_\lambda}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\lambda} \pm 1}$$

巨配分函数

$$\Xi = \prod_{\lambda} (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda})^{\pm g_\lambda}$$

$$\bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}$$

$$\bar{Y}_l = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_l}$$

$$S = k(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi)$$

以上各式中上号为 Fermi-Dirac 分布，下号为 Bose-Einstein 分布

### 7.3.1 非简并条件 经典极限条件

非简并条件

$$e^\alpha \gg 1$$

满足非经典条件时，Bose-Einstein 分布与 Fermi-Dirac 分布均退化为 Maxwell-Boltzmann 分布

$$W_{BE} = W_{FD} = \frac{1}{N!} W_{MB}$$

$$\ln \Xi \approx e^{-\alpha} Z$$

$$\bar{N} = e^{-\alpha} Z$$

$$\bar{E} = -\bar{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\bar{Y}_l = -\frac{\bar{N}}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y_l}$$

但熵与 Maxwell-Boltzmann 分布不同

$$S = k \ln W_{MB} - k \ln \bar{N}!$$

非简并理想气体分子能量分为平动、转动、振动、束缚电子能量四部分

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^r + \varepsilon^v + \varepsilon^e$$

$$Z = Z^t Z^r Z^v Z^e$$

- 质心平动： $\Delta \varepsilon^t \ll kT$ ，满足经典极限

$$Z^t = \frac{1}{h^3} \iiint_V dx dy dz \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp_x dp_y dp_z = V \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

- 束缚电子：基态能量  $\varepsilon_0^e$  与激发态能量差远大于  $kT$ ，只考虑基态

$$Z^e = g_0^e e^{-\beta \varepsilon_0^e}$$

- 双原子分子：除质心平动和束缚电子外，

- 转动

$$\varepsilon_\lambda^r = \frac{\hbar^2}{2I} \lambda(\lambda+1), \quad \lambda \in \mathbb{N}$$

$$g_\lambda^r = 2\lambda + 1$$

对异核双原子分子

$$Z^r = \sum_{\lambda=0}^{\infty} (2\lambda + 1) e^{-\frac{\hbar^2}{2IkT} \lambda(\lambda+1)}$$

对同核双原子分子，需要考虑波函数对称性，配分函数只取  $\lambda$  为偶数项或奇数项

- 高温极限：满足经典极限

$$\begin{aligned}\varepsilon^r &= \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) \\ Z^r &= \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon^r} dp_\theta dp_\phi = \frac{2I}{h^2 \beta} \\ \bar{\varepsilon}^r &= kT \\ C_V^r &= Nk\end{aligned}$$

- 低温极限

$$\begin{aligned}Z^r &\approx 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}} \\ \bar{\varepsilon}^r &\approx 3 \frac{\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}} \\ C_V^r &\approx 3Nk \left( \frac{\hbar^2}{IkT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}}\end{aligned}$$

- 振动

$$\begin{aligned}\varepsilon_n^v &= \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad n \in \mathbb{N} \\ g_n^v &= 1 \\ Z^v &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n^v} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \\ \bar{\varepsilon}^v &= \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} h\nu \\ C_V^v &= Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2}\end{aligned}$$

- 特点

- 质心平动均满足经典极限，大多数分子的转动满足经典极限，振动不满足经典极限，束缚电子一般只需要考虑基态
- 非简并理想气体物态方程

$$p = nkT$$

- 非简并理想气体内能只与温度有关

经典极限条件

$$\begin{aligned}e^\alpha &\gg 1 \\ \frac{\Delta \varepsilon_n}{kT} &\ll 1, \quad \forall n\end{aligned}$$

### 7.3.1.1 Maxwell 速度分布

满足非简并条件的理想气体，分子质心运动速度分布，即单位体积内速度在  $dv_x dv_y dv_z$  内的分子数目

$$dn = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

坐标变换为球坐标  $(v, \theta, \phi)$  并对角度积分，得到速率分布

$$dn = f(v) dv = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

方均根速率

$$v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

### 7.3.1.2 能量均分定理

满足经典极限条件时，系统微观能量表达式中每一个平方项的平均值为  $\frac{1}{2}kT$ ，如

- 非简并理想气体分子质心平动动能
- 非简并理想气体分子转动动能
- 理想固体模型中原子的振动

### 7.3.2 弱简并理想气体 统计关联

弱简并理想气体满足  $e^\alpha > 1$ ,

- Bose 气体：设自旋为 0，平动能量满足  $\Delta\varepsilon \ll kT$

态密度

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{h^3} \iiint_V dx dy dz \iiint_{d\varepsilon} dp_x dp_y dp_z = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

$$\ln \Xi = -\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha+x} - 1} dx$$

设

$$z = e^{-\alpha}$$



定义

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx$$

其中

$$\begin{cases} 0 \leq z < 1, & \nu > 0 \\ z = 1, & \nu > 1 \end{cases}$$

当  $z^{-1}e^x > 1$  时, 级数展开

$$g_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^\nu}$$

$$\ln \Xi = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$$

热波长

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

由总粒子数条件确定  $z$

$$N = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \iff y = n\lambda_T^3 = g_{\frac{5}{2}}(z)$$

反解出  $z$  关于  $y$  的表达式

$$p = \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$$

- Fermi 气体: 设自旋为  $\frac{1}{2}$ , 平动能量满足  $\Delta\varepsilon \ll kT$

$$\ln \Xi = 2 \times \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) d\varepsilon = 2 \times \frac{2\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha+x} + 1} dx$$

因子 2 来源于两种自旋的简并, 定义

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx$$

其中

$$\begin{aligned}
 z &\geq 0, \quad \nu > 0 \\
 f_\nu(z) &= \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z^l}{l^\nu} \\
 \ln \Xi &= \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(z) \\
 N &= \frac{2}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}(z) \iff y = \frac{1}{2} n \lambda_T^3 = f_{\frac{3}{2}}(z) \\
 p &= \frac{2kT}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(z) \\
 \bar{E} &= \frac{3}{2} kT \frac{2V}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(z)
 \end{aligned}$$

统计关联: Fermi 气体存在等效排斥作用, Bose 气体存在等效吸引作用, 内能与温度和密度均有关

### 7.3.3 理想 Bose 气体的 Bose-Einstein 凝聚

强简并区  $e^\alpha$  接近 1 但仍大于 1

弱简并区公式

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} g_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T_c)^{\frac{3}{2}} g_{\frac{3}{2}}(1) \\
 T_c &= \frac{h^2}{2\pi m k} \left( \frac{n}{g_{\frac{3}{2}}(1)} \right)^{\frac{2}{3}}
 \end{aligned}$$

由于  $z$  取值有上限, 当  $T < T_c$  时上述公式不适用, 在弱简并区态密度忽略了基态, 需要在态密度中补回基态贡献, 设  $g_0 = 1$ ,

$$\ln \Xi = -\ln(1 - e^{-\alpha}) - \int_{\varepsilon_1}^{+\infty} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) D(\varepsilon) d\varepsilon = -\ln(1 - z) + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$$

$$N = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \bar{N}_0 + \bar{N}_{exc}$$

$$\bar{N}_0 = \frac{z}{1 - z}$$

$$\bar{N}_{exc} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} g_{\frac{3}{2}}(z)$$

当  $T > T_c$  时,  $\bar{N}_{exc} \sim N$ ; 当  $T \leq T_c$  时,

$$N = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T_c)^{\frac{3}{2}} g_{\frac{3}{2}}(1)$$

$$\bar{N}_{exc} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} g_{\frac{3}{2}}(1)$$

$$\bar{N}_0 = N - \bar{N}_{exc} = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

改写成等温压缩形式

$$N = \frac{V_c}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} g_{\frac{3}{2}}(1)$$

比容  $v = \frac{V}{N}$

$$v_c = \frac{V_c}{N} = \frac{\lambda_T^3}{g_{\frac{3}{2}}(1)}$$

综上,  $T$  与  $v$  的变化范围可以分为两个区域

$$\begin{cases} \text{两相共存区: } \frac{\lambda_T^3}{v} \geq g_{\frac{3}{2}}(1), & T \leq T_c \text{ 或 } v \leq v_c, & z = 1 \\ \text{气相区: } \frac{\lambda_T^3}{v} < g_{\frac{3}{2}}(1), & T > T_c \text{ 或 } v > v_c, & z \text{ 由 } g_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{\lambda_T^3}{v} \text{ 确定} \end{cases}$$

$$p = \begin{cases} \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(1), & v \leq v_c \\ \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z), & v > v_c \end{cases}$$

$p-v$  图水平段

$$p_0(T) = \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(1), \quad v \leq v_c$$

相变曲线

$$p_0 v_c^{\frac{5}{3}} = \frac{h^2}{2\pi m} \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{(g_{\frac{3}{2}}(1))^{\frac{5}{3}}}$$

气相比容为 0, 两相比容之差

$$\Delta v = v_c$$

$$\frac{dp_0(T)}{dT} = \frac{1}{T \Delta v} \left[ \frac{5}{2} kT \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} \right]$$

相变潜热

$$L = \frac{5}{2} kT \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)}$$

内能

$$\bar{E} = \begin{cases} \frac{3}{2} N k T \frac{v}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(1), & T \leq T_c \\ \frac{3}{2} N k T \frac{v}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z), & T > T_c \end{cases}$$

熵

$$S = Nk \left( \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) - \frac{\ln(1-z)}{N} - \ln z \right)$$

第二项可忽略

$$S = \begin{cases} Nk \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(1), & T \leq T_c \\ Nk \left( \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) - \ln z \right), & T > T_c \end{cases}$$

$$\frac{dg_{\frac{5}{2}}(z)}{dz} = \frac{1}{z} g_{\frac{3}{2}}(z)$$

$$\left( \frac{\partial z}{\partial v} \right)_T = \frac{\left( \frac{\partial g_{\frac{3}{2}}(z)}{\partial v} \right)_T}{\frac{dg_{\frac{3}{2}}(z)}{dz}} = \frac{-\frac{\lambda_T^3}{v^2}}{\frac{1}{z} g_{\frac{1}{2}}(z)} = -\frac{\lambda_T^3 z}{v^2 g_{\frac{1}{2}}(z)}$$

对  $v > v_c$  区域

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{kT}{\lambda_T^3} \frac{dg_{\frac{5}{2}}(z)}{dz} \left( \frac{\partial z}{\partial v} \right)_T = -\frac{kT}{v^2} \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g_{\frac{1}{2}}(z)}$$

压缩率

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{kT} \frac{g_{\frac{1}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)}$$

$v \rightarrow v_c^+$  时,  $\kappa_T \rightarrow +\infty$

对  $T > T_c$  区域

$$\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_v = \frac{\left( \frac{\partial g_{\frac{3}{2}}(z)}{\partial T} \right)_v}{\frac{dg_{\frac{3}{2}}(z)}{dz}} = \frac{-\frac{3}{2} \frac{1}{T} \frac{\lambda_T^3}{v}}{\frac{1}{z} g_{\frac{1}{2}}(z)} = -\frac{3z}{2T} \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g_{\frac{1}{2}}(z)}$$

热容

$$C_V = Nk \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3}{2} NkT \frac{v}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \right) \right] = \frac{15}{4} Nk \frac{v}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) + \frac{3}{2} NkT \frac{v}{\lambda_T^3} \frac{dg_{\frac{5}{2}}(z)}{dz} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_v$$

$$C_V = \begin{cases} \frac{15}{4} Nk \frac{v}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(1), & T \leq T_c \\ \frac{15}{4} Nk \frac{v}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) - \frac{9}{4} \frac{g_{\frac{3}{2}}^2(z)}{g_{\frac{1}{2}}(z)}, & T > T_c \end{cases}$$

### 7.3.4 超冷稀薄原子气体的 Bose-Einstein 凝聚

假设

- 气体原子是无内部结构的 Boson
- 总原子数  $N \gg 1$
- 磁阱势能

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} m (\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2)$$

- 忽略原子间相互作用

- 气体处于平衡态

能量

$$\varepsilon_{l_1, l_2, l_3} = \left(l_1 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_1 + \left(l_2 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_2 + \left(l_3 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_3, \quad l_1, l_2, l_3 \in \mathbb{N}$$

基态

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \hbar (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$$

基态波函数

$$\psi_0(x, y, z) = \prod_{i=1}^3 \sqrt{\frac{m\omega_i}{\pi\hbar}} e^{-\frac{m\omega_i}{2\hbar} x_i^2} = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{4}} (a_1 a_2 a_3)^{\frac{1}{2}}} e^{-\sum_{i=1}^3 \frac{x_i^2}{2a_i^2}}$$

$$a_i = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_i}}$$

能量近似连续, 0 到  $\varepsilon$  量子态数

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{\hbar^3 \omega_1 \omega_2 \omega_3} \int_0^\varepsilon d\varepsilon_1 \int_0^{\varepsilon-\varepsilon_1} d\varepsilon_2 \int_0^{\varepsilon-\varepsilon_1-\varepsilon_2} d\varepsilon_3 = \frac{\varepsilon^3}{6\hbar^3 \omega_1 \omega_2 \omega_3}$$

态密度

$$D(\varepsilon) = \frac{dG(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{\varepsilon^2}{2\hbar^3 \omega_1 \omega_2 \omega_3}$$

$$N - \bar{N}_0 = \bar{N}_{exc} = \int_0^{+\infty} \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$$

由于  $N \gg 1$ ,  $\mu = 0$ ,

$$\bar{N}_{exc, max} = N = \frac{k^3 T^3}{\hbar^3 \omega_1 \omega_2 \omega_3} \zeta(3)$$

$$\bar{N}_{exc} = N \left( \frac{T}{T_c} \right)^3$$

$$\bar{N}_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^3 \right]$$

- $0 < T \leq T_c$ : 气体处于两相共存区,  $\mu = 0$ , 凝聚部分能量和熵为 0

内能

$$\bar{E} = 3NkT \frac{\zeta(4)}{\zeta(3)} \left( \frac{T}{T_c} \right)^3$$

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 12Nk \frac{\zeta(4)}{\zeta(3)} \left( \frac{T}{T_c} \right)^3$$

$$S = 4Nk \frac{\zeta(4)}{\zeta(3)} \left( \frac{T}{T_c} \right)^3$$

- 正常相  $T > T_c$ : 考虑高温经典极限的一级修正

$$N = \int_0^{+\infty} \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon \approx \int_0^{+\infty} D(\varepsilon) [e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + e^{-2\beta(\varepsilon-\mu)}] d\varepsilon = \frac{k^3 T^3}{\hbar^3 \omega_1 \omega_2 \omega_3} \left[ e^{\frac{\mu}{kT}} + \frac{1}{8} e^{\frac{2\mu}{kT}} \right]$$

$$e^{\frac{\mu}{kT}} \approx \zeta(3) \frac{T_c^3}{T^3} - \frac{1}{8} \zeta^2(3) \frac{T_c^6}{T^6}$$

$$\bar{E} = \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon \approx \int_0^{+\infty} \varepsilon D(\varepsilon) [e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + e^{-2\beta(\varepsilon-\mu)}] d\varepsilon = 3NkT \left[ 1 - \frac{\zeta(3)}{16} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 \right]$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk \left[ 1 + \frac{\zeta(3)}{8} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 \right]$$

- 热容跃变

$$d\bar{E} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_\mu dT + \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu} \right)_T d\mu$$

第一项系数连续, 第二项跃变

$$\Delta \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{T_c^+} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu = - \frac{\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu}{\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T} = -3 \frac{\zeta(3)}{\zeta(2)} k$$

$$\left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_\mu = \frac{1}{2\hbar^3 \omega_1 \omega_2 \omega_3} \int_0^{+\infty} \varepsilon^3 \left[ \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \right] d\varepsilon = - \frac{1}{2\hbar^3 \omega_1 \omega_2 \omega_3} \int_0^{+\infty} \varepsilon^3 \left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \right] d\varepsilon = 3N$$

$$\Delta C = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu} \right)_T \Delta \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) = -9Nk \frac{\zeta(3)}{\zeta(2)}$$

### 7.3.5 光子气体

光子数不守恒,  $\mu = 0$ , 态密度  $g(\nu)$ ,

$$g(\nu) d\nu = 2 \int_{d\nu} \frac{d\omega}{h^3} = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

因子 2 来源于两种偏振态, 单位频率内能密度

$$u(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$\ln \Xi = - \int_0^\infty g(\nu) \ln(1 - e^{-\beta h\nu}) d\nu = \frac{8\pi^5 V}{45} \left( \frac{kT}{hc} \right)^3$$

$$\bar{E} = aVT^4$$

$$p = \frac{1}{3} aT^4$$

$$S = \frac{4}{3} aVT^3$$

$$a = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3}$$

平均光子数

$$\bar{N} = \int_0^{+\infty} \frac{g(\nu)}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu = 16\pi\zeta(3)V \left( \frac{kT}{hc} \right)^3$$

### 7.3.6 强简并 Fermi 气体

设粒子为质点，自旋  $\frac{1}{2}\hbar$ ，不存在外磁场，能级上粒子平均数量

$$f(\varepsilon_\lambda) = \frac{\bar{a}_\lambda}{g_\lambda} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{kT}} - 1}$$

对于宏观系统，能级间距远小于  $kT$ ，能级可视为连续

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

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

- $T = 0K$  时，

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu_0 \\ 0, & \varepsilon > \mu_0 \end{cases}$$

最大能量 Fermi 能

$$\varepsilon_F = \mu_0$$

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \times \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

$$\varepsilon_F = \mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

在动量空间中填充粒子的区域是半径为  $p_F$  的球体，称为 Fermi 球

$$p_F = \hbar(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

$$E_0 = \int_0^{\mu_0} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

简并压

$$p_0 = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F$$

- 有限温度  $T \neq 0K$

化学势由总粒子数确定

$$N = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

考虑积分

$$I = \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

设  $y = \frac{\varepsilon - \mu}{kT}$

$$\begin{aligned}
 I &= kT \int_{-\frac{\mu}{kT}}^{+\infty} \frac{\eta(\mu + kTy) dy}{e^y + 1} \\
 &= kT \int_{-\frac{\mu}{kT}}^0 \frac{\eta(\mu + kTy) dy}{e^y + 1} + kT \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + kTy) dy}{e^y + 1} \\
 &= kT \int_0^{\frac{\mu}{kT}} \eta(\mu - kTy) \left(1 - \frac{1}{e^y + 1}\right) dy + kT \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + kTy) dy}{e^y + 1} \\
 &= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + kT \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + kTy) - \eta(\mu - kTy)}{e^y + 1} dy
 \end{aligned}$$

$\frac{\mu}{kT} \ll 1$ , 近似将积分上限改为无穷

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + kT \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + kTy) - \eta(\mu - kTy)}{e^y + 1} dy \\
 &= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2}{(2l+1)!} (kT)^{2l+2} \eta^{(2l+1)}(\mu) \int_0^{+\infty} \frac{y^{2l+1}}{e^y + 1} dy
 \end{aligned}$$

保留到  $\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2$  项

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{8\pi}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} V \mu^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \right] \\
 \mu &= \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}} \\
 \mu &\approx \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}} \approx \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2 \right] \\
 \bar{E} &= \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} \\
 &= \frac{8\pi^2}{5h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} V \mu^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \right] \\
 &= \frac{3}{5} N \mu \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \right]^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \right] \\
 &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2 \right]
 \end{aligned}$$

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} N k \frac{kT}{\varepsilon_F}$$

电子气密度越大, 平均动能相对于相互作用能越大, 越接近理想气体



### 7.3.7 元激发理想气体

相互作用多粒子系统，低激发态可以看作元激发（准粒子）的集合，从而可以视为近独立子系组成的系统

晶体原子振动的元激发：声子

在简谐近似下，晶体振动可以视为一系列单色平面波的叠加，偏振  $s$ ，波矢  $\mathbf{k}$  能量

$$\varepsilon_s(\mathbf{k}) = (n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\mathbf{k}), \quad n_{\mathbf{k}s} \in \mathbb{N}$$

$$E_{\{n_{\mathbf{k}s}\}} = \sum_{\mathbf{k},s} (n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\mathbf{k})$$

当温度足够低时，元激发密度低，相互作用很弱，元激发寿命很长，才可以使用

- Boson 组成的系统只能有 Bose 元激发
- Fermion 组成的系统可以有 Fermi 元激发和 Bose 元激发
- 性质
  - 平衡性质：需要元激发色散关系，统计性质
  - 非平衡性质：需要元激发之间的散射机制，通过两种途径确定
    - 唯象理论
    - 微观理论：从系统的微观 Hamiltonian 出发，确定色散关系和统计性质
- 液氦  $^4\text{He}$  超流态（液 He II）的元激发：Landau 超流理论
- 液 He II 由正常流体和超流体组成，超流成分没有黏性与熵，正常成分有黏性与熵，总质量密度

$$\rho = \rho_s + \rho_n$$

- $T = 0\text{K}$  时，液 He II 全部为超流成分； $T = T_\lambda$  时，液 He II 全部为正常成分
- 液 He II 有两种不同的元激发，分别是声子和旋子，均为 Boson，且化学势为 0
- 小动量时元激发是声子

$$\varepsilon(p) = c_1 p$$

能量准连续，态密度

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3 c_1^3} \varepsilon^2$$

巨配分函数

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= - \int_0^\infty g(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) d\varepsilon = \frac{4\pi^5 V}{45} \left( \frac{kT}{hc_1} \right)^3 \\ F &= -kT \ln \Xi = - \frac{4\pi^5 V}{45} \left( \frac{kT}{hc_1} \right)^3 kT \\ S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{16\pi^5 kV}{45} \left( \frac{kT}{hc_1} \right)^3 \\ C_V &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{16\pi^5 kV}{15} \left( \frac{kT}{hc_1} \right)^3\end{aligned}$$

平均声子数

$$\bar{N} = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = 8\pi\zeta(3)V \left( \frac{kT}{hc_1} \right)^3$$

- 较大动量时元激发为旋子

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m^*}$$

对于  $T < T_\lambda$ ,  $\beta\varepsilon \ll 1$ ,

$$\ln \Xi = - \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{+\infty} p^2 \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) dp \approx \frac{4\pi V}{h^3} e^{-\beta\Delta} \int_0^{+\infty} p^2 e^{-\beta \frac{(p-p_0)^2}{2m^*}} dp$$

设

$$\begin{aligned}p &= p_0 + \sqrt{2m^*kT}x \\ \ln \Xi &= \frac{4\pi p_0^2 V}{h^3} e^{-\beta\Delta} \sqrt{2m^*kT} \int_{-\frac{p_0}{\sqrt{2m^*kT}}}^{+\infty} \left(1 + \frac{\sqrt{2m^*kT}x}{p_0}\right)^2 e^{-x^2} dx\end{aligned}$$

$\frac{p_0}{\sqrt{2m^*kT}} \gg 1$ , 积分下限可近似为  $-\infty$ , 积分中第二项可以忽略

$$\ln \Xi \approx \frac{4\pi p_0^2 V}{h^3} \sqrt{2\pi m^*kT} e^{-\frac{\Delta}{kT}}$$

$$\bar{N} = \ln \Xi$$

$$F = -kT \ln \Xi \propto -T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta}{kT}}$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \bar{N} k \left( \frac{\Delta}{kT} + \frac{3}{2} \right)$$

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \bar{N} k \left[ \frac{3}{4} + \frac{\Delta}{kT} + \left( \frac{\Delta}{kT} \right)^2 \right]$$

## 第八章 统计系综理论

### 8.1 经典统计系综

- 相空间
- 微观状态数密度  $\rho$ ，力学量的宏观观测值等于相应微观量对微观状态的统计平均

$$O_{macro} = \bar{O} = \frac{\int O(q, p) \rho(q, p, t) d\Omega}{\int \rho(q, p, t) d\Omega}$$

- 系综：一组假想的、和所研究系统在同一宏观状态下的、彼此独立、各自处于某一微观状态的大量系统的集合
  - $\rho(q, p, t)$  可以解释为相空间中系统代表点数密度
  - 统计平均等价于系综平均
- Liouville 定理：对于保守孤立系，

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

即

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0$$

### 8.2 微正则系综

对于平衡态下的孤立系， $(E, V, N)$  确定， $H(q, p) = E$  确定了一个超曲面，但由于不可能完全消除外部环境的干扰（在量子系统中受到不确定性原理影响），能量存在涨落  $\Delta E \ll E$ ，根据等概率原理

$$\rho = \begin{cases} C, & E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{其他} \end{cases}$$
$$C = \frac{1}{\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \int_{\Delta E} d\Omega}$$

由于各态历经假说不成立，长时间平均定义为

$$\bar{O} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T O(q(t), p(t)) dt$$

$O(t)$  是  $t$  时刻系统所处微观态的力学量取值。对于平衡态下的孤立系，时间  $T$  够长，系统将遍历所有允许的微观态，系统处于  $d\Omega$  内的概率

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt_{d\Omega}}{T} = \rho \frac{d\Omega}{\int \rho d\Omega}$$

从而长时间平均等于系综平均

## 8.3 正则系综

宏观条件：系统与热库接触达到平衡， $(T, V, N)$  确定，概率分布

$$\rho_s(E_s) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_s}$$

配分函数

$$Z_N = \int_s e^{-\beta E_s} d\Omega$$

$s$  用来标记量子态

能量

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}$$

广义力

$$\bar{Y}_l = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial y_l}$$

熵

$$S = k \left( \ln Z_N - \beta \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)$$

自由能

$$F = -kT \ln Z_N$$

经典极限下，

$$\rho(q, p) = \frac{1}{N! h^s Z_N} e^{-\beta H(q, p)}$$

$$Z_N = \frac{1}{N! h^s} \int e^{-\beta H(q, p)} d\Omega$$

## 8.4 非理想气体的状态方程

作简化假设

1. 气体分子满足经典极限条件
2. 分子间相互作用为两两作用
3. 分子是球对称，相互作用是短程的，不考虑电磁作用
4. 忽略分子内部自由度

### 8.4.1 集团展开方法

总能量

$$E = K + \Phi = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \varphi_{ij}$$

配分函数

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta E} d\Omega = \frac{1}{N!\lambda_T^{3N}} Q_N(\beta, V)$$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

位形积分

$$Q_N(\beta, V) = \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i<j} \phi_{ij}} d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N = \int \cdots \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N$$

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

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow 0} f(r) = -1 \\ r > r_0, \quad f \rightarrow 0 \end{cases}$$

$$Q_N = \int \cdots \int \left( 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{i'<j'} f_{ij} f_{i'j'} + \cdots \right) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N$$

可以取  $Q_N$  的前若干项进行计算

### 8.4.2 约化分布函数方法

可以处理稠密气体或液体

位形概率密度

$$\rho_N(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) = \frac{e^{-\beta\Phi}}{Q_N(\beta, V)}$$

- 单粒子分布函数

$$F_1(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int \rho_N(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r}_2 \cdots d^3\mathbf{r}_N$$

对于均匀系，在热力学极限下， $F_1 = N/V = n$

- 二粒子分布函数

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \cdots \int \rho_N(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r}_3 \cdots d^3\mathbf{r}_N$$

对于均匀系， $F_2$  仅与  $r_{12}$  有关，定义约化分布函数  $g(\mathbf{r})$

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^2 g(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$$

积分得

$$N(N-1) = n^2 \iint g(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = n^2 V \int g(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

$$\int g(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = V \left(1 - \frac{1}{N}\right) \approx V$$

## 8.5 巨正则系综

宏观条件：系统与热库和粒子库接触达到平衡， $(T, V, \mu)$  确定，概率分布

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}}$$

巨配分函数

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N$$

能量

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}$$

粒子数

$$\bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}$$

熵

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

广义力

$$\bar{Y}_l = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_l}$$

自由能

$$F = -kT \ln \Xi + kT \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}$$

巨势

$$\Psi = -kT \ln \Xi$$

经典极限下，

$$\rho_N(q, p) = \frac{1}{N! h^{Nr} \Xi} e^{-\alpha N - \beta E_N(q, p)}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N$$

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

## 8.5.1 巨正则系综推导 Bose-Einstein 分布和 Fermi-Dirac 分布

巨配分函数

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum'_s e^{-\alpha N - \beta E_N} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum'_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\}) e^{-\alpha \sum_\lambda a_\lambda - \beta \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda}
\end{aligned}$$

$\sum'_s$  表示在能量  $E$  与粒子数  $N$  一定的条件下对量子态求和  
固定能量和粒子数

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum'_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\}) e^{-\alpha \sum_\lambda a_\lambda - \beta \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda} \\
&= \sum'_{\{a_\lambda\}} \prod_\lambda W_\lambda e^{-\sum_\lambda a_\lambda (\alpha + \beta \varepsilon_\lambda)} \\
&= \prod_\lambda \left[ \sum_{a_\lambda} W_\lambda e^{-a_\lambda (\alpha + \beta \varepsilon_\lambda)} \right] \\
&= \prod_\lambda \Xi_\lambda \\
W_\lambda &= \begin{cases} \frac{g_\lambda!}{a_\lambda! (g_\lambda - a_\lambda)!}, & \text{Fermion} \\ \frac{(g_\lambda + a_\lambda - 1)!}{a_\lambda! (g_\lambda - 1)!}, & \text{Boson} \end{cases} \\
\Xi_\lambda &= [1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda}]^{\pm g_\lambda} \\
\ln \Xi &= \sum_\lambda \ln \Xi_\lambda = \pm \sum_\lambda g_\lambda \ln [1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda}]
\end{aligned}$$

平均分布

$$\begin{aligned}
 \bar{a}_k &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum'_{\{a_\lambda\}} a_k W(\{a_\lambda\}) e^{-\sum_\lambda (\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) a_\lambda} \\
 &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{a_\lambda\}} a_k \prod_\lambda W_\lambda e^{-\sum_\lambda a_\lambda (\alpha + \beta \varepsilon_\lambda)} \\
 &= \frac{\left[ \sum_{a_k} a_k e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) a_k} \right] \prod_{\lambda \neq k} W_\lambda \left[ e^{-\sum_\lambda (\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) a_\lambda} \right]}{\left[ \sum_{a_k} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) a_k} \right] \prod_{\lambda \neq k} W_\lambda \left[ e^{-\sum_\lambda (\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) a_\lambda} \right]} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_k \\
 &= \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} \pm 1}
 \end{aligned}$$

上号为 Fermion, 下号为 Boson



## 第九章 相变和临界现象的统计理论

### 9.1 Ising 模型

$N$  个自旋位于点阵的格点上，Hamiltonian

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - \mu \mathcal{B} \sum_{i=1}^N s_i, \quad s_i = \pm 1$$

$\langle ij \rangle$  表示  $ij$  格点相邻，对于铁磁系统  $J > 0$ ，配分函数

$$Z_N = \sum_{\{s_i\}} e^{-\frac{H}{kT}}$$

#### 9.1.1 平均场近似

Hamiltonian

$$H = - \sum_i \mu s_i \left( \mathcal{B} + \frac{J}{\mu} \sum_j' s_j \right) = - \sum_i \mu s_i (\mathcal{B} + h_i) = - \sum_i \mu s_i H_{\text{eff}}$$

$$h_i = \frac{J}{\mu} \sum_j' s_j, \quad H_{\text{eff}} = \mathcal{B} + h_i$$

将  $h_i$  替换为平均值，忽略涨落的情况下，各个自旋平均值相等， $\bar{s}_i = \bar{s}$ ，

$$\bar{h}_i = \bar{h} = \frac{zJ}{\mu} \bar{s}$$

$z$  为配位数，Hamiltonian

$$H_{\text{MF}} = - \sum_{i=1}^N \mu (\mathcal{B} + \bar{h}) s_i$$

配分函数

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} e^{\sum_i \frac{\mu(\mathcal{B} + \bar{h}) s_i}{kT}} \\ &= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} \prod_{i=1}^N e^{\frac{\mu(\mathcal{B} + \bar{h}) s_i}{kT}} \\ &= \prod_{i=1}^N \left( \sum_{s_i} e^{\frac{\mu(\mathcal{B} + \bar{h}) s_i}{kT}} \right) \\ &= \left[ 2 \cosh \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + \frac{zJ}{kT} \bar{s} \right) \right]^N \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F &= -kT \ln Z_N = -NkT \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + \frac{zJ}{kT} \bar{s} \right) \right] \\
\overline{\mathcal{M}} &= N\mu \bar{s} = - \left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{B}} \right)_T = N\mu \tanh \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + \frac{zJ}{kT} \bar{s} \right) \\
&\implies \bar{s} = \tanh \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + \frac{zJ}{kT} \bar{s} \right)
\end{aligned}$$

- $\mathcal{B} = 0$  时, 对于铁磁系统, 存在临界温度  $T_c$ ,  $T > T_c$  时为顺磁相,  $T < T_c$  时发生自发磁化为铁磁相

$$\begin{aligned}
T_c &= \frac{zJ}{k} \\
\bar{s} &= \tanh \left( \frac{T_c}{T} \bar{s} \right)
\end{aligned}$$

- $T > T_c$ , 方程只有  $\bar{s} = 0$  一个解
- $T < T_c$ , 方程有三个解,

$$\bar{s} = 0, \pm \bar{s}_0$$

$\bar{s} = 0$  对应自由能不是极小值, 为不稳定解, 舍去;  $\pm \bar{s}_0$  为稳定解, 对应自发磁化, 自旋向上向下不再对称, 发生对称性自发破缺。展开到  $\tanh x \approx x - \frac{x^3}{3}$ , 解得

$$\begin{aligned}
\bar{s}_0 &= \sqrt{3} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}^{\frac{1}{2}} \\
\overline{\mathcal{M}} &\sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}, \quad T \rightarrow T_c^- \\
C_{\mathcal{B}} &= \begin{cases} 0, & T \rightarrow T_c^+ \\ 3NkT_c & T \rightarrow T_c^- \end{cases}
\end{aligned}$$

- $\mathcal{B} \neq 0$  时
  - $T > T_c, \mathcal{B} \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}
\bar{s} &= \tanh \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + \frac{T_c}{T} \bar{s} \right) \approx \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + \frac{T_c}{T} \bar{s} \\
\bar{s} &= \frac{\mu \mathcal{B}}{k(T - T_c)} \\
\overline{\mathcal{M}} &= \frac{N\mu^2}{k(T - T_c)} \mathcal{B} \\
\chi &= \frac{N\mu^2}{k} (T - T_c)^{-1}
\end{aligned}$$

- $T = T_c, \mathcal{B} \rightarrow 0$ , 展开到  $\tanh x \approx x - \frac{x^3}{3}$

$$\overline{\mathcal{M}}(T_c, \mathcal{B}) \sim \mathcal{B}^{\frac{1}{3}}$$

### 9.1.2 一维 Ising 模型的严格解

采取周期性边界条件

$$s_{N+1} = s_1$$

$$H = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - \frac{1}{2} \mu \mathcal{B} \sum_{i=1}^N (s_i + s_{i+1})$$

$$Z_N = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} \prod_{i=1}^N e^{\frac{1}{kT} (J s_i s_{i+1} + \frac{1}{2} \mu \mathcal{B} (s_i + s_{i+1}))}$$

引入矩阵  $\hat{P}$

$$\langle s_i | \hat{P} | s_{i+1} \rangle = e^{\frac{1}{kT} (J s_i s_{i+1} + \frac{1}{2} \mu \mathcal{B} (s_i + s_{i+1}))}$$

$$\hat{P} = \begin{bmatrix} e^{\frac{J+\mu\mathcal{B}}{kT}} & e^{-\frac{J}{kT}} \\ e^{-\frac{J}{kT}} & e^{\frac{J-\mu\mathcal{B}}{kT}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{bmatrix}$$

$$\lambda_{\pm} = e^{\frac{J}{kT}} \left( \cosh \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} \pm \sqrt{\sinh^2 \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + e^{-\frac{4J}{kT}}} \right)$$

$$Z_N = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} \langle s_1 | \hat{P} | s_2 \rangle \langle s_2 | \hat{P} | s_3 \rangle \cdots \langle s_N | \hat{P} | s_1 \rangle = \text{Tr}(\hat{P}^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N$$

取  $N \rightarrow \infty$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln Z_N}{N} = \ln \lambda_+$$

$$F = -kT \ln Z_N = -NJ - NkT \ln \left( \cosh \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + \sqrt{\sinh^2 \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + e^{-\frac{4J}{kT}}} \right)$$

$$\overline{\mathcal{M}} = - \left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{B}} \right)_T = N\mu \frac{\sinh \frac{\mu \mathcal{B}}{kT}}{\sqrt{\sinh^2 \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + e^{-\frac{4J}{kT}}}}$$

$$\overline{M}(T, \mathcal{B} = 0) = 0$$

不存在有限温度的顺磁-铁磁相变

## 9.2 临界现象

- 临界现象：临界点的邻域内热力学函数和关联函数有幂律奇异性
- 临界指数
  - 序参量随温度的变化  $\beta$

$$\mathcal{M}(T) \sim (T_c - T)^\beta$$

- 临界等温线的平坦度  $\delta$

$$|\mathcal{H}| \sim |\mathcal{M}|^\delta$$

- $\chi^0$  或  $\kappa_T^0$  随温度的变化  $\gamma$

$$\chi^0, \kappa_T \sim |T - T_c|^{-\gamma}$$

- 比热随温度的变化  $\alpha$

$$C_{\mathcal{H}}^0 \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad T \rightarrow T_c, \mathcal{H} = 0$$

- 关联长度随温度的变化  $\nu$

关联函数

$$g(i, j) = \overline{(s_i - \bar{s}_i)(s_j - \bar{s}_j)}$$

当且仅当  $i$  和  $j$  两点自旋存在关联时,  $g(i, j) \neq 0$ 。在平均场近似下,

$$g(i, j) \sim \frac{e^{-\frac{|r_i - r_j|}{\xi}}}{|r_i - r_j|^{d-2+\eta}}, \quad |r_i - r_j| \rightarrow \infty$$

$$\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}$$

- 关联函数在临界点的衰减  $\eta$

在临界点的邻域

$$g(r) \sim r^{-d+2-\eta}, \quad T \rightarrow T_c^-, \mathcal{B} = 0$$

Fourier 变换

$$\tilde{g}(k) \sim k^{-2+\eta}, \quad T \rightarrow T_c^-, k \sim 0$$

取长波长极限,  $\tilde{g}(k)$  发散, 表明涨落关联对长波长很强烈

- 标度律: 临界指数之间存在关系

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1)$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta)$$

$$\nu d = 2 - \alpha$$

- 普适性假设

具有相同空间维数  $d$  和相同序参量维数  $n$  的系统属于同一个普适类, 有相同的临界指数, 亦即有相同的临界行为

## 9.3 涨落与关联的作用

在临界点,  $\xi \rightarrow \infty$ , 系统中出现长程关联, 微观相互作用的差异对临界现象的影响可以忽略

$$\chi = \beta\mu^2 \sum_i \sum_j g(i, j)$$

### 9.3.1 平均场近似

对平均场近似进行修正，不同格点自旋平均值可以不相等，但缓慢变化，考虑格点间距为  $a$  的三维模型，对  $i$  的相邻格点  $j$ ，展开到二阶

$$\bar{s}_j = \bar{s}_i + \frac{\partial \bar{s}_i}{\partial x} a + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{s}_i}{\partial x^2} a^2$$

对 6 个相邻格点求和

$$\bar{h}_i = \frac{zJ}{\mu} \bar{s}_i + \frac{Ja^2}{\mu} \nabla^2 \bar{s}_i$$

类似得到自洽方程

$$\bar{s}_i = \tanh \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{kT} + \frac{zJ}{kT} \bar{s}_i + \frac{Ja^2}{kT} \nabla^2 \bar{s}_i \right)$$

展开

$$\begin{aligned} \tanh x &\approx x - \frac{x^3}{3} \\ \left(1 - \frac{zJ}{kT}\right) \bar{s}_i + \frac{1}{3} \left(\frac{zJ}{kT}\right)^3 \bar{s}_i^3 - \frac{Ja^2}{kT} \nabla^2 \bar{s}_i &= \frac{\mu \mathcal{B}_i}{kT} \end{aligned}$$

定义

$$\begin{aligned} b_i &= \frac{\mu \mathcal{H}_i}{kT} \\ t &= \frac{T - T_c}{T_c} \\ t \bar{s}_i + \frac{1}{3} \bar{s}_i^3 - \frac{a^2}{z} \nabla^2 \bar{s}_i &= b_i \end{aligned}$$

等式两侧对  $b_j$  求导

$$\begin{aligned} \left(t + \bar{s}_i^2 - \frac{a^2}{z} \nabla^2\right) \frac{\partial \bar{s}_i}{\partial b_j} &= \delta_{ij} \\ \frac{\partial \bar{s}_i}{\partial b_j} &= g(i, j) \end{aligned}$$

当  $T > T_c$  时，设外场很弱， $\bar{s}_i^2$  项可以忽略

$$\left(t - \frac{a^2}{z} \nabla^2\right) g(i, j) = \delta_{ij}$$

Fourier 展开： $\mathbf{k}$  取值在倒格子空间的第一布里渊区

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ \delta_{ij} &= \frac{a^3}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ \tilde{g}(\mathbf{k}) &= \frac{a^2}{t + \frac{a^2}{z} k^2} \end{aligned}$$

逆变换并连续化

$$g(\mathbf{r}) = \frac{a^3}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{t + \frac{a^2}{z} k^2} d^3\mathbf{k} = \frac{az}{4\pi r} e^{-\frac{r}{\xi}}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{a^2}{zt}} \sim t^{-\frac{1}{2}} \sim (T - T_c)^{-\frac{1}{2}}$$

## 9.4 重整化群理论

临界点  $\xi \rightarrow \infty$ ，有限尺度变换不会影响临界行为，因此临界点及其临界行为具有尺度变换下的不变性

1. 通过对系统尺度变换并平均，找出重整化群变换
2. 确定重整化群变换的不动点，找出与临界点对应的不动点
3. 在不动点附近线性化重整化群变换，计算临界指数

以一维 Ising 模型为例

1. 尺度变换：采用选择性消去法

设磁场为零，采取自由边界条件，Hamiltonian

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}$$

$$Z_N = \sum_{\{s_i\}} e^{\frac{J}{kT} \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}} = \sum_{\{s_i\}} \prod_{i=1}^{N-1} e^{K s_i s_{i+1}}$$

$$K = \frac{J}{kT}$$

分开对奇数项和偶数项求和

$$Z_N = \sum_{s_1} \sum_{s_3} \dots \sum_{s_2} \sum_{s_4} \dots e^{K s_2(s_1+s_3)} e^{K s_4(s_3+s_5)} \dots$$

$$= \sum_{s_1} \sum_{s_3} \dots [e^{K(s_1+s_3)} + e^{-K(s_1+s_3)}] [e^{K(s_3+s_5)} + e^{-K(s_3+s_5)}] \dots$$

消去偶数项的自由度后，设每一项可以写成

$$e^{K(s_1+s_3)} + e^{-K(s_1+s_3)} = e^{g+K's_1s_3}$$

得到重整化群变换

$$K' = \frac{1}{2} \ln(\cosh 2K)$$

$$g = \frac{1}{2} \ln(4 \cosh 2K)$$

$$Z_N(K) = e^{\frac{N}{2}g(K)} Z_{\frac{N}{2}}(K')$$

2. 确定重整化群变换的不动点

记

$$K' = R(K)$$

不动点

$$K^* = R(K^*)$$

$$K^* = \frac{1}{2} \ln(\cosh 2K^*)$$

$$K^* = 0 \text{ 或 } \infty$$

其中  $K_c = \infty$  对应临界点  $T_c = 0$ ，一维 Ising 模型不存在有限温度的相变

### 3. 在不动点附近线性化重整化群变换, 计算临界指数

设  $K'$  在  $K_c$  邻域, 展开得

$$K' - K_c \sim \left. \frac{dR}{dK} \right|_{K=K_c} (K - K_c) = \lambda (K - K_c)$$

$$K - K_c = \frac{J}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) = \frac{J}{kT} \frac{T_c - T}{T_c} \sim K_c \frac{T_c - T}{T_c}$$

设重整化群变换将关联长度缩小为  $\frac{1}{L}$

$$\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}$$

$$\nu = \frac{\ln L}{\ln \lambda}$$

## 第十章 非平衡态统计理论

- 研究非平衡态的物性
  - 研究输运过程的性质，计算输运系数
  - 研究弛豫过程的速率
  - 系统在随时间变化的电磁场作用下的动态响应率
  - 非平衡相变和相变动力学
- 研究热现象的不可逆性

### 10.1 Boltzmann 积分微分方程

经典稀薄气体，分子之间的相互作用力是短程力，忽略分子内部结构

- 满足非简并条件
- 分子间平均距离远大于相互作用力力程，运动和碰撞引起的变化可以分开计算
- 多体碰撞概率很小

单粒子分布函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  随时间变化可以分为漂移项和碰撞项

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_d + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$$

- 漂移项

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_d = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f$$

- 碰撞项

暂时分为两种分子，设  $d\mathbf{t}$  时间碰入  $d^3\mathbf{v}_1$  的分子数  $\Delta f_1^+$ ，碰出  $d^3\mathbf{v}_1$  的分子数  $\Delta f_1^-$ ，则

$$\left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_c d\mathbf{t} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}_1 = \Delta f_1^+ - \Delta f_1^-$$

发生碰撞时，分子 2 位于直径为  $d_{12} = \frac{d_1+d_2}{2}$  的球内，设相对速度  $\mathbf{g}_{21} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ ，气体满足分子混沌性假设，速度分布独立，则

元碰撞数

$$\delta f_1^- = f_1 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}_1 f_2 d^3\mathbf{v}_2 d_{12}^2 d\Omega g_{12} \cos \theta d\mathbf{t}$$

$$\Delta f_1^- = \left( \iint f_1 f_2 \Lambda_{12} d\Omega d^3\mathbf{v}_2 \right) d\mathbf{t} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}_1$$

$$\Lambda_{12} = d_{12}^2 g_{12} \cos \theta$$

同理

$$\delta f_1^+ = f'_1 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}'_1 f'_2 d^3\mathbf{v}'_2 d_{12}^2 d\Omega' g'_{12} \cos \theta' d\mathbf{t}$$



弹性碰撞

$$\Lambda'_{12} = \Lambda_{12}, \quad d\Omega' = d\Omega$$

$$\delta f_1^+ = f'_1 f'_2 d^3 \mathbf{v}'_1 d^3 \mathbf{v}'_2 \Lambda_{12} d\Omega dt d^3 \mathbf{r} = f'_1 f'_2 d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 \Lambda_{12} d\Omega dt d^3 \mathbf{r}$$

$$\left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_c = \iint (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \Lambda_{12} d\Omega d^3 \mathbf{v}_2$$

$d\Omega$  积分范围为  $\theta \in (0, \frac{\pi}{2})$ , 作变量代换

$$f_1 \rightarrow f, \quad f_2 \rightarrow f_1$$

Boltzmann 积分微分方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \iint (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d^3 \mathbf{v}_1$$

## 10.2 H 函数

定义 H 函数

$$H(t) = \iint f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v}$$

考察孤立系

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \iint (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} \\ &= - \iint (1 + \ln f) (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} \\ &\quad - \iint (1 + \ln f) \left( \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f \right) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} \\ &\quad - \iiint (1 + \ln f) (f f_1 - f' f'_1) \Lambda d\Omega d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} \end{aligned}$$

• 第一项

$$\begin{aligned} &\int (1 + \ln f) (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f) d^3 \mathbf{r} \\ &= \int \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v} f \ln f) d^3 \mathbf{r} \\ &= \oint \mathbf{v} f \ln f \cdot d\boldsymbol{\Sigma} = 0 \end{aligned}$$

• 第二项

$$\begin{aligned} &\int (1 + \ln f) \left( \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f \right) d^3 \mathbf{v} \\ &= \int \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \left( \frac{\mathbf{F}}{m} f \ln f \right) d^3 \mathbf{v} \\ &= \oint \frac{\mathbf{F}}{m} f \ln f \cdot d\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{v}} = 0 \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned}
 \frac{dH}{dt} &= - \iiint (1 + \ln f_1)(f_1 f_2 - f'_1 f'_2) d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega d^3 \mathbf{r} \\
 &= - \frac{1}{2} \iiint [2 + \ln f_1 f_2] (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega d^3 \mathbf{r} \\
 &= - \frac{1}{2} \iiint [2 + \ln f'_1 f'_2] (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) d^3 \mathbf{v}'_1 d^3 \mathbf{v}'_2 \Lambda' d\Omega' d^3 \mathbf{r} \\
 &= - \frac{1}{4} \iiint (\ln f_1 f_2 - \ln f'_1 f'_2) (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega d^3 \mathbf{r} \\
 &\leq 0
 \end{aligned}$$

等号成立当且仅当

$$f_1 f_2 = f'_1 f'_2$$

称为细致平衡

由细致平衡,

$$\ln f(\mathbf{v}_1) + \ln f(\mathbf{v}_2) = \ln f(\mathbf{v}'_1) + \ln f(\mathbf{v}'_2)$$

上式类似于碰撞守恒量的形式, 因此  $\ln f$  必为碰撞守恒量的线性组合

$$\begin{aligned}
 \ln f(\mathbf{v}) &= \alpha + \boldsymbol{\beta} \cdot m\mathbf{v} + \gamma \frac{1}{2} m v^2 \\
 f &= c_0 e^{-c_4 \frac{1}{2} m (\mathbf{v} - \mathbf{c}_2)^2}
 \end{aligned}$$

约束条件

$$\begin{aligned}
 n &= \int f d^3 \mathbf{v} \\
 \mathbf{v}_0 &= \frac{1}{n} \int \mathbf{v} f d^3 \mathbf{v} \\
 \frac{3}{2} kT &= \frac{1}{n} \int \frac{1}{2} m (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 f d^3 \mathbf{v} \\
 f &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2}{2kT}}
 \end{aligned}$$

平衡态下,

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f}{\partial t} &= 0 \\
 \mathbf{v} \cdot \nabla \left\{ \ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi kT} - \frac{m}{2kT} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \right\} - \frac{1}{kT} \mathbf{F} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) &= 0
 \end{aligned}$$

由于上式对任意  $\mathbf{v}$  成立, 对比  $\mathbf{v}$  的各阶项系数

$$\nabla T = 0$$

$$\mathbf{v} \cdot \nabla (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_0) = 0 \implies \mathbf{v}_0 = \mathbf{a} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}, \quad \mathbf{a}, \boldsymbol{\omega} \text{ 是常矢量}$$

$$\begin{aligned}
 \nabla \left( \ln n - \frac{m}{2kT} v_0^2 \right) &= \frac{\mathbf{F}}{kT} \\
 \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{F} &= 0
 \end{aligned}$$

设  $\nu_0 = 0$ , 则

$$H = N \left[ \ln n + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m}{2\pi kT} \right) - \frac{3}{2} \right]$$

$$S = -kH + \text{常数}$$

### 10.3 非平衡态的熵

经典稀薄气体非平衡态熵

$$S = -kH$$

引入熵密度

$$S = \int s(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}$$

$$s(\mathbf{r}, t) = -k \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v}$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -k \int (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d^3\mathbf{v}$$

$$= k \int (1 + \ln f) (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f) d^3\mathbf{v}$$

$$+ k \int (1 + \ln f) \left( \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f \right) d^3\mathbf{v}$$

$$- k \int (1 + \ln f) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c d^3\mathbf{v}$$

第二项为 0, 设

熵流密度

$$\mathbf{J}_s = -k \int \mathbf{v} f \ln f d^3\mathbf{v}$$

熵产生率

$$\theta = -k \int (1 + \ln f) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c d^3\mathbf{v} = \frac{1}{4} k \iiint (\ln f_1 f_2 - \ln f'_1 f'_2) (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega$$

$$\theta \geq 0$$

得到

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \theta$$

### 10.4 简并气体的 Boltzmann 方程

条件

- 热波长  $\lambda_T$  与分子平均距离  $\overline{\delta r}$  接近

- 相空间描述成立：宏观不均匀尺度  $\Lambda$

$$\Lambda \gg dr \gg \lambda_T, \overline{\delta r}$$

- 粒子间的相互作用相比于动能可以忽略
- 多体碰撞概率很小

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f \\ &= \iiint W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1) \delta\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{p_1^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m} - \frac{p_1'^2}{2m}\right) \\ & \quad [f' f'_1 (1 \pm f)(1 \pm f_1) - f f_1 (1 \pm f')(1 \pm f'_1)] d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{p}' d^3 \mathbf{p}'_1 \end{aligned}$$

$W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$  为单位时间内  $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \rightarrow (\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$  的碰撞概率，+ 对应 Boson，- 对应 Fermion  
H 函数

$$\begin{aligned} H &= \iint (f \ln f - \eta(1 + \eta f) \ln(1 + \eta f)) \frac{d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p}}{h^3} \\ \frac{dH}{dt} &= -\frac{1}{4} \iiint \int \{ \ln [f_1 f_2 (1 + \eta f_1)(1 + \eta f_2)] - \ln [f'_1 f'_2 (1 + \eta f'_1)(1 + \eta f'_2)] \} \\ & \quad \times \{ f_1 f_2 (1 + \eta f'_1)(1 + \eta f'_2) - f'_1 f'_2 (1 + \eta f_1)(1 + \eta f_2) \} \\ & \quad W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1) \delta\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{p_1^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m} - \frac{p_1'^2}{2m}\right) \\ & \quad \times d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{p}_2 d^3 \mathbf{p}'_1 d^3 \mathbf{p}'_2 d^3 \mathbf{r} \\ \frac{dH}{dt} &\leq 0 \end{aligned}$$

等号成立当且仅当

$$\begin{aligned} f_1 f_2 (1 + \eta f'_1)(1 + \eta f'_2) &= f'_1 f'_2 (1 + \eta f_1)(1 + \eta f_2) \\ \frac{f_1}{1 + \eta f_1} \frac{f_2}{1 + \eta f_2} &= \frac{f'_1}{1 + \eta f'_1} \frac{f'_2}{1 + \eta f'_2} \end{aligned}$$

熵流密度

$$\mathbf{J}_s = -k \int \frac{\mathbf{p}}{m} [f \ln f - \eta(1 + \eta f) \ln(1 + \eta f)] \frac{d^3 \mathbf{p}}{h^3}$$

熵产生率

$$\theta = -k \int \{ [1 + \ln f] - [1 + \ln(1 + \eta f)] \} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \frac{d^3 \mathbf{p}}{h^3} \geq 0$$

## 10.5 弛豫时间近似

当分子平均自由时间  $\tau$  远小于宏观系统弛豫时间  $\tau_A$  时, 平均自由程  $\lambda$  远小于宏观变化的特征长度  $\Lambda$

$$\tau \ll \tau_A$$

$$\lambda \ll \Lambda$$

系统满足局域平衡近似, 分布函数近似为

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left( \frac{m}{2\pi kT(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT(\mathbf{r}, t)}(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t))^2}$$

### 10.5.1 Enskog 方法

在 Boltzmann 方程中, 引入导数算符

$$D = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}$$

$$C(ff_1) = \iint (f'f'_1 - ff_1) \Lambda d\Omega d^3\mathbf{v}_1$$

$$Df = C(ff_1)$$

按  $\frac{\lambda}{\Lambda}$  展开

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \dots$$

由于

$$\frac{D(f)}{C(ff_1)} \sim \frac{\lambda}{\Lambda}$$

$$C(f^{(0)}f_1^{(0)}) = 0$$

$$Df^{(0)} = C(f^{(0)}f_1^{(1)}) + C(f^{(1)}f_1^{(0)})$$

$$\dots$$

得到

$$f^{(0)}(\mathbf{v}')f^{(0)}(\mathbf{v}'_1) = f^{(0)}(\mathbf{v})f^{(0)}(\mathbf{v}_1)$$

类比之前细致平衡分布函数的推导可得

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left( \frac{m}{2\pi kT(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT(\mathbf{r}, t)}(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t))^2}$$

### 10.5.2 弛豫时间近似

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

对于空间均匀无外力的系统,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

$$f(\mathbf{v}, t) = f^{(0)}(\mathbf{v}) + [f(\mathbf{v}, 0) - f^{(0)}(\mathbf{v})] e^{-\frac{t}{\tau}}$$

### 10.5.3 金属自由电子气体

局域平衡分布

$$f^{(0)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu}{kT}} + 1}$$

在弛豫时间近似下, 对均匀稳恒状态, Boltzmann 积分微分方程化为

$$-e\mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

展开到一阶

$$f^{(1)} = e\tau \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \mathcal{E} \cdot \mathbf{v}$$

$$f \approx f^{(0)}(\varepsilon + e\mathcal{E}\tau v_x)$$

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{3}\varepsilon$$

电流密度

$$J_e = -e \int v_x f \frac{2d^3\mathbf{p}}{h^3} = e^2 \mathcal{E} \int \tau v_x^2 \left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \right) D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2e^2}{3m} \mathcal{E} \int \tau(\varepsilon) \varepsilon \left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \right) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

在  $T \rightarrow 0$  时

$$-\left( \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \right) \approx \delta(\varepsilon - \mu_0)$$

$$J_e \approx \frac{2e^2 \tau_F}{3m} \mu_0 D(\mu_0) \mathcal{E} = \frac{ne^2 \tau_F}{m} \mathcal{E}$$

电导率

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m}$$

若存在温度梯度, 对稳恒状态, Boltzmann 积分微分方程化为

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - e\mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

弱场近似下

$$f = f^{(0)} - \tau \{ \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} - e\mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f^{(0)} \}$$

$$\nabla_{\mathbf{p}} f^{(0)} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \mathbf{v}$$

$$\nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} kT \nabla_{\mathbf{r}} \left( \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \left[ -\varepsilon \nabla_{\mathbf{r}} \ln T - T \nabla_{\mathbf{r}} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right]$$

设温度梯度和电场均在  $x$  方向,

$$f = f^{(0)} + \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \tau v_x \left\{ \varepsilon \frac{\partial \ln T}{\partial x} + T \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) + e \mathcal{E} \right\}$$

定义

$$L_n = \frac{2}{3m} \int_0^{+\infty} \left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \right) \tau(\varepsilon) \varepsilon^n D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$J_e = -e \int v_x f D(\varepsilon) d\varepsilon = e L_1 \mathcal{E} - e L_2 \left( -\frac{\partial \ln T}{\partial x} \right) - e L_1 \left[ -T \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right]$$

热流密度

$$J_q = \int \varepsilon v_x f \frac{2d^3 \mathbf{p}}{h^3} = -e L_2 \mathcal{E} + L_3 \left( -\frac{\partial \ln T}{\partial x} \right) + L_2 \left[ -T \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right]$$

考虑单纯温度梯度引起的热传导,  $\varepsilon = 0$ ,  $J_e = 0$

$$T \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) = -\frac{L_2}{L_1} \frac{\partial \ln T}{\partial x}$$

$$J_q = -\frac{L_1 L_3 - L_2^2}{L_1 T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

热导率

$$\kappa = \frac{L_1 L_3 - L_2^2}{L_1 T}$$

对  $\left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \right)$  近似到一阶,  $\tau(\varepsilon) \approx \tau(\mu_0) = \tau_F$

$$L_n \approx \frac{2\tau_F}{3m} \int_0^{+\infty} \left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon^n D(\varepsilon) d\varepsilon$$

设

$$g(\varepsilon) = \varepsilon^n D(\varepsilon)$$

$$I_n = \int_0^{+\infty} \left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon^n D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$I_n = \int_0^{+\infty} f^{(0)} g'(\varepsilon) d\varepsilon$$

展开到  $\left( \frac{kT}{\mu} \right)^2$

$$I_n \approx 4\pi \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \mu^{n+\frac{1}{2}} \left[ 1 + \left[ n + \frac{1}{2} \right] \left[ n - \frac{1}{2} \right] \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$

$$\kappa = \frac{2\tau_F}{3m} \frac{1}{T} \frac{I_1 I_3 - I_2^2}{I_1} \approx \frac{2\tau_F}{3m} \frac{1}{T} 4\pi \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \mu_0^{\frac{3}{2}} \frac{\pi^2}{3} (kT)^2$$

得到 Wiedemann-Franz 定律

$$\frac{\kappa}{T\sigma} = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2}$$

# 第十一章 涨落理论

- 围绕平均值的涨落
- Brown 运动

## 11.1 准热力学理论

- 对处于平衡态的孤立系，

$$W_{max} = e^{\frac{\bar{S}}{k}}$$

涨落态

$$W = e^{\frac{S}{k}} = W_{max} e^{\frac{\Delta S}{k}}$$

- 对非孤立系统，考虑系统与大热源（带'号）合起来构成孤立系，

$$\Delta E + \Delta E' = 0, \quad \Delta V + \Delta V' = 0$$

$$W = W_{max} e^{\frac{\Delta S + \Delta S'}{k}}$$

大热源涨落很小，认为温度  $\bar{T}$  和压强  $\bar{p}$  固定，而  $\Delta E', \Delta V', \Delta S'$  可认为无穷小，应用热力学基本微分方程

$$\Delta S' = \frac{\Delta E' + \bar{p}\Delta V'}{\bar{T}} = -\frac{\Delta E + \bar{p}\Delta V}{\bar{T}}$$

$$W = W_{max} e^{-\frac{1}{k\bar{T}}(\Delta E - \bar{T}\Delta S + \bar{p}\Delta V)}$$

- 若涨落很小，展开到二阶，假设平均值的函数关系  $\bar{E}(\bar{S}, \bar{V})$  可以延拓到涨落值

$$\Delta E = E - \bar{E}$$

$$\approx \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{S}}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{V}}\right)_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \bar{S}^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \bar{S} \partial \bar{V}}\right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \bar{V}^2}\right)_0 (\Delta V)^2 \right]$$

$$= \bar{T} \Delta S - \bar{p} \Delta V + \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V)$$

$$W = W_{max} e^{-\frac{1}{2k\bar{T}}(\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V)}$$

## 11.2 涨落的空间关联

定义密度-密度关联函数

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overline{(n(\mathbf{r}) - \bar{n}(\mathbf{r}))(n(\mathbf{r}') - \bar{n}(\mathbf{r}'))}$$

$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \neq 0$  当且仅当  $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$  且两处涨落存在关联



对于均匀流体,  $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = C(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

$$C(\mathbf{r}) = \overline{(n(\mathbf{r}) - \bar{n})(n(0) - \bar{n})}$$

Fourier 展开

$$n(\mathbf{r}) - \bar{n} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{n}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

$$C(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{C}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\tilde{n}(\mathbf{q}) = \int_V (n(\mathbf{r}) - \bar{n}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$\tilde{C}(\mathbf{q}) = \int C(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

由  $n(\mathbf{r}) - \bar{n}$  为实数,

$$\tilde{n}^*(\mathbf{q}) = \tilde{n}(-\mathbf{q})$$

$$|\tilde{n}(\mathbf{q})|^2 = \iint (n(\mathbf{r}) - \bar{n})(n(\mathbf{r}') - \bar{n}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

$$\overline{|\tilde{n}(\mathbf{q})|^2} = \iint C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \int d^3\mathbf{r}' \int d^3\mathbf{R} C(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} = V \tilde{C}(\mathbf{q})$$

$$C(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \overline{|\tilde{n}(\mathbf{q})|^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

Landau 密度涨落理论: 假定温度为常数, 体积固定不变, 选  $(T, n)$  为独立变量

$$W = W_{max} e^{-\frac{\Delta F}{kT}}$$

设自由能密度  $f$

$$\Delta f = f - \bar{f} = \frac{a}{2} (n - \bar{n})^2 + \frac{b}{2} (\nabla n)^2$$

稳定性要求

$$a > 0, \quad b > 0$$

$$a = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n^2} \right)_T = \left( \frac{\mu}{n} \right)_T = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_T$$

临界点  $\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T = 0, a = 0$ , 选择

$$\begin{aligned}
 a &= a_0(T - T_c), \quad a_0 > 0 \\
 \Delta f &= \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \tilde{n}^*(\mathbf{q}) \tilde{n}(\mathbf{q}') \left( \frac{a}{2} + \frac{b}{2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}' \right) e^{-i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} \\
 \Delta F &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} (a + b q^2) |\tilde{n}(\mathbf{q})|^2 \\
 W &= W_{max} \prod_{\mathbf{q}} e^{-\frac{(a+bq^2)}{2VkT} |\tilde{n}(\mathbf{q})|^2} \\
 \overline{|\tilde{n}(\mathbf{q})|^2} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{n}(\mathbf{q})|^2 W \prod_s d\tilde{n}(s)}{\int W \prod_s d\tilde{n}(s)} = \frac{VkT}{a + bq^2} \\
 C(\mathbf{r}) &= \frac{kT}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{a + bq^2}
 \end{aligned}$$

在热力学极限下, 求和变为积分

$$C(\mathbf{r}) = \frac{kT}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{a + bq^2} d^3\mathbf{q} = \frac{kT}{4\pi br} e^{-r/\xi}$$

关联长度

$$\xi = \sqrt{\frac{b}{a}}$$

## 11.3 Brown 运动

### 11.3.1 Langevin 方程

粒子受力分为平均力和涨落力, 考虑 Brown 运动在某个方向上的运动, Langevin 方程为

$$\begin{aligned}
 m \frac{d^2x}{dt^2} &= -\alpha \frac{dx}{dt} + F(t) \\
 \frac{m}{2} \frac{d^2x}{dt^2} - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 &= -\alpha \frac{dx^2}{dt} + xF(t)
 \end{aligned}$$

取平均, 由于涨落力与位置无关,

$$\overline{xF} = 0$$

由能均分定理,

$$\overline{m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2} = kT$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \overline{x^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d}{dt} \overline{x^2} = \frac{2kT}{m}$$

$$\tau = \frac{m}{\alpha}$$

$$t = 0, \quad \overline{x^2} = 0, \quad \left. \frac{d}{dt} \overline{x^2} \right|_{t=0} = 0$$

$$\overline{x^2} = \frac{2kT\tau^2}{m} \left( \frac{t}{\tau} - (1 - e^{-t/\tau}) \right)$$

•  $t \ll \tau$

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{m} t^2$$

与力学运动一致

•  $t \gg \tau$

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t = 2Dt$$

$$D = \frac{kT}{\alpha}$$

### 11.3.2 扩散

引入转移概率  $f(x, t)$  表示  $t = 0$  时  $x = 0$  处的粒子在  $t$  时刻出现在  $x$  处的概率密度

$$n(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - x', \tau) n(x', t) dx' = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi, \tau) n(x - \xi, t) d\xi$$

转移概率满足

$$\begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi, \tau) d\xi = 1 \\ f(\xi, \tau) = f(-\xi, \tau) \end{cases}$$

$\tau$  很小时, 展开为

$$n(x, t + \tau) = n(x, t) + \tau \frac{\partial n}{\partial t} + \dots$$

$$n(x - \xi, t) = n(x, t) - \xi \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \dots$$

代入得

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0$$

扩散系数

$$D = \frac{\overline{\xi^2}}{2\tau}$$

与前述扩散系数相同。转移概率也满足扩散方程

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \tau} f(\xi, \tau) - D \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} f(\xi, \tau) &= 0 \\ f(\xi, \tau) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi', 0) e^{-\frac{(\xi - \xi')^2}{4D\tau}} d\xi' \\ f(\xi, 0) &= \delta(\xi) \\ f(\xi, \tau) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}} e^{-\frac{\xi^2}{4D\tau}}\end{aligned}$$

### 11.3.3 无规行走

设粒子  $t = 0$  时位于原点，每隔时间  $\tau$  行走一步，步长  $\lambda$ ，总步数  $N = \frac{t}{\tau}$ ，设  $k$  步向  $+x$  方向

$$P_N(k) = \frac{N!}{k!(N-k)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

位置  $x = m\lambda$  的概率

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

当  $t \ll \tau$  时

$$P_N(m) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{m^2}{2N}}$$

相邻两位置  $m$  值之差为 2

$$\begin{aligned}P(x, t) &= \frac{P_N(m)}{2\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N \lambda^2}} e^{-\frac{x^2}{2N \lambda^2}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \\ \overline{x^2(t)} &= 2Dt\end{aligned}$$

## 11.4 涨落的时间关联

随机变量  $B(t)$  的时间关联函数

$$\begin{aligned}K_{BB}(t_1, t_2) &= \overline{B(t_1)B(t_2)} \\ K_{BB}(t_1, t_2) &= K_{BB}(t_1 - t_2) \\ -K_{BB}(0) &\leq K_{BB}(s) \leq K_{BB}(0), \quad \forall s \\ K_{BB}(-s) &= K_{BB}(s)\end{aligned}$$

存在关联时间  $\tau_B$

$$s \ll \tau_B, \quad K_{BB}(s) \rightarrow 0$$

对于 Brown 运动,

$$\begin{aligned}\frac{du}{dt} &= -\frac{u}{\tau} + A(t) \\ A(t) &= \frac{F(t)}{m} \\ u(t) &= u(0)e^{-t/\tau} + e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{\xi}{\tau}} A(\xi) d\xi\end{aligned}$$

设所有粒子初速度相同, 求系综平均

$$\begin{aligned}\overline{u(t)} &= u(0)e^{-t/\tau} \\ \overline{u^2(t)} &= u^2(0)e^{-2t/\tau} + e^{-\frac{2t}{\tau}} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{\xi_1+\xi_2}{\tau}} \overline{A(\xi_1)A(\xi_2)} d\xi_1 d\xi_2 \\ I &= \int_0^t \int_0^t e^{\frac{\xi_1+\xi_2}{\tau}} K_{AA}(\xi_2 - \xi_1) d\xi_1 d\xi_2\end{aligned}$$

坐标变换

$$\begin{cases} S = \frac{\xi_1+\xi_2}{2} \\ s = \xi_2 - \xi_1 \end{cases}$$

由于  $A(t)$  变化很快, 关联时间  $\tau_A$  远小于粒子平均速度的弛豫时间

$$\begin{aligned}K_A A(s) &= \delta(s) \\ \overline{u^2(t)} &= u^2(0)e^{-2t/\tau} + \frac{kT}{m}(1 - e^{-2t/\tau})\end{aligned}$$

## 11.5 涨落-耗散定理

在 Brown 运动中, 阻尼系数

$$\begin{aligned}\alpha = \frac{m}{\tau} &= \frac{m^2}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} K_{AA}(s) ds = \frac{m^2}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{A(t)A(t+s)} ds \\ x(t) &= \int_0^t u(\xi) d\xi \\ \overline{x^2(t)} &= \int_0^t \int_0^t \overline{u(\xi_1)u(\xi_2)} d\xi_1 d\xi_2 = \int_0^t \int_0^t K_{uu}(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2\end{aligned}$$

坐标变换

$$\begin{cases} S = \frac{\xi_1 + \xi_2}{2} \\ s = \xi_2 - \xi_1 \end{cases}$$

$$K_{uu}(s) = \overline{u(t)u(t+s)} = u^2(0)e^{-\frac{2t+s}{\tau}} + e^{-\frac{2t+s}{\tau}} \int_0^t \int_0^{t+s} e^{\frac{\xi_1 + \xi_2}{\tau}} \overline{A(\xi_1)A(\xi_2)} d\xi_1 d\xi_2$$

$$K_{AA}(s) = \overline{A(t)A(t+s)} = C\delta(s)$$

$$K_{uu}(s) = \begin{cases} u^2(0)e^{-\frac{2t+s}{\tau}} + \frac{C\tau}{2}e^{-\frac{s}{\tau}} \left(1 - e^{-\frac{2t}{\tau}}\right), & s > 0 \\ u^2(0)e^{-\frac{2t+s}{\tau}} + \frac{C\tau}{2}e^{\frac{s}{\tau}} \left(1 - e^{-\frac{2(t+s)}{\tau}}\right), & s < 0 \end{cases}$$

当  $t \ll \tau$  时

$$K_{uu}(s) = \frac{kT}{m} e^{-\frac{|s|}{\tau}}$$

$$\overline{x^2(t)} = \int_0^t dS \int_{-\infty}^{+\infty} K_{uu}(s) ds = t \int_{-\infty}^{+\infty} K_{uu}(s) ds$$

$$D = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} K_{uu}(s) ds = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{u(t)u(t+s)} ds$$

根据涨落回归假说，平衡态自发涨落的弛豫过程与非平衡态外加热力学力去掉后回归平衡态的弛豫过程遵循相同的宏观规律，联系了涨落与耗散

## 11.6 电路中的热噪声

Nyquist 定理：平衡态温度为  $T$  的电路系统，电阻  $R$  两端涨落电压的平方平均

$$\overline{V^2} = 4kTR\Delta\nu$$

谱密度

$$S(\nu) = 4kTR$$

借助 Brown 运动的理论，

$$L \frac{dI(t)}{dt} = -RI(t) + V(t)$$

$$K_{VV}(s) = \overline{V^2(0)}\delta(s)$$

$$\overline{V^2(0)} = 2kTR$$

$$\overline{I^2(t)} = I^2(0)e^{-\frac{2t}{\tau}} + \frac{kT}{L}(1 - e^{-\frac{2t}{\tau}})$$

$$\tau = \frac{L}{R}$$

$$K_{II}(s) = \frac{kT}{L} e^{-\frac{|s|}{\tau}}$$

涨落-耗散定理

$$R = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{V(0)V(s)} ds$$

### 11.6.1 时间关联函数的谱分解

对随机变量  $B(t)$ , Fourier 变换

$$B(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{B}(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

$$\tilde{B}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} B(t) e^{-i\omega t} dt$$

由于  $B(t)$  为实数,

$$\tilde{B}^*(\omega) = \tilde{B}(-\omega)$$

Fourier 积分定理

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} B^2(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{B}(\omega)|^2 d\omega$$

对时间关联函数 Fourier 变换

$$K_{BB}(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{K}_{BB}(\omega) e^{i\omega s} d\omega$$

$$\tilde{K}_{BB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} K_{BB}(s) e^{-i\omega s} ds$$

由  $K_{BB}(s)$  为偶函数且为实数

$$\tilde{K}_{BB}(\omega) = \tilde{K}_{BB}(-\omega) = \tilde{K}_{BB}^*(\omega)$$

$$K_{BB}(s) = \overline{B(t)B(t+s)} = \iint d\omega d\omega' \overline{\tilde{B}(\omega)} \tilde{B}(\omega') e^{i\omega s} e^{i(\omega+\omega')t}$$

$$\tilde{K}_{BB}(\omega) = \int d\omega' \overline{\tilde{B}(\omega)} \tilde{B}(\omega') e^{i(\omega+\omega')t}$$

左侧与  $t$  无关, 要对任何  $t$  均成立, 有

$$\overline{\tilde{B}(\omega)} \tilde{B}(\omega') = \overline{\tilde{B}(\omega)} \tilde{B}(-\omega) \delta(\omega + \omega') = |\tilde{B}(\omega)|^2 \delta(\omega + \omega')$$

$$\tilde{K}_{BB}(\omega) = |\tilde{B}(\omega)|^2$$

### 11.6.2 电路中热噪声谱密度

涨落电压

$$K_{VV}(s) = 2kTR\delta(s)$$

$$\tilde{K}_{VV}(\omega) = \frac{kTR}{\pi}$$

$$\overline{V^2} = \overline{V^2(t)} = K_{VV}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{K}_{VV}(\omega) d\omega = 4\pi \int_0^{+\infty} \tilde{K}_{VV}(\omega) d\omega$$

谱密度

$$S_V(\nu) = 4\pi\tilde{K}_{VV}(\omega) = 4kTR$$

要求

$$\nu \ll \frac{1}{\tau_V}$$

涨落电流

$$\tilde{K}_{II}(\omega) = \overline{|\tilde{I}(\omega)|^2}$$

$$\tilde{I}(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega)}{R + i\omega L}$$

$$\tilde{K}_{II}(\omega) = \frac{\tilde{K}_{VV}(\omega)}{R^2 + \omega^2 L^2} = \frac{kTR/\pi}{R^2 + \omega^2 L^2}$$

$$K_{II}(s) = \frac{kT}{L} e^{-\frac{|s|}{\tau}}$$

对于低频区,  $\nu \ll \frac{R}{L}$

$$\tilde{K}_{II}(\omega) = \frac{kT}{\pi R}$$