

# 高二物理竞赛 • 全部

学而思



# 目录

第一章 序	11
1.1 说在一切前面	11
1.2 本书编排	11
1.3 预备知识	11
1.3.1 力学	11
1.3.2 电磁学	11
1.3.3 热学	11
1.3.4 光学	11
1.3.5 近代物理	11
1.3.6 数学	11
第二章 运动学	13
2.1 时空与物质	13
2.1.1 时空观, 坐标系	13
2.1.2 物质	15
2.1.3 参考系, 物理规律与其不变性	17
2.2 运动的描述	18
2.2.1 质点的运动	18
2.2.2 刚体的运动	25
2.3 参考系变换	27
2.3.1 点变换	27
2.3.2 刚体变换	29
2.4 运动的牵连	29
2.4.1 接触系	29
2.4.2 纯滚系	30
2.4.3 约束系	31
第三章 动力学	33
3.1 牛顿定律	33
3.1.1 概述	33
3.1.2 牛顿第一定律	34
3.1.3 牛顿第二定律	34
3.1.4 牛顿第三定律	35
3.1.5 质点系与它的牛顿定律	36
3.1.6 非惯性系的处理	38
3.2 动量定律	38

3.2.1	质点的动量	38
3.2.2	质点系的动量	39
3.3	角动量定律	40
3.3.1	质点的角动量	40
3.3.2	质点系的角动量	41
3.4	能量定律	42
3.4.1	质点的动能	42
3.4.2	质点系的动能	42
3.4.3	其它能量形式	43
3.5	位力定律 *	46
3.5.1	质点的位力	46
3.5.2	质点系的位力	47
3.6	碰撞问题	48
3.6.1	二质点正碰	48
3.6.2	自由刚体的碰撞	51
3.6.3	多体碰撞	51
第四章	静力学	53
4.1	约束	53
4.1.1	约束分类	53
4.1.2	广义坐标与自由度	56
4.1.3	约束力与广义力	58
4.2	力系化简	61
4.2.1	静力学公理体系	61
4.2.2	力系向一点简化	65
4.3	平衡问题: 矢量力学	67
4.3.1	平衡问题的要素	67
4.3.2	平衡条件与判据	67
4.3.3	亚静定, 静定与超静定	69
4.4	平衡问题: 虚功原理	70
4.4.1	理想约束	70
4.4.2	亚静定问题的虚功原理	71
4.4.3	静定问题的求解	71
4.5	分析力学初步 *	72
4.5.1	用广义坐标表示能量	73
4.5.2	拉格朗日方程	75
4.5.3	再论冲击问题	77
4.6	平衡态稳定性	78
4.6.1	一自由度体系	78
4.6.2	多自由度体系	78
第五章	简谐振动	79
5.1	方程与谐振	79
5.1.1	简谐振动的定义	79
5.1.2	简谐振动的性质	79

5.1.3	简谐振动的判定	80
5.1.4	小振动	81
5.2	阻尼振动与受迫振动	82
5.2.1	阻尼振动	82
5.2.2	受迫振动	84
5.3	多自由度小振动 *	88
5.3.1	基于线性代数与分析力学的简正坐标求解	90
5.3.2	基于对称性的简正模判定与简正频率求解	94
5.4	非线性摄动 *	100
5.5	格波	100
第六章	万有引力	105
6.1	有心力下质点运动	105
6.1.1	运动的一般特征	105
6.1.2	有心力问题的求解	106
6.2	万有引力下天体运动	109
6.3	二体与潮汐	110
第七章	刚体	111
7.1	刚体的物理描述	111
7.2	平面平行运动	113
7.3	空间刚体运动 *	114
第八章	弹性体	117
8.1	弹性体的物理描述	117
8.2	弹性棒, 弹性绳, 弹性膜与弹性体	121
8.2.1	弹性棒	121
8.2.2	弹性绳	122
8.2.3	弹性膜	123
8.2.4	弹性体 *	124
8.3	弹性波	125
8.3.1	分离变量法	125
8.3.2	变量代换法	126
8.3.3	多维情况	126
8.3.4	再论格波	128
第九章	流体	129
9.1	流体的物理描述	129
9.2	定常流动动力学	132
9.3	黏滞流体动力学	133
9.4	流体中的波	134
9.5	波的色散	134
第十章	相对论	135
10.1	相对论运动学	135
10.2	相对论动力学	136

10.3 相对论连续物质	138
10.4 相对论电磁场	139
<b>第十一章 热力学第一定律</b>	<b>141</b>
11.1 热力学第零定律	141
11.2 热力学第一定律	142
11.2.1 准静态与非准静态过程	142
11.2.2 内能	143
11.2.3 功	144
11.2.4 热量	144
11.2.5 耗散	145
11.3 理想气体	146
11.3.1 理想气体的定义	146
11.3.2 理想气体物态方程	147
11.3.3 混合理想气体	149
11.3.4 理想气体的过程	150
11.4 开放系统的理想气体	154
11.4.1 静态平衡问题——重力场中的大气	154
11.4.2 能量守恒——伯努利方程	155
11.4.3 动量守恒——欧拉方程	156
<b>第十二章 热力学第二定律</b>	<b>159</b>
12.1 循环过程	159
12.1.1 热机与热泵	159
12.1.2 热机循环	162
12.2 理想气体的熵	164
12.3 热力学第二定律	166
12.4 熵的计算	169
12.4.1 理想气体的熵	169
12.4.2 固定热容固体熵	170
12.4.3 大热容恒温热库	170
12.4.4 传热熵	170
12.4.5 混合熵	170
12.5 热力学函数与其特性	172
12.5.1 四个热力学函数与四个状态参量	172
12.5.2 若干定理的证明	173
12.5.3 自由能的含义	178
12.5.4 化学势	179
12.6 近平衡态热力学 *	180
12.6.1 线性输运现象	180
12.6.2 传热的熵产生	183
12.6.3 普遍理论与昂萨格倒易关系	183
12.6.4 推证热电耦合的普遍规律	184

第十三章 液体与固体的性质	187
13.1 固体晶格论	187
13.1.1 经典晶格论	187
13.1.2 量子晶格论 *	190
13.2 固体电子论 *	195
13.2.1 德鲁特模型	195
13.3 液体的物态性质	196
13.3.1 液体性质综述与其微观成因	196
13.3.2 热容	197
13.4 液体的表面性质	198
13.5 极端条件下的其他物态	198
第十四章 相与相变摘要	195
14.1 相平衡	195
14.2 气液相变	195
14.3 连续相变	196
14.4 拓扑相变	196
第十五章 统计物理基础摘要	197
15.1 数学基础	197
15.1.1 概率与独立性	197
15.1.2 随机变量及其数字特征	198
15.1.3 信息熵	199
15.2 统计假设	203
15.3 麦克斯韦分布律	204
15.4 能均分定理	204
15.5 功, 热, 熵	204
15.6 量子与相对论	204
第十六章 光波与光线	205
16.1 界面上的反射与折射	205
16.1.1 光波与光线	205
16.1.2 菲涅尔公式	207
16.2 光线方程	211
16.2.1 光线方程与折射定律	211
16.2.2 光力类比	212
16.3 费马原理	213
第十七章 光学成像	215
17.1 傍轴光成像	215
17.1.1 物与像	215
17.1.2 球对称成像系统与符号法则	216
17.1.3 光具组成像	218
17.2 理想成像系统	219
17.2.1 作图法	220
17.2.2 基点基面性质	221

17.2.3 实例与望远系统	222
17.3 更多讨论 *	224
17.3.1 理想成像本质	224
17.4 非傍轴成像	226
<b>第十八章 光学仪器知识摘要</b>	<b>227</b>
18.1 光度学	227
18.1.1 色视觉	227
18.2 光阑与光瞳	228
18.3 眼睛	228
18.4 显微镜	228
18.5 望远镜	228
18.6 照相机	228
<b>第十九章 静电学</b>	<b>229</b>
19.1 电荷与电场	229
19.1.1 电磁相互作用与电荷	229
19.1.2 库仑定律	230
19.1.3 电场	230
19.2 两个定律与电势	233
19.2.1 电场的高斯定律	234
19.2.2 电势与电场的环路定律	235
19.2.3 总结	236
19.3 静电能	237
19.3.1 静电势能	237
19.3.2 自能与相互作用能	238
19.3.3 电场能	240
19.4 电荷体系	241
19.4.1 电偶极子	241
19.4.2 电荷密度	244
19.4.3 极化强度	245
19.4.4 若干对称带电体系的电场	247
<b>第二十章 导体与介质</b>	<b>251</b>
20.1 导体与静电平衡	251
20.1.1 绝缘体与导体	251
20.1.2 导体的特点	252
20.1.3 常见简单体系	256
20.2 电像法	258
20.2.1 半无限大空间的电像法	258
20.2.2 球面外与球面内的电像法	259
20.3 电介质	261
20.3.1 微观角度理解极化	262
20.3.2 宏观角度理解极化	264
20.3.3 微观与宏观的联系	268



20.4 再议静电能	269
<b>第二十一章 稳恒电流</b>	<b>273</b>
21.1 稳恒电流描述与形成	273
21.1.1 德鲁特模型	273
21.1.2 费米气观点 *	274
21.1.3 能带论 *	276
21.1.4 惯性, 阻尼与回复力	278
21.1.5 稳恒电流与形成条件	279
21.2 电路与电路方程	281
21.3 电路分析基础	284
21.3.1 电路的整体结构与拓扑学结论	284
21.3.2 电路问题的求解套路	287
21.4 电路分析方法	288
21.5 半导体	289
<b>第二十二章 静磁场</b>	<b>291</b>
22.1 电流与磁场	291
22.1.1 磁场地位与电流分布	291
22.1.2 毕奥-萨伐尔定律	292
22.2 两个定律与矢势	292
22.2.1 磁场环路定律	292
22.2.2 矢势与磁场高斯定律	293
22.3 电流体系	293
22.3.1 磁偶极子	293
22.3.2 磁化强度	294
22.3.3 若干对称体系的磁场	294
22.4 磁介质与磁能	295
22.4.1 微观角度理解磁化	295
22.4.2 宏观角度理解磁化	296
22.4.3 磁场能量	296
<b>第二十三章 电磁感应</b>	<b>297</b>
23.1 动生电动势	297
23.2 感生电动势	297
23.3 自感与互感	298
<b>第二十四章 麦克斯韦方程组</b>	<b>299</b>
24.1 麦克斯韦方程组	299
24.1.1 位移电流假说	299
24.1.2 麦克斯韦方程组	301
24.1.3 电荷在电磁场中的运动	305
24.2 平面电磁波	306
24.2.1 真空中的电磁波	306
24.2.2 介质中电磁波的传播	307
24.3 电磁场能量与动量	309

24.4 电磁波辐射	309
24.4.1 电磁辐射概论	309
24.4.2 偶极辐射	310
24.4.3 辐射的相对论变换	311
24.5 电磁学单位制	311
24.5.1 高斯单位制	311
24.5.2 洛伦兹-亥维赛单位制	311
24.5.3 自然单位制	311
<b>第二十五章 交流电路</b>	<b>313</b>
25.1 相量表示	313
25.1.1 拟稳条件与交流元件	313
25.1.2 电阻, 电容, 电感特性	313
25.2 常见电路	315
25.2.1 谐振电路	315
25.2.2 滤波电路	315
25.2.3 电报线方程, 再论拟稳条件	315
25.3 变压器	315
25.3.1 磁路定律	315
25.3.2 理想变压器条件	315
25.4 电能传输	315
25.4.1 发电机与电动机: 三相绕组	315
25.4.2 变电站与电线损耗	315
25.4.3 市电规范	315
25.4.4 电源适配器	315
<b>第二十六章 光的干涉</b>	<b>317</b>
26.1 标量波理论	317
26.2 分波面干涉	321
26.3 分振幅干涉	322
26.4 偏振干涉	323
26.5 相干性	325
<b>第二十七章 光的衍射</b>	<b>327</b>
27.1 光栅与波带片	327
27.2 衍射积分公式	328
27.3 波前分析法	328
<b>第二十八章 物理光学</b>	<b>329</b>
28.1 经典色散理论	329
28.1.1 复波矢与复折射率	329
28.1.2 经典电子论的解释	332
28.1.3 * 辐射阻尼与散射截面	335

第二十九章 量子论	339
29.1 黑体辐射	339
29.2 光粒子性	340
29.3 玻尔原子	341
29.4 物质波与波函数	341
第三十章 物理学尺度	343
30.1 宇观	343
30.2 宏观	343
30.3 介观	343
30.4 微观原子	343
30.5 微观亚原子	343



# 第十三章 液体与固体的性质

在讲解热力学基本规律的过程中,我们已经对气体,尤其是理想气体这样的热力学体系有了一定的了解.但是对于与我们的生活息息相关的**液体**(liquid)与**固体**(solid)两种**凝聚态**(condensed matter)我们还知之甚少.在此稍作一步展开介绍.

## 13.1 固体晶格论

### 13.1.1 经典晶格论

固体在此处实际上特指**晶体**(crystal).晶体应具有**长程序**(long-ranged order),也就是说组成的晶体的原子,分子,或者离子应体现出大范围的空间周期性.如图13.1所示,一整块物质如果完全由严格的周期性结构组成,那么一般其表面也是规则的几何形状,称作**单晶体**(single crystal).但是即使单晶体内部是充满着**缺陷**(defect)的,无论是原子的**缺失**(vacancy)还是**填隙**(interstitial),还是更复杂的面缺陷与体缺陷,都会使得晶体的不同区域变得孤立起来,常见的金属,冰,陶土,岩石都是由大量可视作晶体的晶粒拼接而成,在物理性质上丧失了单晶体所具有的各向异性而成为**多晶体**(polycrystal).最后还有丧失了长程序的**无定形体**(amorphous solid),又做非晶体,玻璃体.比如玻璃,蜡,塑料等,它们都不是晶体,但一般仍认为是固体.

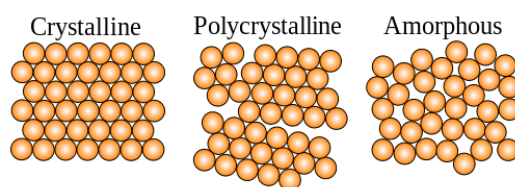


图 13.1: 单晶体,多晶体与无定形体

固体的结合方式在极大程度上决定了其热学性质,而固体的结合又在很大程度上依赖于其外层的电子在量子统计规律下的诸多行为.根据最后的结果我们可以粗浅地分类:

晶体类型	结合方式
原子晶体	局域在原子间的共用价电子对与原子实之间的相互吸引
离子晶体	一种原子的电子几乎完全被另一种原子剥夺形成离子,两种离子相互吸引
金属晶体	非局域的共享电子们与原子实们之间的相互吸引
分子晶体	分子与分子之间十分微弱的氢键,范氏相互吸引,还包含电偶极矩磁偶极矩相互作用

在某些较为简单的情形下,我们会认为固体可以拆解为两个体系,一是由**原子实**(atomic core)构成的**点阵**(lattice),一是参与原子间相互作用的所有**价电子**(valance electron)构成的**电子气**(electron gas).后者是那么地轻盈,但是却带有与原子实等量反号的电荷,这一点造成了如下的局面:体系的动能几乎由具有绝大多数质量的点阵承担<sup>1</sup>;而势能也由点阵的位置与变形来计算,对于电子的分布,总是遵循泡利不相容原理和

<sup>1</sup>其实这也是个量子效应,详见之后章节.

最小势能原理,故可由点阵位置计算.这种**平均场论**(mean field theory)的思想使我们写出体系的总能量来:

$$H = \sum_g T(\mathbf{v}_{i,g}) + V(\mathbf{r}_{i,g}) \quad , \quad i = 1, 2 \cdots n; g \in G$$

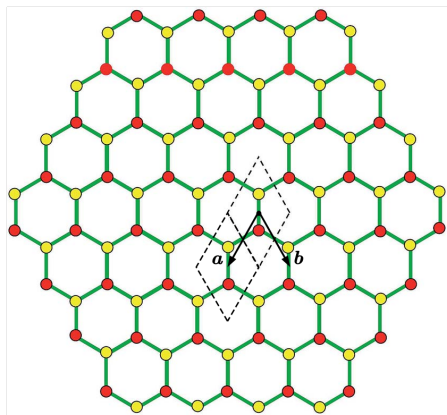


图 13.2: 石墨烯的结构

式中  $G$  表示所有**原胞**(unit cell)的集合,将一个原胞按照  $G$  的方式平移便得到了整个晶体,称作**布拉伐格子**(Bravais lattice).而每一个原胞都是全同的,内含  $1, 2 \cdots n$  号原子.以**石墨烯**(graphene)为例,**石墨**(graphite)实际上即由一层一层的石墨烯通过范德瓦尔斯力吸引而形成.每一层可以认为是一种平面型的原子晶体.其原胞由两个并不具有平移等价性的原子构成.原胞形状为菱形,故可以在  $x-y$  平面上按密铺,具有平移对称性,如果我们把沿两个  $x-y$  平面上独立方向的对称平移矢量  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  找到,那么所有平移对称性就能够被记做:

$$G = \{p\mathbf{a} + q\mathbf{b} | p, q \in \mathbb{Z}\}$$

从而能量的一种最简单的写法就是:

$$H = \sum_{pq} \frac{1}{2} m (\dot{x}_{1,pq}^2 + \dot{y}_{1,pq}^2 + \dot{x}_{2,pq}^2 + \dot{y}_{2,pq}^2) + \frac{1}{2} k [(x_{1,pq} - X_{1,pq})^2 + (y_{1,pq} - Y_{1,pq})^2 + (x_{2,pq} - X_{2,pq})^2 + (y_{2,pq} - Y_{2,pq})^2] + \frac{1}{2} m' (\dot{z}_{1,pq}^2 + \dot{z}_{2,pq}^2) + \frac{1}{2} k' (z_{1,pq}^2 + z_{2,pq}^2)$$

上式 1 表示上图中每一个原胞中的黄色原子的动能和势能,2 则表示红色原子的能量.这背后的原理是,首先动能自然是正比于速度的平方的,而势能在平衡位置  $(X_{i,pq}, Y_{i,pq}, 0)$  附近泰勒展开也至少是从二阶项开始.由于只考虑原子偏离平衡位置不多的情况,所以只保留最低阶的项.所以都是二次型.由于红色黄色原子在中心反演下对称,故两者系数  $m, k$  也是相等的.而在平面上的能量具有三重旋转对称性,具有这样的对称性的二次型只能在所有方向上都具有相同的系数,故连  $x, y$  的系数都是一样的.但是  $z$  方向的运动则可以具有不一样的系数  $m', k'$ .

这样极端的近似存在一个致命的缺陷:忽略了格点与格点之间的相互作用,下文我们将采取一种弹性原子链模型来弥补这个缺陷.但这个处理足以带来第一个关键的信息:我们发现上面一共具有 12 个平方项,这就是说,根据之前说过的,之后还将讨论的能均分定理,该单元的总平均能量为:

$$\varepsilon_{\text{cell}} = \frac{1}{2} kT \cdot 12 = 6kT$$

或者说对于这样的原子晶体(离子晶体,金属晶体也是类似的),其每一个原子上的平均能量就是:

$$\varepsilon = 3kT$$

这其实是一个普遍的性质,任何原胞里面如果具有  $n$  个原子,那么对应的动能项和势能项就会各有  $3n$  个,相当于每个原子平均具有三个动能项和势能项,对应三个运动的维度.从而平均能量就是  $3kT$ .那么整个晶体的总内能就是:

$$U = 3NkT = 3\nu RT$$

即晶体的摩尔热容是:

$$C_m = 3R$$

这是**杜隆-裴替定律**(Dulong-Petit law).有四点值得注意:

1. 以上摩尔热容指的是每一摩尔原子的热容.例如 NaCl 晶体,每一摩尔的 NaCl 应当按 2 摩尔原子计算.

2. 以上内能只计算了振动导致的热运动形式的能量. 晶格自己的结合能自然也是内能的一部分, 被我们直接处理为不变的常数而从“有效”内能中略去了. 如果考虑热膨胀甚至晶格的解离, 如熔化或溶解的过程, 显然这个过程内能的改变就会用到这一部分. 另, 对于固体来说等体热容和等压热容的差别很小可以忽略不计, 因为固体温度不同的体积膨胀与气体相比实在太细微.

3. 电子对热容的贡献被忽略了, 这个做法甚至是合理的. 背后有一定的量子力学原理: 电子被量子效应束缚在定态上: 它们要么是束缚电子处于原子轨道中, 要么是价电子处于分子轨道上, 甚至金属中的自由电子也其实是在一定的能带结构中, 本质上还是被所有原子实束缚. 故计算表明室温下这些电子产生的热容是可以忽略不计的. 在室温下, 即使是金属, 它们的热容与杜隆-裴替定律符合地也是相当地好的. 但是在较高的费米温度(Fermi temperature)量级开始, 其热容明显大于  $3R$ . 量级基本上在几万开尔文. 这个温度下基本上物质也称为等离子体态而不是固态了.

4. 最后, 晶格热容低温下杜隆-裴替定律也会失效. 也是与量子效应有关. 典型的温度称作德拜温度(Debye temperature). 明显低于德拜温度时晶格热容将迅速减小. 常见金属的德拜温度在室温附近, 而非金属单质的德拜温度往往较低. 如果温度特别低, 那么可以证明晶格的热容将正比于温度的 3 次方, 而电子造成的热容将正比于温度的 1 次方. 之后我们会做简要讨论.

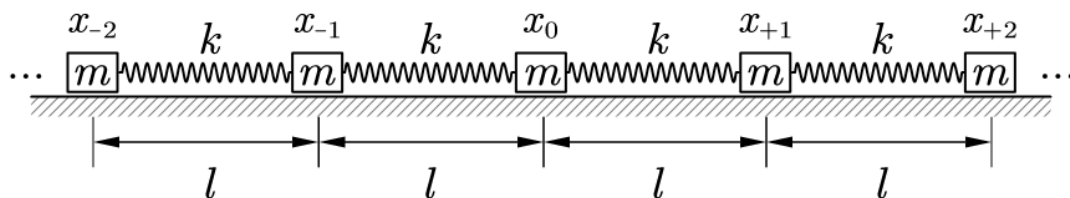


图 13.3: 弹性

认为固体单元之间有十分简单的平方形式的弹性势能, 这是近似但实用的. 正如弹性(elasticity)的概念正发源于其中, 在简化的一维原子链模型下, 正如力学的弹性体中所描述的那样, 这样一个体系就会产生弹性. 其纵向的弹性模量为:

$$F = K \frac{\Delta L}{L} \Rightarrow K = kl$$

那么沿三维晶体的一条原子链方向的拉伸压缩形变的杨氏模量, 就可以不严谨地认为是以上的  $K$  除以每一条原子链“占据”的截面积. 但是这个模型有一个缺点: 温度升高以后原子仅仅是围绕既定的平衡位置做热振动, 从而就无法产生正常固体具有的热膨胀(thermal expansion)现象.

为了解释热膨胀现象我们就需要对既定的模型进行适度的扩充. 其实热膨胀可以简单地来自于其相互作用的非谐性(anharmonicity). 简谐的受力是线性回复的, 简谐的势能是至多二次的多项式的形式, 势能函数的图像是标准的抛物线. 但是只要在势能函数中最小增添一个三次项, 就可以导致势能的非谐性. 对于任意非线性力的势能函数组成的一维原子链, 热膨胀其实就来自这个势能的非零三阶导数. 例如, 我们依然认为一维原子链中, 只有相邻的两个原子之间才有相互作用, 例如形式为李纳-琼斯势能(Lennard-Jones potential)<sup>2</sup>:

$$V(u) = V_0 \left[ -2 \left( \frac{u_0}{u} \right)^6 + \left( \frac{u_0}{u} \right)^{12} \right]$$

这样在平衡的时候(无热振动), 相邻原子之间的距离为  $l = u_0$ . 即势能曲线的最低点对应的距离. 在该点处, 该势能的二阶展开给出了这个模型对应的简谐模型中的劲度系数  $k$ :

$$V = V(u_0) + \frac{1}{2} V''(u_0)(u - u_0)^2, \quad k = V''(u_0) = 72 \frac{V_0}{u_0^2}$$

<sup>2</sup>然而这个势能适用于不带电, 无偶极矩, 不成化学键的两个原子或分子之间的作用力. 其他的力一般更强而具有更低的幂次.



现在  $u - u_0$  表示的是两个质点的间距. 现在用  $x$  表示它, 如果势能仅仅是上式给出的:

$$V = -V_0 + \frac{1}{2}kx^2$$

这样的势能就不会产生热膨胀的效果, 经典物理的观点是, 如果体系以一定形式在这样一个势能平衡位置处振动, 往左往右位移的幅度和停留时间都是对称的, 那么平均起来相当于两原子平均距离没有改变. 其实更精确的观点应当是: 其原子间的距离应当满足一个玻尔兹曼分布. 现在让我们考虑泰勒展开的三阶项:

$$V'''(u_0) = -1512 \frac{V_0}{u_0^3}$$

即势能变为:

$$V = -V_0 + \frac{1}{2}kx^2 + \frac{V'''(u_0)}{6}x^3 = -V_0 + cx^2 - gx^3, \quad g = 252 \frac{V_0}{u_0^3}$$

根据玻尔兹曼分布 (之后章节会有介绍) 的理论, 分子之间的平均距离对应的  $x$  的计算公式应当是:

$$\langle x \rangle = \frac{\int x e^{-V/k_B T} dx}{\int e^{-V/k_B T} dx}$$

在计算中做如下近似:

$$e^{gx^3/k_B T} \approx 1 + \frac{gx^3}{k_B T}$$

得到以上积分为:

$$\langle x \rangle = \frac{\frac{3\pi^{1/2}(k_B T)^{3/2}g}{4c^{5/2}}}{\frac{\pi^{1/2}(k_B T)^{1/2}}{c^{1/2}}} = \frac{3g}{4c^2} k_B T$$

这就可以给出热膨胀系数(thermal expansion coefficient) 的值:

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha T \Rightarrow \alpha = \frac{3k_B g}{4u_0 c^2}$$

这个热膨胀系数实际上是线膨胀系数, 体膨胀系数, 由小量近似方法容易得到, 应是线膨胀系数的三倍. 在温度变化范围不大的情况下, 这两个系数根据公式都是常数, 所以固体的长度和体积分别按照以下公式变化:

$$\alpha_V = 3\alpha_L = 3\alpha$$

$$L = L_0(1 + \alpha T), \quad V = V_0(1 + \alpha T)$$

其中  $L_0, V_0$  为假想的外推到绝对零度时的原长, 原体积.

类似于热容的性质, 把简谐的势能改为非谐的情况下, 尽管产生了一个热膨胀系数, 但是它其实完全是个常数. 在温度较低的情况下, 热容的杜隆-裴替定律和线膨胀系数的上理论公式将会同时失效.

### 13.1.2 量子晶格论 \*

此前在力学中我们讨论过两个模型:

一是连续介质的弹性波模型. 在一个杨氏模量为  $E$  的密度为  $\rho$  的无限长的自由棒<sup>3</sup>的弹性运动模式中, 值得注意的是以下基础的行波解:

$$\xi(t) = A \cos(\omega t - \kappa x + \varphi), \quad \frac{\omega}{\kappa} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

<sup>3</sup>我们也说过, 如果是连续的三维介质, 一个波矢  $\kappa$  下就存在更复杂的三个振动模式, 纵波与其平行, 横波与其垂直. 其波速依赖于材料剪变模量  $G$  和体弹性模量  $K$ :

$$v_P = \sqrt{\frac{K + 4G/3}{\rho}}, \quad v_S = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$



二是考虑宏观物质实际上是由离散的单元所构成的格波模型. 我们也得到了以下行波解:

$$x_n(t) = A \cos(\omega t - n\kappa l + \varphi) \quad , \quad \omega^2 = \frac{4k}{m} \sin^2 \frac{\kappa l}{2}$$

在两个问题中,  $\omega, \kappa$  都是满足色散关系下可连续取值的. 而研究本征模式可替代研究单个质元或格点的运动, 因为整个体系的运动除了看做所有单个质元或格点的运动的组合, 也可以分解为本征模式的叠加:

$$x_n(0) = \int_{-\pi/l}^{\pi/l} [A(\kappa) \cos n\kappa l + B(\kappa) \sin n\kappa l] d\kappa$$

上式其实是一种**离散傅里叶变换**(discrete fourier transform, DFT)<sup>4</sup>, 这一点在接下来的分析中将会变得明了. 其中  $\kappa$  的取值范围在**第一布里渊区**(first Brillouin zone):

$$-\frac{\pi}{l} < \kappa \leq \frac{\pi}{l}$$

这是因为  $\kappa + j \cdot 2\pi/l$  与  $\kappa$  对应的两种振动模式没有任何区别: 相邻两个格点振动的相位差只是多了  $2\pi$  的整数倍.

出于三个考虑: a. 以上离散傅里叶变换的  $A(\kappa), B(\kappa)$  算法并不直观. b. 真实热学体系并不是无限长原子链, 而是具有粒子数  $N$ . c. 虽然真实热学体系总是存在复杂的边界条件, 但是在远离边界的区域选取一个粒子数为  $N$  的子系统时, 边界与内部变得没有区别. 综合考虑我们重新建立一个类似于格波模型的有限原子链模型:

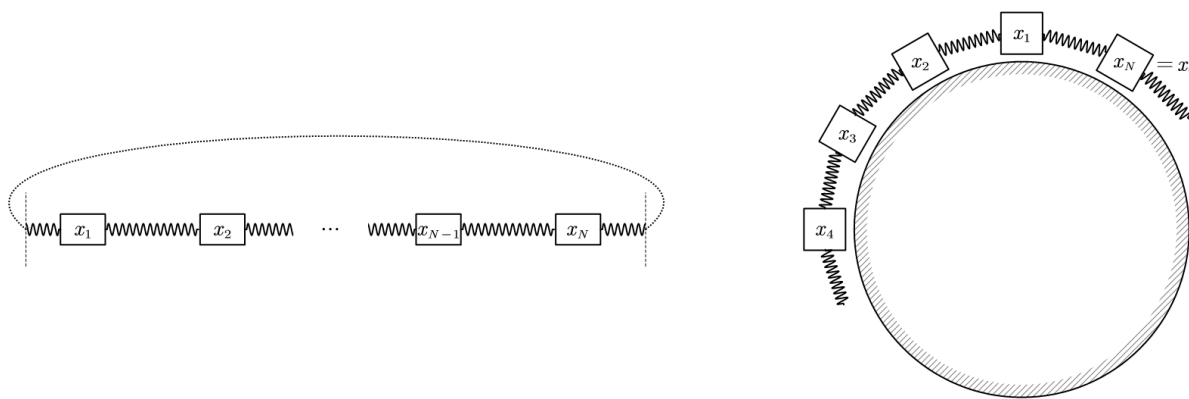


图 13.4: 周期性边界条件

如上图左,  $N$  个原子排成链状. 并给予其周期性边界条件:

$$x_0 = x_N$$

物理上可以理解为这  $N$  个原子绕成了环状. 如果  $N$  很大, 这样的体系就能反应一般的热学链条内部的性质. 在这个条件下,  $\kappa$  的取值就变得有限:

$$N\kappa l = j \cdot 2\pi \quad j = 1, 2, 3 \cdots N$$

故总共只有  $N$  种可能的振动模式, 第  $j$  种模式下:

$$x_n(t) = A_j \cos(\omega_j t - n\kappa_j l + \varphi) \quad , \quad \omega_j^2 = \frac{4k}{m} \sin^2 \frac{\kappa_j l}{2}$$

为了使得推导更简洁, 引入复数表示法. 将以上模式叠加计算系数:

$$x_n(0) = \sum_{j=1}^N A_j e^{-2\pi i \frac{nj}{N}}$$

<sup>4</sup>更准确的来讲是 DTFT

十分关键的一点是, 我们不是单纯把上式看做零时刻的坐标确定每一种模式的强度系数  $A_j$  的决定式. 而是直接看做一种任意时刻都恒成立的坐标变换:

$$x_n = \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \frac{nj}{N}}$$

这个变换就是真正意义上的离散傅里叶变换. 它的逆变换与通常的傅里叶逆变换形式类似. 只需要计算:

$$\sum_{n=1}^N x_n e^{2\pi i \frac{nj'}{N}} = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \frac{nj}{N}} e^{2\pi i \frac{nj'}{N}} = \sum_{j=1}^N \left( \sum_{n=1}^N e^{2\pi i \frac{n(j'-j)}{N}} \right) q_j$$

括号内的求和式在  $1 \leq j, j' \leq N$  时仅有  $j = j'$  才不为零, 此时指数函数取 1 求和  $N$  次. 故:

$$\sum_{n=1}^N x_n e^{2\pi i \frac{nj'}{N}} = N q_{j'}$$

从而得到此前坐标变换的逆变换:

$$q_j = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n e^{2\pi i \frac{nj}{N}}$$

这个变换可不止是  $q_j(0)$  表示体系振动分解为本征模式的一个系数的作用那么简单, 它可以直接改写这个体系的动能和势能函数. 首先将动能和势能形式改写成:

$$T = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} m \dot{x}_n^2$$

$$V = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} k (x_n^* - x_{n-1}^*)(x_n - x_{n-1}) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N 2k x_n^* x_n - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N k (x_n^* x_{n-1} + x_{n-1}^* x_n)$$

代入以上变换并化简得到:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N N m \dot{q}_j^2$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N 2Nk \left( 1 - \cos \frac{2\pi j}{N} \right) q_j^* q_j = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N 4Nk \sin^2 \frac{\pi j}{N} q_j^* q_j$$

这就可以直接看出. 整个体系变成了  $j = 1, 2 \cdots N$  对应的谐振子的直接合成:

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} N m (|\dot{q}_j|^2 + \omega_j^2 |q_j|^2) \quad , \quad \omega_j^2 = \frac{4k}{m} \sin^2 \frac{\kappa_j l}{2} \quad , \quad \kappa_j = \frac{2\pi j}{Nl}$$

所以, 通过命  $N \rightarrow \infty$ . 我们就可以得到此前的无限长原子链方案对应的模式系数与其确定方法:

$$x_n(0) = \int_{-\pi/l}^{\pi/l} [A(\kappa) \cos n\kappa l + B(\kappa) \sin n\kappa l] d\kappa$$

$$A(\kappa) = \frac{l}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_n(0) \cos n\kappa l \quad ; \quad B(\kappa) = \frac{l}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_n(0) \sin n\kappa l$$

至此更值得我们注意的反而是  $N$  个粒子组成的满足周期性边界条件的情况. 我们通过坐标变换将初始的粒子坐标代换为  $N$  个广义坐标  $q_j$ . 这样体系的能量直接变成了  $N$  个谐振子项:

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} N m (|\dot{q}_j|^2 + \omega_j^2 |q_j|^2)$$

那么容易看出每个谐振子的广义坐标就会随时间做简谐振动:

$$q_j = A_j e^{i\omega_j t} + A'_j e^{-i\omega_j t}$$

这里的“谐振子”，已经从经典物理中的谐振子概念迈进了更抽象的层面。经典物理的谐振子  $H = m\dot{q}^2/2 + kq^2/2$ ，系数  $m, k$  通常有所指，而且指向某个具体的物理实体的属性。比如单摆若视作谐振子，摆角视作广义坐标  $q = \theta$ ，则系数  $m$  指单摆对悬挂点的转动惯量，而  $k$  值则是单摆质量、摆长与重力加速度三者的乘积。我们这里通过坐标变换得到的  $N$  个谐振子，每一个谐振子代表的是**集团行为**(aggregate behavior)，从因果性上看，任何一个格点的运动将对相邻的格点产生动力学影响，从而从来都无法看成是独立的振子。但是分解为广义坐标对应的谐振子后，振子与振子之间的影响就不再存在了。

基于这一点，从经典的热学理论就可以判定， $N$  个振子上的动能和势能就是体系的内能。但又由于能均分原理，这个内能就是：

$$U = N \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} kT = NkT = \nu RT$$

这里是一维原子链。如果考虑三维情形，那么上式就回到了此前提过的杜隆-裴替定律：

$$U = 3\nu RT$$

但这个坐标变换处理的意义绝对不仅限于在考虑原子间相互作用的情形下得到了一个与不考虑相互作用而采取平均场论的思想得到的结果一致的结果，它的下一步是考虑能量尺度较低下的**元激发**(elementary excitation)。

我们应当已经知道，在氢原子的电子能量函数下：

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

可以得到其角动量和能量的量子化：

$$L_z = m\hbar \quad , \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

$$E = -\frac{E_0}{n^2} \quad , \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

其背后的物理规律为某在  $\hbar$  的尺度下才发挥显著功能的量子定律<sup>5</sup>。那么容易想见，虽然经典谐振子能量连续。但是如果考虑量子效应，一个量子谐振子：

$$H = \frac{1}{2} m(\dot{q}^2 + \omega^2 q^2) \quad , \quad q \text{ 存在不确定性}$$

只要其振动能量足够小，就也可以看到其能级的量子化现象。量子理论的推导给出了一个非常简洁的公式<sup>6</sup>：

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

这就是说，谐振子的振动幅度不是连续的而是离散的<sup>7</sup>，不同的振动幅度之间只能以一份一份的形式叠加运动剧烈程度，每一份叠加的能量量子我们就称作元激发：

$$E = \hbar\omega$$

在原子链中的元激发更值得留意，它是集团模式的元激发，每一份元激发代表了某种在总质量  $M$ ，总长  $L$  的  $N$  原子链中传播的行波。而且由于：

$$H = \sum_{j=1}^N H_j \quad , \quad H_j = \frac{1}{2} M(|\dot{q}_j|^2 + \omega_j^2 |q_j|^2) \quad , \quad \kappa_j = \frac{2\pi j}{L}$$

故这样的元激发一共有  $N$  种。每一种都具有具体的波矢  $\kappa_j$  与角频率  $\omega_j$ 。引人注意的是，如果计算元激发的总动量，不难发现：

$$p_j = \hbar\kappa_j$$

<sup>5</sup>暗示薛定谔方程。

<sup>6</sup>思考：如果用相空间面积量子化是否可以得到相同的结果？

<sup>7</sup>准确的说法是振动幅度是不确定的，但造成了离散的能级

单个元激发具有动量和能量,就好像水面上的一朵浪花,给人以类似移动的物体的直觉,当然真正在运动的是造成元激发的物质粒子.但是固体中物质粒子却不能像元激发那样长途迁徙.能否把单个元激发也形式地视作某种粒子?这种观点其实是被物理学普遍采用的.这样的粒子称作**准粒子**(quasiparticle).它的含义是量子化的集团运动模式:

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar\kappa$$

对于波来说,一个重要的结论为,如果考虑波包的运动,其中心速度应为群速度:

$$v_g = \frac{d\omega}{d\kappa}$$

这个式子即色散关系,它在量子理论下将具有更加直白的含义.我们考虑一个向前以  $v_g$  传播的波包,并把它看做元激发或若干元激发的相干态.那么作为准粒子,根据元激发具有的能量动量公式,比较不同  $\omega, \kappa$  的准粒子就有:

$$v_g = \frac{dE}{dp}$$

甚至可以写为矢量式:

$$dE = \mathbf{v}_g \cdot d\mathbf{p}$$

如何理解这个式子?设想在准粒子上作用一个力  $\mathbf{F}$ , 时间为  $dt$ . 那么力为准粒子带来的动量和动能改变就分别可以参考经典的动量定律和动能定律:

$$d\mathbf{p} = \mathbf{F}dt$$

$$dE = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_g dt$$

上式代入下式就可以得到:

$$dE = \mathbf{v}_g \cdot d\mathbf{p}$$

从这个推导来看,把元激发作为准粒子看是贴切的.它继承了经典物理中关于粒子的一些关键性质.

从原子链推广到固体.固体内部晶格振动分解为本征模式行波后的元激发,我们把这样的准粒子称为**声子**(phonon).

声波,连续介质之体波也.声子就是固体<sup>8</sup>中声波的量子.固体的声速,其实就是声子的群速度,它符合色散关系:

$$v_g = \frac{dE}{dp}$$

固体中传播声波时,完全可以把它看做大量声子在固体中做  $v_g$  的匀速直线运动.注意我们尚未考虑声子间的相互作用<sup>9</sup>,故声子运动过程是没有任何阻力的.这样热学固体系统就十分奇妙地简化为了一个由声子构成的理想气体系统.

然而话又反过来说,声子系统与理想气体系统还是有着不小的差异的:

理想气体,由  $N$  个粒子构成,每一个粒子 3 个平动自由度,还可能由内禀自由度,每一个自由度上能量连续<sup>10</sup>:

$$U = N(\overline{\varepsilon_x} + \overline{\varepsilon_y} + \overline{\varepsilon_z} + \cdots)$$

声子系统,由  $3N$  个独立振子构成,每一个振子上的元激发称作声子,而这样的元激发可以用任意个:

$$U = \sum_{j=1}^{3N} \varepsilon_j, \quad \varepsilon_j = \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_j$$

<sup>8</sup>液体中的声波的量子往往更复杂,如常常会产生**旋子**(roton)

<sup>9</sup>它将由格点之间相互作用的非谐效应造成,当然晶格缺陷也会造成声子的散射.

<sup>10</sup>当然只要能量足够小,照样也可以提出量子版本的理想气体模型

这样的区别当然就能体现在热学性质上. 具体推导过程还需要参考此后关于统计物理的章节. 从热容和热导率结果上来说:

理想气体单分子平动动能服从玻尔兹曼分布. 故平均动能为:

$$\overline{\varepsilon_x} = \overline{\varepsilon_y} = \overline{\varepsilon_z} = \frac{1}{2}kT$$

但是每一个振子上的平均能量却服从玻色-爱因斯坦分布. 故平均能量只有:

$$\overline{\varepsilon_j} = \frac{\hbar\omega_j}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{kT}} - 1}$$

可见只有当  $\hbar\omega_j \ll kT$ , 每一个振子上的平均能量才回归经典物理结果 (动能 + 势能两个平方项):

$$\frac{\hbar\omega_j}{kT} \ll 1: \quad \overline{\varepsilon_j} \simeq kT, \quad U = 3\nu RT$$

故在高温下, 的确固体热容与  $3R$  较为符合. 但是低温下, 正如后文将论述的那样, 较高角频率的振子很难被激发, 故统计振子内能时将存在“截断”. 这导致热容与温度的三次方成正比:

$$T \rightarrow 0^{11}: \quad U = CT^4, \quad C_V = 4CT^3$$

固体的导热与理想气体的导热机理相似吗? 原则上来说相似: 都是粒子在运动过程中不断受到散射作用而造成热导率. 但是声子的散射比较复杂: 考虑固体格点之间非谐势能会造成多声子散射过程, 或是考虑固体内的缺陷也会造成声子散射. 一般来说固体热导率不仅与温度呈现分段函数关系, 还依赖于固体的制备方式, 纯度或掺杂浓度, 低温下甚至依赖于固体的尺寸. 本书不做展开.

## 13.2 固体电子论 \*

促使现代固体物理理论成型的早期工作涉及金属的物理性质的测量, 一是纯粹的热学特性如热容和热导率, 一是纯粹的电学 (输运) 特性如电导率, 还有若干热电耦合特性与磁电耦合特性. 即使从直接的感官上说, 金属的大量性质异于通常的固体是显而易见的, 特殊的光泽, 良好的延展特性, 优异的导电导热特性. 稍加思考便不难想到这些都与金属中的电子运动的独特性有关.

但是就是对于金属电子论的早期研究, 物理学家们遇到了很大的困难: 大量实际测量结果并不能符合理论的预期. 尤其是金属的热容: 例如洛伦兹曾经就疑惑不解: 电子能够参加电的传导, 那么就应该视作在运动, 怎么对于热容又没有贡献? 实际观测金属热容扣除晶格热容以后, 电子贡献的热容低于视作理想气体热容的 1%. 这个问题只有到了泡利不相容原理与狄拉克-费米分布被发现之后才得到解答.

固体中的电子分为两大类: 一类是可以自由运动的**传导电子**(conduction electron), 在所有原子间自由游走<sup>12</sup>, 低温下到了固体边缘被势垒反弹回来; 第二类电子就是**束缚电子**(bound electron), 它被仅局限在空间中特定区域而无法转移的电子, 细分又有两类: **紧束缚电子**(tight binding electron) 与氢原子模型中的电子类似, 在单个原子内存在, 往往是原子外的内层电子, 经典地看可以认为在原子轨道上运动; 以及**价电子**(valance electron) 或**成键电子**(bonding electron), 它们在若干原子间来回运动.

可以想见, 传导电子对固体的热学性质会有较大的影响, 束缚电子主要只对固体的电学特性造成改变. 金属含有大量传导电子, 我们下面主要来研究它.

### 13.2.1 德鲁特模型

本节内容将在本书下册的电磁学中稳恒电流章节有一个更加偏向电磁学的论述. 读者可以作为参考.

1900 年前后德鲁特 (P. Drude) 和洛伦兹 (H. A. Lorentz) 等人提出**德鲁特模型**(Drude model), 这个

<sup>11</sup>更准确的说法是  $T \ll T_D$ , 温度远小于德拜温度.

<sup>12</sup>不一定所有方向, 比如石墨导电只发生在层内.



- 经典理论为**德鲁特模型**(Drude model), 把电子视作类似理想气体, 在原子实间做匀速直线运动, 平均速率为  $v$ , 频繁发生碰撞, 碰撞自由程  $\lambda$ , 自由时间  $\tau$ , 经典理论给出其输运的两个特性: 电导率与热导率:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad ; \quad \kappa = \frac{1}{3}nc\lambda v$$

- 经典理论对平均速率, 自由程与自由时间的估计都严重偏离真实值好几个量级, 电子质量也应该修正为有效质量才准确. 但最后对电导率, 热导率的估计仅差几倍, 但仍然没有解释金属的热容为什么没有因为电子热运动而增加的问题.
- 考虑到电子的波动性, 不确定原理告诉我们电子的波函数的弥散范围至少能扩展到原子的尺寸. 把电子处理为波得出了单电子的**布洛赫波理论**(Bloch wave theory), 而且得出了电子运动动量与能量之间的独特色散关系, 也就是电子的**能带结构**(energy and structure), 能量既不是像真空中电子那样连续也不是像原子内电子那样有能级, 而是介于两者之间. 价电子将一个能带填满处于满带, 故不导电; 而导电的电子处在未填满的能带.
- 同时, 与原子中的电子一样, 电子要符合**泡利不相容原理**(Pauli exclusion principle), 能带中的电子往往是从最低能量的静止态往上填充, 填充到其动能约为几个电子伏的**费米能级**上. 即使在常温下, 电子在各个能级上的自带能量也会远大于热力学特征能量  $kT$ , 所以它不是符合麦克斯韦-玻尔兹曼分布, 而是符合由于电子作为**费米子**(fermion) 其微观特性带来的**费米-狄拉克分布**(Fermi-Dirac distribution). 这样的电子体系是**强简并气体**(strongly degenerate gas).
- 部分绝缘体**带隙**(band gap) 较窄, 部分处于满带的电子可以因为热运动激发到空带. 这就成为了**本征半导体**(intrinsic semiconductor). 激发的电子数密度若为  $n$ , 那么载流子就为数密度  $n$  的电子和数密度  $p = n$  的空穴:

$$p \cdot n \propto e^{-\frac{V_g}{kT}} \quad ; \quad \sigma = pe\mu_p + ne\mu_n$$

其中  $\mu = e\tau/m$  为迁移率, 为速度正比于外力的系数.

- 掺杂半导体分为 p 型和 n 型, 主要载流子为空穴 p for positive 和电子 n for negative. 用它们制作的**pn 结**(pn junction) 进一步就是各半导体晶体管的基元了. 在 pn 结内电子的输运有两大类: **扩散电流**(diffusive current) 和**漂移电流**(drift current).

## 13.3 液体的物性性质

### 13.3.1 液体性质综述与其微观成因



图 13.5: 在有“弹性”的液体上行走

液体在很多方面与气体相似, 而与固体区分开来. 具体来说, 液体没有固定的体积易于流动; 没有弹性只有黏性; 黏度与压缩系数比气体倒是大不少, 这得益于其接近固体的高密度; 热容, 热导率等更细节的内容我们后几节详细阐述; 微观细节则在以后章节中加以说明. 最后, 我们指出特殊条件下液体也具有某些与固体相似的性质, 尤其是当变形率十分的急剧时. 这种现象是**非牛顿流体**(non-newtonian fluid) 的一种典型, 比如图13.5中用玉米面粉与水和成的**欧不裂**(oobleck) 就是一种典型的一旦作用力变化十分快, 就会主要表现出弹性固体的性质而不是液体的流动性的材料, 所以人才可以在液面上快步走动而不会陷进

去.但使我们把液体固体彻底区分开来的主要原因是因为固体具有**序**(order),而且是**长程**(long range)的序<sup>13</sup>.

液体内一般无序.每一个单元周围的若干近邻粒子距离不像固体那样几乎取固定值,也不像气体那样剧烈变化.而是在一个特定的范围内分布.用近邻粒子随半径的分布的方式来研究液体和固体气体的区别是一种行之有效的方法.利用 X 射线衍射的方法可以得到物质内部单元之间距离分布的信息.这样可以得到系统的**径向分布函数**(radial distribution function),即粒子体密度随与中心粒子距离的分布函数.如图13.6所示为氦的三态的模拟计算后的径向分布函数.

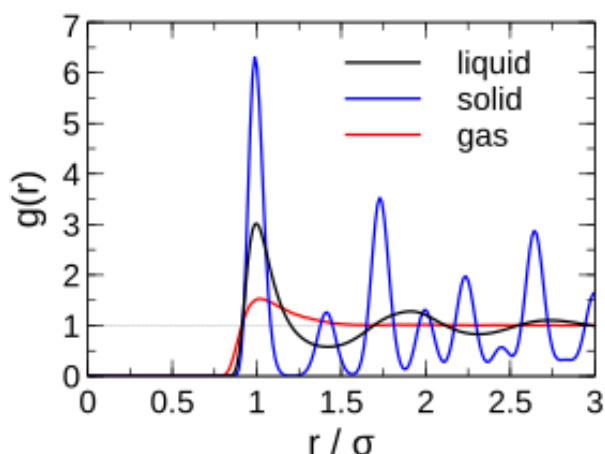


图 13.6: 径向分布函数

径向分布函数为“表”,相互作用形式为“里”.

从径向分布函数可知: 气体仅有当两个分子较为靠近时

径向分布函数才略有升高并随半径减小迅速趋于零,从中可以分析出两个分子靠近则产生吸引,势能降低,玻尔兹曼分布下造成概率增加.而通过固体径向分布函数可以看出即使在半径较大的情况下分子也具有长程序.而液体则短距离下径向分布函数类似固体,长距离下类似气体.即在短距离下吸引力占据主导作用,分子团可以形成局部的“类晶区”,但是在长距离下则不具有平移不变性.

而如果考察液体分子之间相互作用的形式.液体可以分为以下类型:

- **范德瓦尔斯液体**(van der Waals liquid)

由无固有电偶极矩分子构成的液体,其分子之间相互作用力为范德瓦尔斯力,这是一种由于量子效应导致的与分子之间感应产生电偶极矩有关的力.经验公式是为其引入前文也介绍过的**李纳-琼斯势能**(Lennard-Jones potential):

$$V(r) = -\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right]$$

下一章相变将详细研究这种力同时造成的气体与液体的性质.

- **极性液体**(polar liquid):

构成液体的单元存在固有电偶极矩则为极性液体,在极性液体中,有存在一类单元之间有着较强吸引作用的液体,水就是其中的典型代表.称作**缔合性液体**(associated liquid).缔合性液体性质非常不同于非缔合性的对应液体,热学上通常具有较大的黏滞,反常的压缩与热容特性.甚至会造成**液液相变**(liquid-liquid phase transition, LLPT).

- 金属液体

### 13.3.2 热容

- 微观结构: 局部有序,有“类晶区”概念,**径向分布函数**(radial distribution function)与固体相似.但无**长程序**(long range order).原子分子时停时动,也区别于固体,但不像气体那样仅当碰撞时才短暂停驻片刻.
- 热容: 一般来说,按原子的摩尔数计算,才有等压等体热容约为  $3R$
- 热膨胀: 部分液体与晶体反常膨胀,结晶过程也不是收缩反而是膨胀,一种解释是加热使得一些固体到液体成键倾斜以后更有利于在其他方向节省空间.

<sup>13</sup>凡事皆有例外,**液晶**(liquid crystal)就有长程序的液体,**非晶体**(non-crystalline)便是无长程序的固体.更准确的液体固体区分方式应该要看结合强度.

- 黏度: 液体一般温度越高黏度越小. 这是因为不同于气体黏度, 液体黏度更像固体那样, 靠的是相互作用形成的“激发”. 而热运动加剧时液体分子间相互作用更难形成结果, 比如两个原子很难形成一种亚稳态的“集团”.

### 13.4 液体的表面性质

- 液体与气体交界面为**表面**(surface), 与固体交界面为**界面**(interface). 表面一般就若干个分子层那么厚, 表面的分子数密度由于过渡到气体中所以明显会降低. 界面则可能降低可能升高.
- 分子与分子间相互吸引形成内聚力, 它的计算一般包括在体的内能中. 但表面与界面的形成会改变能量, 叫做表面能与界面能. 它正比于其面积  $S$ . 习惯上:

$$W_s = +\sigma_s S = +\sigma_{lg} S$$

$$W_i = -\sigma_i S = -(\sigma_{ls} - \sigma_{gs}) S$$

前者  $S$  为液体表面面积. 后者  $S$  为液体固体接触的界面面积, 就是说要考虑由于液体与固体的接触使得固体与气体少接触了相同的面积可能导致的  $\sigma_{gs} S$  能量, 尽管这一项几乎总是可以忽略.  $\sigma_{ls}$  是可正可负可为零的.  $\sigma_{lg}$  一般大于零.

- 表面能对应**表面张力**(surface tension):

$$f_s = \sigma_s L \quad ; \quad f_i = \sigma_i L$$

前者使表面尽可能小, 后者使界面尽可能大.

- 附加压强的**杨-拉普拉斯方程**(Young-Laplace equation):

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{\rho_x} + \frac{1}{\rho_y} \right)$$

其中  $\rho_x$  和  $\rho_y$  是可以任意选取的两个相互垂直的方向上曲面上法曲线的曲率.

- 液体固体接触的**接触角**(contact angle) 的**杨-杜普蕾方程**(Young-Dupré) 方程:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_i}{\sigma_s}$$

若  $\sigma_i > 0$  称为**浸润**(wetting). 若  $\sigma_i > \sigma_s$  上式无解称为**完全浸润**(perfect wetting), 液体会在固体表面尽可能铺展. 若  $\sigma_i \leq 0$  称为**不浸润**(non-wetting), 若  $\sigma_i < -\sigma_s$  称为**完全不浸润**(perfect non-wetting).

- 表面能实际上是自由能而不是内能, 等温等压拉伸液膜要伴随着吸放热. 详情参考之前章节的计算.

### 13.5 极端条件下的其他物态

- 超冷 ( $\sim \mu\text{K}$ ): **玻色-爱因斯坦凝聚**(Bose-Einstein condensate): 宏观数目的原子的动量  $p = \hbar k$  凝聚到了基态. 其波函数可以被干涉实验探测到.
- 低温 ( $1 \sim 10\text{K}$ ): **超流**(superfluid) 现象: 如 He-4 液体黏度消失. He-3 由于是费米子其超流直到 1970 年代才被发现, 需要  $\sim \text{mK}$  的低温.
- 低温物理中的高温 ( $10 \sim 100\text{K}$ ): **超导**(superconductor): 常规金属的电阻率会消失, 伴随着**迈斯纳效应**(Meissner effect): 完全抗磁性. 电子结合成**库珀对**(Cooper pair), 可以像 BEC 那样通过晶格作用而凝聚成整个波函数而传播.



- 高温低密 ( $10^3 \sim 10^4\text{K}$ ): **等离子体**(plasma), 所有电子都与原子核不再形成束缚态, 而是构成独立的气体体系, 可以不考虑相对论效应也不考虑电子的量子简并来处理.
- 超高温, 高密度 ( $10^{11} \sim 10^{12}\text{K}$ ,  $10^{17}\text{kg/m}^3$ ): 引力场下坍缩形成的中子星. 电子数不再守恒而是在中子质子互变的反应中产生与消灭.
- 最高温 ( $> 10^{12}\text{K}$ ): 各大型对撞机上已经实现的**夸克-胶子等离子体**(quark-gluon plasma): 质子数和中子数不再守恒, 内部的构成的夸克与胶子形成强相互作用的等离子体.
- 每一种粒子数不再守恒的极端相对论性的气体, 其内能密度与温度的关系都是: 对于每自由度的玻色子与费米子:

$$u_b = \frac{2\sigma}{c}T^4 \quad ; \quad u_f = \frac{7}{8}u_b$$

例如对于光子气, 两个偏振自由度再结合  $J = uc/4$  便得到黑体辐射公式. 对于不包含第二代基本粒子的 QGP, 夸克有 2 味 3 色 2 自旋 2 电荷一共 24 自由度, 胶子有 8 色 2 偏振 (螺旋度) 共 16 自由度. 代入得:

$$u = \frac{74\sigma T^4}{c}$$