9-15 （原 9.12 题）

固体中某种准粒子遵从玻色分布，具有色散关系 $\omega=Ak^2$. 试证明在低温范围，这种准粒子的激发所导致的热容与 $T^{\frac{3}{2}}$ 成比例. 铁磁体中的自旋波具有这种性质.

解 体积 V 内，波矢大小在 k 到 $k+\mathrm{d}k$ 范围内准粒子的状态数为

$$\frac{V4\pi k^2\mathrm{d}k}{(2\pi)^3}. \tag{1}$$

根据题中给出的色散关系 $\omega=Ak^2$，可得体积 V 内，频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的准粒子状态数为

$$B\omega^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}\omega, \tag{2}$$

式中 $B=\frac{V}{4\pi^2}A^{-\frac{3}{2}}$. 已知准粒子遵从玻色分布，则在温度为 T 的热平衡状态下，体积 V 内频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的准粒子数为

$$N(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{B\omega^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}. \tag{3}$$

内能为

$$U(\omega)\mathrm{d}\omega=B\frac{\hbar\omega^{\frac{3}{2}}}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}\mathrm{d}\omega. \tag{4}$$

准粒子气体对内能的贡献为

$$\begin{aligned}U&=B\int_0^{+\infty}\frac{\hbar\omega^{\frac{3}{2}}}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}\mathrm{d}\omega\\&=B\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{\frac{5}{2}}\hbar\int_0^{+\infty}\frac{x^{\frac{3}{2}}}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x,\end{aligned} \tag{5}$$

由此可知

$$U\propto T^{\frac{5}{2}}. \tag{6}$$

这种准粒子激发所导致的热容为

$$C_V=\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\propto T^{\frac{3}{2}}. \tag{7}$$

9-20 （原 9.17 题）

证明在巨正则系综理论中熵可表示为

$$S=-k\sum_N\sum_s\rho_{N,s}\ln\rho_{N,s},$$

其中 $\rho_{N,s}=\frac{1}{\Xi}e^{-\alpha N-\beta E_s}$是系统具有 N 个粒子、处在状态 s 的概率.

解 根据巨正则分布(9.10.5)，系统处在粒子数为 N、能量为 E_s 的状态 s 的概率为

$$\rho_{N,s}=\frac{1}{\Xi}e^{-\alpha N-\beta E_s},\tag{1}$$

其中 Ξ 是巨配分函数

$$\Xi=\sum_N\sum_s e^{-\alpha N-\beta E_s}\tag{2}$$

显然 $\rho_{N,s}$满足归一化条件：

$$\sum_N\sum_s\rho_{N,s}=1.\tag{3}$$

式(9.11.7)给出巨正则系综理论中熵的表达式为

$$\begin{aligned}S&=k\left(\ln\Xi-\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right)\\&=k(\ln\Xi+\alpha N+\beta u)\\&=k\sum_{N,s}\rho_{N,s}(\ln\Xi+\alpha N+\beta E_s).\end{aligned}\tag{4}$$

由式(1)知

$$\ln\rho_{N,s}=-(\ln\Xi+\alpha N+\beta E_s),$$

所以 S 可表示为

$$S=-k\sum_{N,s}\rho_{N,s}\ln\rho_{N,s}.\tag{5}$$

9-21 （原 9.18 题）

体积 V 内含有 N 个粒子，试用巨正则系综理论证明，在一小体积 v 中有 n 个粒子的概率为

$$P_n=\frac{1}{n!}\mathrm{e}^{-\bar{n}}(\bar{n})^n,$$

其中 $\bar{n}$ 为体积 v 内的平均粒子数. 上式称为泊松(Poission)分布.

解 将小体积 v 内的粒子看作系统，体积 $V-v$ 内的粒子看作粒子源和热源. 由于系统和源可以交换粒子和能量，系统的粒子数和能量都是不确定的. N 很大，可以把它看作 ∞，于是粒子数 n 的取值可为 $0,1,2,\cdots,\infty$. 如果只问 v 内有 n 个粒子而不问能量为何，则根据式(9.10.5)，v 内有 n 个粒子的概率为

$$\begin{aligned}P_n&=\sum_s\rho_{ns}\\&=\frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\alpha n}\sum_s\mathrm{e}^{-\beta E_s}\\&=\frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\alpha n}Z_n(T,v).\end{aligned}\tag{1}$$

$Z_n(T,v)$ 是 n 个粒子的正则配分函数：

$$Z_n(T,v)=\sum_s\mathrm{e}^{-\beta E_s},\tag{2}$$

式中 E_s 是具有 n 个粒子的状态 s 的能量. 9-18 题式(3)给出了 n 个粒子正则配分函数 $Z_n(T,v)$ 与单粒子配分函数 $Z_1(T,v)$ 的关系：

$$Z_n(T,v)=\frac{1}{n!}[Z_1(T,v)]^n.\tag{3}$$

9-18 题式(5)求得巨配分函数的对数表达式为

$$\ln\Xi=\mathrm{e}^{-\alpha}Z_1(T,v).\tag{4}$$

体积 v 内的平均粒子数为

$$\bar{n}=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi=\mathrm{e}^{-\alpha}Z_1(T,v)=\ln\Xi.\tag{5}$$

综合式(1)，式(3)和式(5)，v 内具有 n 个粒子的概率为

$$P_n=\frac{1}{\Xi}\frac{1}{n!}\mathrm{e}^{-\alpha n}[Z_1(T,v)]^n=\frac{1}{n!}\mathrm{e}^{-\bar{n}}(\bar{n})^n.\tag{6}$$

9-23 （原 9.19 题）

设单原子分子理想气体与固体吸附面接触达到平衡.被吸附的分子可以在吸附面上作二维运动，其能量为$\dfrac{p^2}{2m}-\varepsilon_0$，束缚能 ε_0是大于零的常量.试应用巨正则系综理论求吸附面上被吸附分子的面密度与气体温度和压强的关系.

解 被吸附的分子在吸附面上形成二维气体，可以与理想气体交换粒子和能量.这样二维气体遵从巨正则分布，理想气体形成热源和粒子源.

根据式(9.10.6)，二维气体的巨配分函数为

$$\varXi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s}\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s}=\sum_{N=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha N}Z_N(T,A),\tag{1}$$

其中 $Z_N(T,A)$是吸附面上有 N 个分子时二维气体的正则配分函数，A 是吸附面的面积.

$$Z_N(T,A)=\frac{1}{N!}[Z_1(T,A)]^N,\tag{2}$$

其中 $Z_1(T,A)$是二维气体的单粒子配分函数.

$$\begin{aligned}Z_1(T,A)&=\frac{1}{h^2}\iiiint\mathrm{e}^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}-\varepsilon_0\right)}\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\\&=A\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_0}.\end{aligned}\tag{3}$$

将式(2)和式(3)代入式(1)得

$$\begin{aligned}\varXi&=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left[\mathrm{e}^{-\alpha}A\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_0}\right]^N\\&=\exp\left[\mathrm{e}^{-\alpha}A\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_0}\right].\end{aligned}\tag{4}$$

吸附面上的平均分子数为

$$\begin{aligned}\overline{N}&=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\varXi\\&=\mathrm{e}^{-\alpha}A\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_0}\\&=A\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\mathrm{e}^{\frac{(\varepsilon_0+\mu)}{kT}}.\end{aligned}\tag{5}$$

达到平衡时被吸附的分子（二维气体）与源（理想气体）的化学势和温度应相等，所以上式中的 μ 和 T 也就是理想气体的化学势和温度.

根据式(7.6.8)，单原子分子理想气体的化学势可以表示为

$$\mu=hT\ln\left[\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right],\tag{6}$$

所以吸附面上被吸附分子的面密度为

$$\frac{\overline{N}}{A}=\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}.\tag{7}$$

9-25 （原 9.21 题）

试证明玻耳兹曼分布的涨落为

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=\bar{a}_l.$$

解 将处在能级 ε_l上的粒子看作一个开系，根据式(9.11.9)，有

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=-\frac{\partial\bar{a}_l}{\partial\alpha}.$$

将玻耳兹曼分布 $\bar{a}_l=\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$代入，得

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=\bar{a}_l.$$

9-26 （原 9.22 题）

光子气体的 $\alpha=0$，式(9.12.11)不能用. 试证明，

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\bar{a}_l}{\partial\varepsilon_l},$$

从而证明光子气体的涨落仍为

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=\bar{a}_l(1+\bar{a}_l).$$

解 在 $\alpha=0$ 的情形下，式(9.12.7)约化为

$$\Xi_l=\sum_{a_l}e^{-\beta\varepsilon_l a_l}. \tag{1}$$

由式(9.12.8)知

$$\bar{a}_l=\frac{1}{\Xi}\sum_{a_l}a_l e^{-\beta\varepsilon_l a_l}=\frac{\sum\limits_{a_l}a_l e^{-\beta\varepsilon_l a_l}}{\sum\limits_{a_l}e^{-\beta\varepsilon_l a_l}}. \tag{2}$$

对式(2)求导，有

$$\begin{aligned}-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\bar{a}_l}{\partial\varepsilon_l}&=\frac{\sum\limits_{a_l}a_l^2 e^{-\beta\varepsilon_l a_l}}{\sum\limits_{a_l}e^{-\beta\varepsilon_l a_l}}-\frac{\left(\sum\limits_{a_l}a_l e^{-\beta\varepsilon_l a_l}\right)^2}{\left(\sum\limits_{a_l}e^{-\beta\varepsilon_l a_l}\right)^2}\\&=\overline{a_l^2}-(\bar{a}_l)^2.\end{aligned}$$

所以

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=\overline{a_l^2}-(\bar{a}_l)^2=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\bar{a}_l}{\partial\varepsilon_l}. \tag{3}$$

对于光子气体，有

$$\bar{a}_l=\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l}-1}. \tag{4}$$

代入式(3)，即有

$$\begin{aligned}\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}&=\frac{e^{\beta\varepsilon_l}}{(e^{\beta\varepsilon_l}-1)^2}\\&=\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l}-1}\left(1+\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l}-1}\right)\\&=\bar{a}_l(1+\bar{a}_l).\end{aligned}$$

10-3 （原 10.3 题）

试证明开系涨落的基本公式

$$W \propto e^{-\frac{\Delta T\Delta S-\Delta p\Delta V+\Delta\mu\Delta N}{2kT}},$$

并据此证明，在 T,V 恒定时，有

$$\overline{(\Delta N)^2}=kT\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V},$$

$$\overline{(\Delta \mu)^2}=kT\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V},$$

$$\overline{\Delta N\Delta\mu}=kT.$$

解 考虑系统和热源、粒子源构成一个孤立的复合系统．根据 §10.1，系统的能量、体积和粒子数对其平均值具有 ΔE，ΔV 和 ΔN 偏离的概率与复合系统熵对其平均值的偏离 $\Delta S^{(0)}$ 之间存在下述关系：

$$W \propto e^{\frac{\Delta S^{(0)}}{k}}. \tag{1}$$

根据熵的可加性，复合系统的熵的偏离是系统熵的偏离 ΔS 和源的熵的偏离 ΔS_r 之和，即

$$\Delta S^{(0)}=\Delta S+\Delta S_r. \tag{2}$$

开系的热力学基本方程给出［式(3.2.7)］

$$\Delta S_r=\frac{1}{T}(\Delta E_r+p\Delta V_r-\mu\Delta N_r). \tag{3}$$

复合系统既然是孤立系统，必有

$$\begin{aligned}\Delta E_r&=-\Delta E,\\ \Delta V_r&=-\Delta V,\\ \Delta N_r&=-\Delta N.\end{aligned} \tag{4}$$

代入式(3)即有

$$\Delta S_r=-\frac{\Delta E+p\Delta V-\mu\Delta N}{T}, \tag{5}$$

式中 T，p 和 μ 是源的温度、压强和化学势，也就是系统的平均温度、平均压强和平均化学势．将式(5)和式(2)代入式(1)，可得

$$W \propto e^{-\frac{\Delta E+p\Delta V-T\Delta S-\mu\Delta N}{kT}}. \tag{6}$$

将 E 看作 S，V 和 N 的函数，在其平均值附近展开，准确到二级，有

$$\begin{aligned}E=&\overline{E}+\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0\Delta S+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0\Delta V+\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0\Delta N+\\ &\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0(\Delta S)^2+\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_0(\Delta V)^2+\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_0(\Delta N)^2+\right.\\ &\left.2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)_0\Delta S\Delta V+2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial N}\right)_0\Delta S\Delta N+2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V\partial N}\right)_0\Delta V\Delta N\right].\end{aligned} \tag{7}$$

但

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0=T,$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0=-p,$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0=\mu,$$

所以由式(7)可得

$$\begin{aligned}
&\Delta E-T\Delta S+p\Delta V-\mu\Delta N\\
=&\frac{1}{2}\Delta S\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0\Delta S+\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0\Delta V+\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0\Delta N\right]+\\
&\frac{1}{2}\Delta V\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0\Delta S+\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0\Delta V+\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0\Delta N\right]+\\
&\frac{1}{2}\Delta N\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0\Delta S+\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0\Delta V+\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0\Delta N\right]\\
=&\frac{1}{2}(\Delta S\Delta T-\Delta p\Delta V+\Delta N\Delta\mu).
\end{aligned}\tag{8}$$

代入式(6)即得开系涨落的基本公式:

$$W\propto e^{-\frac{\Delta S\Delta T-\Delta p\Delta V+\Delta\mu\Delta N}{2kT}}.\tag{9}$$

以 T,V,N 为自变量,当 T,V 不变时,有

$$\Delta\mu=\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}\Delta N.\tag{10}$$

代入式(9)得 T,V 不变时粒子数具有偏离 ΔN 的概率为

$$W\propto e^{-\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}(\Delta N)^2/2kT}.\tag{11}$$

上式是高斯分布,将上式与高斯分布的标准形式[附录式(B.29)]比较,知

$$\overline{(\Delta N)^2}=kT\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}.\tag{12}$$

上式与巨正则系综理论得到的结果式(9.11.9)符合.

以 ΔN 乘式(10),求平均并将式(12)代入,得

$$\begin{aligned}
\overline{\Delta\mu\Delta N}&=\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}\overline{(\Delta N)^2}\\
&=\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}\cdot kT\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}\\
&=kT.
\end{aligned}\tag{13}$$

以 T,V 和 μ 为独立变量,当 T,V 不变时,有

$$\Delta N=\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}\Delta\mu.\tag{14}$$

代入式(9),得 T,V 不变时化学势具有偏离 $\Delta\mu$ 的概率为

$$W\propto e^{-\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}(\Delta\mu)^2/2kT}.\tag{15}$$

与附录式(B.29)比较,知

$$\overline{(\Delta\mu)^2}=kT\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}.\tag{16}$$

10-7 （原 10.7 题）

电流计带有用细丝悬挂的反射镜. 由于反射镜受到气体分子碰撞而施加的力矩不平衡，反射镜不停地进行着无规则的扭摆运动. 根据能量均分定理，反射镜转动角度 φ 的方均值$\overline{\varphi^2}$满足

$$\frac{1}{2}A\,\overline{\varphi^2}=\frac{1}{2}kT.$$

对于很细的石英丝，弹性系数 $A=10^{-13}\ \mathrm{N\cdot m\cdot rad^{-2}}$，计算 300 K 下的$\sqrt{\overline{\varphi^2}}$.

解 根据能量均分定理

$$\begin{aligned}\sqrt{\overline{\varphi^2}}&=\sqrt{\frac{kT}{A}}\\&=\sqrt{\frac{1.38\times10^{-23}\times300}{10^{-3}}}\ \mathrm{rad}\\&\approx2\times10^{-4}\ \mathrm{rad}.\end{aligned}$$

如果光源和读尺距离反射镜 1 m，亮点的方均根偏差为 0.4 mm. 这是实验能够观察到的.

值得注意，反射镜的方均根偏转只取决于温度，与反射镜周围气体的压强无关. 降低周围气体的压强不影响偏转的方均根值.

反射镜的布朗运动使仪器的灵敏度受到限制. 当我们利用反射镜的偏转来测量某一物理量时，如果这物理量引起反射镜偏转与因反射镜布朗运动引起的偏转具有相同的量级，那么在一次测量中就不可能区分偏转是所测物理量还是热运动背景引起的. 不过通过多次测量可以提高仪器的灵敏度而测量低于热运动背景的物理量. 这是因为，不存在外力矩时，反射镜由于布朗运动的平均偏转应等于零；而存在外力矩时，反射镜将在某个新位置涨落，它的平均偏转不等于零. 这样，通过多次测量就可以求出新的平衡位置，从而确定所测物理量的数值.

10-8 （原 10.8 题）

三维布朗颗粒在各向同性介质中运动，朗之万方程为

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t}=-\gamma p_i+F_i(t),\quad i=1,2,3.$$

其涨落力满足

$$\overline{F_i(t)}=0,$$

$$\overline{F_i(t)F_j(t')}=2m\gamma kT\delta_{ij}\delta(t-t').$$

试证明，经过时间 t 布朗颗粒位移平方的平均值为

$$\overline{[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}(0)]^2}=\sum_i\overline{[x_i-x_i(0)]^2}=\frac{6kT}{m\gamma}t.$$

解 三维布朗颗粒在各向同性介质中运动，其朗之万方程为

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t}=-\gamma p_i+F_i(t),\quad i=1,2,3.\tag{1}$$

涨落力满足

$$\overline{F_i(t)}=0,$$

$$\overline{F_i(t)F_j(t')}=2m\gamma kT\delta_{ij}\delta(t-t').\tag{2}$$

这意味着，在各向同性介质中布朗颗粒三个方向的运动是互不相关的. 每一方向的运动都可以直接引用一维布朗运动的结果[式(10.6.18)]，即

$$\overline{[x_i-x_i(0)]^2}=\frac{2kT}{m\gamma}t,\qquad i=1,2,3.\tag{3}$$

经过时间 t，三维布朗颗粒位移平方的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}(0)]^2}&=\sum_{i=1}^{3}\overline{[x_i-x_i(0)]^2}\\&=\frac{6kT}{m\gamma}t.\end{aligned}\tag{4}$$