

7-4 (原 7.4 题)

试证明,对于遵从玻耳兹曼分布的定域系统,熵函数可以表示为

$$S = -Nk \sum_s P_s \ln P_s,$$

式中 P_s 是粒子处在量子态 s 的概率,

$$P_s = \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{Z_1},$$

\sum_s 是对粒子的所有量子态求和.

对于满足经典极限条件的非定域系统,熵的表达式有何不同?

解 根据式(6.6.9),处在能量为 ε_s 的量子态 s 上的平均粒子数为

$$f_s = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}. \quad (1)$$

以 N 表示系统的粒子数,粒子处在量子态 s 上的概率为

$$P_s = \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{Z_1}. \quad (2)$$

显然, P_s 满足归一化条件

$$\sum_s P_s = 1, \quad (3)$$

式中 \sum_s 是对粒子的所有可能的量子态求和. 粒子的平均能量可以表示为

$$E = \sum_s P_s \varepsilon_s. \quad (4)$$

根据式(7.1.13),定域系统的熵为

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \\ &= Nk (\ln Z_1 + \beta \bar{\varepsilon}) \\ &= Nk \sum_s P_s (\ln Z_1 + \beta \varepsilon_s) \\ &= -Nk \sum_s P_s \ln P_s. \end{aligned} \quad (5)$$

最后一步用了式(2),即

$$\ln P_s = -\ln Z_1 - \beta \varepsilon_s. \quad (6)$$

式(5)的熵表达式是颇具启发性的. 熵是广延量, 具有相加性. 式(5)意味着一个粒子的熵等于 $-k \sum_i P_i \ln P_i$. 它取决于粒子处在各个可能状态的概率 P_i . 如果粒子肯定处在某个状态 r , 即 $P_r = \delta_{rr}$, 粒子的熵等于零. 反之, 当粒子可能处在多个微观状态时, 粒子的熵大于零. 这与熵是无序度的量度概念是相通的. 如果换一个角度考虑, 粒子的状态完全确定意味着我们对它有完全的信息, 粒子以一定的概率处在各个可能的微观状态意味着我们对它缺乏完全的信息. 所以, 也可以将熵理解为信息缺乏的量度. 习题 9-1、习题 9-2、习题 9-20 还将证明, 在微正则、正则和巨正则系综理论中, 熵也有类似的统计表达式. 甄尼斯 (Jaynes) 提出将熵的统计表达式和最大熵原理作为基本假设而建立整个统计热力学. 请参看习题 9-27.

对于满足经典极限条件的非定域系统, 式(7.1.13')给出

$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - k \ln N!,$$

上式可表示为

$$S = -Nk \sum_i P_i \ln P_i + S_0, \quad (7)$$

其中

$$S_0 = -k \ln N! = -Nk (\ln N - 1).$$

因为

$$f_i = NP_i,$$

将式(7)用 f_i 表示出, 并注意

$$\sum_i f_i = N,$$

可得

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i + Nk. \quad (8)$$

这是满足玻耳兹曼分布的非定域系统的熵的一个表达式. 请与习题 8-2 的结果比较.

7-6 (原 7.6 题)

晶体含有 N 个原子. 原子在晶体中的正常位置如图 7-1 中的“○”所示. 当原子离开正常位置而占据图中的“×”位置时, 晶体中就出现空位和间隙原子. 晶体的这种缺陷称为弗伦克尔 (Frenkel) 缺陷.

(a) 假设正常位置和间隙位置都是 N , 试证明, 由于在晶体中形成 n 个空位和间隙原子而具有的熵等于

$$S = 2k \ln \frac{N!}{n! (N-n)!}.$$

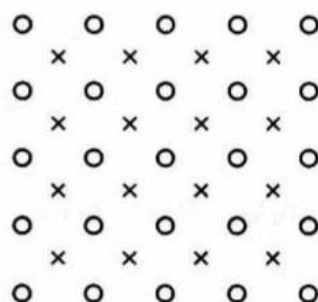


图 7-1

(b) 设原子在间隙位置和正常位置的能量差为 u . 试由自由能 $F = nu - TS$ 为极小证明, 温度为 T 时, 空位和间隙原子数为

$$n \approx N e^{-\frac{u}{2kT}} \quad (\text{设 } n \ll N).$$

解 固体中原子的相互作用使固体形成规则的晶格结构. 晶格的格点是原子的平衡位置. 当所有原子都处在其平衡位置时, 固体的能量最低. 绝对零度下物质将尽可能处在其能量最低的状态. 由于量子效应, 绝对零度下原子并非静止在格点上, 而是在格点附近做零点振动. 温度升高时, 一方面晶格振动会随温度升高而变得剧烈; 另一方面有的原子会离开其正常的格点位置占据间隙位置, 有的原子离开正常的格点位置占据晶体表面的格点位置而形成新的一层, 使固体

出现缺陷, 前者称为弗伦克尔缺陷, 后者称为肖特基 (Schottky) 缺陷. 本题讨论弗伦克尔缺陷, 肖特基缺陷将在 7-7 题讨论.

(a) 设晶体含有 N 个原子, 晶格中正常的格点位置亦为 N . 当 $N \gg 1$ 时可以认为间隙位置与正常位置数目相同. 当固体的 N 个正常位置出现 n 个空位时, 由于空位位置的不同, 可以有 $\frac{N!}{n! (N-n)!}$ 个微观状态. 同样, 由于间隙位置的不同, 也可以有 $\frac{N!}{n! (N-n)!}$ 个微观状态. 因此当固体中出现 n 个空位和 n 个间隙原子时, 可能的微观状态数为

$$\Omega = \frac{N!}{n! (N-n)!} \cdot \frac{N!}{n! (N-n)!}, \quad (1)$$

形成弗伦克尔缺陷导致的熵为

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \\ &= 2k \ln \frac{N!}{n! (N-n)!}. \end{aligned} \quad (2)$$

(b) 以 u 表示原子处在间隙位置与正常位置的能量差. 形成 n 个空位和间隙原子后, 固体内能的增加为

$$U = nu. \quad (3)$$

自由能的改变为

$$\begin{aligned} F &= nu - TS \\ &= nu - 2kT \ln \frac{N!}{n! (N-n)!} \\ &= nu - 2kT [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]. \end{aligned} \quad (4)$$

假设形成缺陷后固体的体积不变, 温度为 T 时平衡态的自由能为极小要求

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0.$$

由式(4)得

$$\frac{\partial F}{\partial n} = u - 2kT \ln \frac{N-n}{n} = 0,$$

即

$$\ln \frac{N-n}{n} = \frac{u}{2kT},$$

由于 $n \ll N$, 上式可以近似为

$$n \approx N e^{-\frac{u}{2kT}}. \quad (5)$$

实际固体中 u 的典型值约为 1 eV, 在 300 K 时, 有

$$\frac{n}{N} \approx e^{-20} = 10^{-8.7}.$$

高温下比值会增大.

上述讨论中假设形成缺陷时固体的体积不变. 在这假设下应用了自由能判据, u 也成为与温度无关的常量. 讨论中也忽略了形成缺陷与晶格振动的相互影响. 这些假设都是近似成立的.

7-7 (原 7.7 题)

如果原子脱离晶体内部的正常位置而占据表面上的正常位置,构成新的一层,晶体将出现如图7-2所示的缺陷,称为肖特基缺陷.以 N 表示晶体中的原子数, n 表示晶体中的缺陷数.如果忽略晶体体积的变化,试用自由能为极小的条件证明,温度为 T 时,有

$$n \approx Ne^{-\frac{W}{kT}} \quad (\text{设 } n \ll N),$$

其中 W 为原子在表面位置与正常位置的能量差.

解 当 n 个原子由内部的正常位置转移到表面的正常位置后,在原有的 N 个正常位置中就有 n 个空位.由于空位位置的不同,可以有

$$\Omega = \frac{N!}{n! (N-n)!} \quad (1)$$

个微观状态.所以形成 n 个肖特基缺陷后固体的熵增为

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \\ &= k \ln \frac{N!}{n! (N-n)!} \\ &= k [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]. \end{aligned} \quad (2)$$

原子处在内部较之处在表面受到更多近邻原子的作用,因而具有较低的能量.以 W 表示原子在表面位置与正常位置的能量差.当形成 n 个肖特基缺陷后内能的增加为

$$U = nW, \quad (3)$$

自由能的改变为

$$\begin{aligned} F &= nW - TS \\ &= nW - kT [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]. \end{aligned} \quad (4)$$

忽略固体体积的变化,温度为 T 时平衡态自由能最小要求

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0,$$

因此有

$$\frac{\partial F}{\partial n} = W - kT \ln \frac{N-n}{n} = 0,$$

即

$$\ln \frac{N-n}{n} = \frac{W}{kT}.$$

由于 $n \ll N$, 上式可近似为

$$n \approx Ne^{-\frac{W}{kT}}. \quad (5)$$

W 的典型值约为 1 eV, 在 $T = 300$ K 时, 有

$$\frac{n}{N} \approx e^{-40} \approx 10^{-17}.$$

n 的数值随温度升高而增大.

讨论中得到式(4)时所作的近似与 7-6 题的近似相仿, 相应的说明就不重复了.

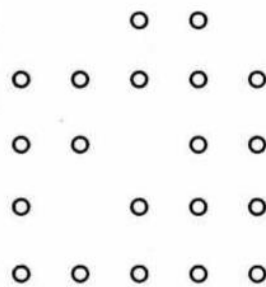


图 7-2

7-8 (原 7.8 题)

稀薄气体由某种原子组成. 原子两个能级能量之差为

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \hbar\omega_0.$$

当原子从高能级 ε_2 跃迁到低能级 ε_1 时将伴随着光的发射. 由于气体中原子的速度分布和多普勒 (Doppler) 效应, 光谱仪观察到的不是单一频率 ω_0 的谱线, 而是频率的一个分布, 称为谱线的多普勒增宽. 试求温度为 T 时谱线多普勒增宽的表达式.

解 我们首先根据在原子跃迁发射光子过程中动量和能量的守恒关系导出多普勒效应.

为明确起见, 假设光谱仪接受沿 z 轴传播的光, 原子的质量为 m , 初态处在能级 ε_2 , 速度为 \boldsymbol{v}_2 . 发射能量为 $\hbar\omega$, 动量为 $\hbar\boldsymbol{k}$ (平行于 z 轴) 的光子后跃迁到能级 ε_1 , 速度变为 \boldsymbol{v}_1 . 动量守恒和能量守恒要求

$$m\boldsymbol{v}_1 + \hbar\boldsymbol{k} = m\boldsymbol{v}_2, \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + \hbar\omega = \varepsilon_2 + \frac{1}{2}mv_2^2. \quad (2)$$

将式(1)平方并除以 $2m$, 得

$$\frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar\boldsymbol{v}_1 \cdot \boldsymbol{k} = \frac{1}{2}mv_2^2,$$

代入式(2), 注意 $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \hbar\omega_0$, 即有

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega - \hbar\boldsymbol{v}_1 \cdot \boldsymbol{k} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

或

$$\omega_0 = \omega - \frac{v_{1z}\omega}{c} - \frac{\hbar\omega^2}{2mc^2}. \quad (3)$$

式(3)右方后两项的大小估计如下: 考虑

$$m \sim 10^{-26} \text{ kg},$$

$$v_{1z} \sim 3 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\omega \sim 10^{15} \text{ s}^{-1},$$

即有

$$\frac{v_{1z}}{c} \sim 10^{-6},$$

$$\frac{\hbar\omega}{2mc^2} \sim 10^{-9}.$$

因此右方第三项完全可以忽略, 且 ω 与 ω_0 的差别很小. 将式(3)改写为

$$\omega = \frac{\omega_0}{1 - \frac{v_{1z}}{c}} \quad (4)$$

$$\approx \omega_0 \left(1 + \frac{v_{1z}}{c} \right).$$

式(4)给出多普勒频移. 多普勒频移通常表达为: 当原子以速度 v 面对观察者运动时, 观察者看到的光频是

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right),$$

其中 ω_0 是静止原子发出的光的频率.

根据式(7.3.7), 温度为 T 时, 气体中原子速度的 z 分量在 v_z 到 $v_z + dv_z$ 之间的概率与下式成正比:

$$e^{-\frac{m}{2kT}v_z^2} dv_z. \quad (5)$$

将式(4)代入上式可以得到光的频率分布

$$e^{-\frac{m}{2kT} \frac{c^2(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0^2}} \frac{c}{\omega_0} d\omega. \quad (6)$$

这是以 ω_0 为中心的高斯 (Gaussian) 型分布. 可以将式(6)表示为高斯型分布的标准形式:

$$F(\omega) = \frac{1}{(2\pi\delta^2)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\delta^2}}, \quad (7)$$

其中 $\delta = \omega_0 \left(\frac{kT}{mc^2} \right)^{\frac{1}{2}}$. 函数 $F(\omega)$ 满足归一化条件:

$$\int F(\omega) d\omega = 1. \quad (8)$$

式(7)可以从实验加以验证. 这是实验上验证麦克斯韦速度分布的方法之一.

7-11 (原 7.11 题)

表面活性物质的分子在液面上作二维自由运动, 可以看作二维气体. 试写出二维气体中分子的速度分布和速率分布, 并求平均速率 \bar{v} , 最概然速率 v_m 和方均根速率 v_s .

解 参照式(7.3.7)一式(7.3.9), 可以直接写出在液面上做二维运动的表面活性物质分子的速度分布和速率分布. 速度分布为

$$\frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2)} dv_x dv_y. \quad (1)$$

速率分布为

$$2\pi \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v dv. \quad (2)$$

平均速率为

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{m}{kT} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}. \end{aligned} \quad (3)$$

速率平方的平均值为

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{m}{kT} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^3 dv \\ &= \frac{2kT}{m}. \end{aligned}$$

因此方均根速率为

$$v_s = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (4)$$

最概然速率 v_m 由条件

$$\frac{d}{dv} (e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v) = 0$$

确定. 由此可得

$$v_m = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (5)$$

值得注意, 上述 \bar{v} , v_s , v_m 三种速率均小于三维气体相应的速率, 这是由于二维和三维气体中速率在 v 到 $v+dv$ 中的分子数分别与速度空间的体积元 $2\pi v dv$ 和 $4\pi v^2 dv$ 成正比, 因而二维气体中大速率分子的相对比例低于三维气体.

7-12 (原 7.12 题)

根据麦克斯韦速度分布律导出两分子的相对速度 $\boldsymbol{v}_r = \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1$ 和相对速率 $v_r = |\boldsymbol{v}_r|$ 的概率分布, 并求相对速率的平均值 $\overline{v_r}$.

解 根据麦克斯韦速度分布, 分子 1 和分子 2 各自处在速度间隔 $d\boldsymbol{v}_1$ 和 $d\boldsymbol{v}_2$ 的概率为

$$\begin{aligned} dW &= dW_1 \cdot dW_2 \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\boldsymbol{v}_1^2}{2kT}} d\boldsymbol{v}_1 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\boldsymbol{v}_2^2}{2kT}} d\boldsymbol{v}_2. \end{aligned} \quad (1)$$

上述两个分子的运动也可以用它们的质心运动和相对运动来描述. 以 \boldsymbol{v}_c 表示质心速度、 \boldsymbol{v}_r 表示相对速度, 则

$$\begin{aligned} \boldsymbol{v}_c &= \frac{m_1 \boldsymbol{v}_1 + m_2 \boldsymbol{v}_2}{m_1 + m_2}, \\ \boldsymbol{v}_r &= \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1. \end{aligned} \quad (2)$$

在 $m_1 = m_2 = m$ 的情形下, 上式简化为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{v}_c &= \frac{1}{2}(\boldsymbol{v}_1 + \boldsymbol{v}_2), \\ \boldsymbol{v}_r &= \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1. \end{aligned}$$

容易验明, 两种描述给出的动能 E_k 相同, 即

$$E_k = \frac{1}{2}m_1 v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 v_2^2 = \frac{1}{2}m' v_c^2 + \frac{1}{2}\mu v_r^2. \quad (3)$$

式中

$$\begin{aligned} m' &= m_1 + m_2, \\ m_\mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \end{aligned}$$

分别是质心的质量和相对运动的约化质量. 在 $m_1 = m_2 = m$ 的情形下, 有

$$\begin{aligned} m' &= 2m, \\ m_\mu &= \frac{m}{2}. \end{aligned}$$

根据积分变换公式

$$d\boldsymbol{v}_1 d\boldsymbol{v}_2 = |J| d\boldsymbol{v}_c d\boldsymbol{v}_r, \quad (4)$$

可以证明 $|J| = 1$, 所以式(1)也可表达为

$$\begin{aligned} dW &= \left(\frac{m'}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m'v_c^2}{2kT}} d\boldsymbol{v}_c \cdot \left(\frac{m_\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_\mu v_r^2}{2kT}} d\boldsymbol{v}_r \\ &= dW_c dW_r, \end{aligned} \quad (5)$$

其中相对速度 \boldsymbol{v}_r 的概率分布为

$$dW_r = \left(\frac{m_\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_\mu v_r^2}{2kT}} d\boldsymbol{v}_r. \quad (6)$$

相对速率的分布为

$$4\pi\left(\frac{m_{\mu}}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_{\mu}v_r^2}{2kT}} v_r^2 dv_r. \quad (7)$$

式(6)和式(7)可以这样直观地理解:从固定在分子1的坐标系观察,分子2以约化质量 m_{μ} 、相对速度 v_r 运动,根据麦克斯韦速度和速率分布就可以直接写出这两个式子.

相对速率 v_r 的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{v}_r &= 4\pi\left(\frac{m_{\mu}}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{m_{\mu}v_r^2}{2kT}} v_r^3 dv_r \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{\mu}}} \\ &= \sqrt{2} \bar{v}, \end{aligned} \quad (8)$$

式中 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 是气体分子的平均速率.

7-14 (原 7.14 题)

分子从器壁的小孔射出,求在射出的分子束中,分子的平均速率、方均根速率和平均能量.

解 7-13 题式(3)已求得了单位时间内,碰到单位面积器壁上,速率在 v 到 $v+dv$ 范围的分子数为

$$d\Gamma(v) = \pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv. \quad (1)$$

如果器壁有小孔,分子可以通过小孔逸出. 当小孔足够小,对容器内分子的平衡分布影响可以忽略时,单位时间内逸出的分子数就等于碰到小孔面积上的分子数. 因此在射出的分子束中,分子的平均速率为

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{\int_0^{+\infty} v d\Gamma(v)}{\int_0^{+\infty} d\Gamma(v)} \\ &= \frac{\int_0^{+\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{\int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} \\ &= \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}. \end{aligned} \quad (2)$$

速率平方的平均值为

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{\int_0^{+\infty} v^5 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{\int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} \\ &= \frac{4kT}{m}, \end{aligned} \quad (3)$$

即速率的方均根值为

$$v_s = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{4kT}{m}}. \quad (4)$$

平均动能为

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = 2kT. \quad (5)$$

上述结果表明,分子束中分子的平均速率和平均动能均大于容器内气体分子的相应平均值. 原因在于,大速率分子有较大的概率从小孔逸出,使式(1)含有因子 v^3 ,而平衡态分子速率分布式(7.3.9)中含因子 v^2 .

7-17 (原 7.16 题)

已知粒子遵从经典玻耳兹曼分布,其能量表达式为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + ax^2 + bx,$$

其中 a, b 是常量,求粒子的平均能量.

解 应用能量均分定理求粒子的平均能量时,需要注意所给能量表达式 ε 中 ax^2 和 bx 两项都是 x 的函数,不能直接将能量均分定理用于 ax^2 项而得出 $\overline{ax^2} = \frac{1}{2}kT$ 的结论. 要通过配方将 ε 表达为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + a\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{b^2}{4a}. \quad (1)$$

在式(1)中,仅第四项是 x 的函数,又是平方项. 由能量均分定理知

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{1}{2m}(\overline{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}) + a\overline{\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2} - \frac{b^2}{4a} \\ &= 2kT - \frac{b^2}{4a}. \end{aligned} \quad (2)$$

7-23 (原 7.19 题)

对于双原子分子,常温下 kT 远大于转动的能级间距. 试求双原子分子理想气体的转动熵.

解 在 kT 远大于转动能级间距的情形下,可以用经典近似求转动配分函数 Z'_1 . 根据式(7.5.23)(令其中的 $h_0 = h$),有

$$\begin{aligned} Z'_1 &= \frac{1}{h^2} \int e^{-\beta \frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2)} dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi \\ &= \frac{2I}{\beta h^2}. \end{aligned} \quad (1)$$

双原子分子理想气体的转动熵为

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln Z'_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z'_1 \right) \\ &= Nk \left[\ln \left(\frac{2I}{\beta h^2} \right) + 1 \right] \\ &= Nk \left(\ln \frac{T}{\theta_r} + 1 \right). \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $\theta_r = \frac{h^2}{2Ik}$ 是转动特征温度, $I = m_\mu r^2$ 是分子绕质心的转动惯量, $m_\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 是约化质量.

7-28 (原 7.22 题)

以 n 表示晶体中原子的密度. 设原子的总角动量量子数为 1. 在外磁场 \mathcal{B} 下原子磁矩可以有三种不同的取向, 即平行、垂直、及平行于外磁场, 假设磁矩之间的相互作用可以忽略, 试求温度为 T 时晶体的磁化强度 \mathcal{M} 及其在弱场高温极限和强场低温极限下的近似值.

解 以 μ 表示原子磁矩的大小. 磁矩因其在在外磁场中的不同取向具有的势能为 $-\mu\mathcal{B}, 0, +\mu\mathcal{B}$. 根据式 (7.1.2), 粒子配分函数为

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_l \bar{\omega}_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= e^{\beta \mu \mathcal{B}} + 1 + e^{-\beta \mu \mathcal{B}} \\ &= 1 + 2 \cosh(\beta \mu \mathcal{B}). \end{aligned} \quad (1)$$

根据式 (7.1.6) 和式 (2.7.19), 晶体的磁化强度为

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{B}} \ln Z_1 \\ &= n \mu \frac{2 \sinh(\beta \mu \mathcal{B})}{1 + 2 \cosh(\beta \mu \mathcal{B})}. \end{aligned} \quad (2)$$

在弱场高温极限下 $\beta \mu \mathcal{B} \ll 1$, 有 $\sinh(\beta \mu \mathcal{B}) \approx \beta \mu \mathcal{B}$, $\cosh(\beta \mu \mathcal{B}) \approx 1$. 所以

$$\mathcal{M} = \frac{2}{3} \frac{n \mu^2}{kT} \mathcal{B} = \chi \mathcal{H}, \quad (3)$$

上式是居里定律, 磁化率 $\chi = \frac{2}{3} \frac{n \mu^2}{kT} \mu_0$.

在强场低温极限下 $\beta \mu \mathcal{B} \gg 1$, 有 $\sinh(\beta \mu \mathcal{B}) \approx \cosh(\beta \mu \mathcal{B}) \approx \frac{1}{2} e^{\beta \mu \mathcal{B}}$, 所以磁化强度

$$\mathcal{M} \approx n \mu, \quad (4)$$

磁化强度达到饱和.

8-2 (原 8.2 题)

试证明,理想玻色和费米系统的熵可分别表示为

$$S_{B.E.} = -k \sum_s [f_s \ln f_s - (1+f_s) \ln(1+f_s)],$$

$$S_{F.D.} = -k \sum_s [f_s \ln f_s + (1-f_s) \ln(1-f_s)],$$

其中 f_s 为量子态 s 上的平均粒子数. \sum_s 表示对粒子的所有量子态求和. 同时证明, 当 $f_s \ll 1$ 时, 有

$$S_{B.E.} \approx S_{F.D.} \approx S_{M.B.} = -k \sum_s (f_s \ln f_s - f_s).$$

解 我们先讨论理想费米系统的情形. 根据 8-1 题式(8), 理想费米系统的熵可以表示为

$$\begin{aligned} S_{F.D.} &= k \sum_l [\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln(\omega_l - a_l)] \\ &= -k \sum_l \left[(\omega_l - a_l) \ln \frac{\omega_l - a_l}{\omega_l} + a_l \ln \frac{a_l}{\omega_l} \right] \\ &= -k \sum_l \omega_l \left[\left(1 - \frac{a_l}{\omega_l}\right) \ln \left(1 - \frac{a_l}{\omega_l}\right) + \frac{a_l}{\omega_l} \ln \frac{a_l}{\omega_l} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

式中 \sum_l 表示对粒子各能级求和. 以 $f_s = \frac{a_l}{\omega_l}$ 表示在能量为 ε_l 的量子态 s 上的平均粒子数, 并将对能级 l 求和改为对量子态 s 求和, 注意到

$$\sum_l \omega_l \sim \sum_s,$$

上式可改写为

$$S_{F.D.} = -k \sum_s [f_s \ln f_s + (1-f_s) \ln(1-f_s)]. \quad (2)$$

由于 $f_s \leq 1$, 计及前面的负号, 式(2)的两项都是非负的.

对于理想玻色气体, 通过类似的步骤可以证明

$$S_{B.E.} = -k \sum_s [f_s \ln f_s - (1+f_s) \ln(1+f_s)]. \quad (3)$$

对于玻色系统 $f_s \geq 0$, 计及前面的负号, 式(3)求和中第一项可以取负值, 第二项

是非负的. 由于绝对数值上第二项大于第一项, 熵不会取负值.

在 $f_s \ll 1$ 的情形下, 式(2)和式(3)中的

$$\pm(1 \mp f_s) \ln(1 \mp f_s) \approx \pm(1 \mp f_s)(\mp f_s) \approx -f_s,$$

所以, 在 $f_s \ll 1$ 的情形下, 有

$$S_{B.E.} \approx S_{F.D.} \approx -k \sum_s (f_s \ln f_s - f_s). \quad (4)$$

注意到 $\sum_s f_s = N$, 上式也可表示为

$$S_{B.E.} \approx S_{F.D.} \approx -k \sum_s f_s \ln f_s + Nk. \quad (5)$$

上式与 7-4 题式(8)一致, 这是理所当然的.

8-4 (原 8.4 题)

试证明,在热力学极限下均匀的二维理想玻色气体不会发生玻色-爱因斯坦凝聚.

解 如 § 8.3 所述,令玻色气体降温到某有限温度 T_c , 气体的化学势将趋于 -0 . 在 $T < T_c$ 时将有宏观量级的粒子凝聚在 $\varepsilon=0$ 的基态,称为玻色-爱因斯坦凝聚. 临界温度 T_c 由条件

$$\int_0^{+\infty} \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_c} - 1} = n \quad (1)$$

确定.

将二维自由粒子的状态密度 [习题 6-3 式(4)]

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} m d\varepsilon$$

代入式(1),得

$$\frac{2\pi L^2}{h^2} m \int_0^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_c} - 1} = n. \quad (2)$$

二维理想玻色气体的凝聚温度 T_c 由式(2)确定. 令 $x = \frac{\varepsilon}{kT_c}$, 上式可改写为

$$\frac{2\pi L^2}{h^2} m k T_c \int_0^{+\infty} \frac{dx}{e^x - 1} = n. \quad (3)$$

在计算式(3)的积分时可将被积函数展开,有

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^x - 1} &= \frac{1}{e^x(1 - e^{-x})} \\ &= e^{-x}(1 + e^{-x} + e^{-2x} + \cdots), \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \frac{dx}{e^x - 1} &= 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \cdots \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n}. \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)的级数是发散的,这意味着在有限温度下二维理想玻色气体的化学势不可能趋于零. 换句话说,在有限温度下二维理想玻色气体不会发生玻色-爱因斯坦凝聚.

8-5 (原 8.5 题)

约束在磁光陷阱中的理想原子气体,在三维谐振势场

$$V = \frac{1}{2}m(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2)$$

中运动. 如果原子是玻色子, 试证明: 在 $T \leq T_c$ 时将有宏观量级的原子凝聚在能量为

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_x + \omega_y + \omega_z)$$

的基态, 在 $N \rightarrow \infty$, $\bar{\omega} \rightarrow 0$, $N\bar{\omega}^3$ 保持有限的热力学极限下, 临界温度 T_c 由下式确定:

$$N = 1.202 \times \left(\frac{kT_c}{\hbar\bar{\omega}} \right)^3,$$

其中 $\bar{\omega} = (\omega_x \omega_y \omega_z)^{\frac{1}{3}}$. 温度为 T 时凝聚在基态的原子数 N_0 与总原子数 N 之比为

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^3.$$

解 约束在磁光陷阱中的原子, 在三维谐振势场中运动, 其能量可表达为

$$\varepsilon = \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2 \right) + \left(\frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_y^2 y^2 \right) + \left(\frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_z^2 z^2 \right), \quad (1)$$

这是三维谐振子的能量(哈密顿量). 根据式(6.2.4), 三维谐振子能量的可能值为

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n_x, n_y, n_z} &= \hbar\omega_x \left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_y \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_z \left(n_z + \frac{1}{2} \right), \\ n_x, n_y, n_z &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2)$$

如果原子是玻色子, 根据玻色分布, 温度为 T 时处在量子态 n_x, n_y, n_z 上的粒子数为

$$a_{n_x, n_y, n_z} = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT} [\hbar\omega_x (n_x + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_y (n_y + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_z (n_z + \frac{1}{2}) - \mu]} - 1}. \quad (3)$$

处在任一量子态上的粒子数均不应为负值, 所以原子气体的化学势必低于最低能级的能量, 即

$$\mu < \varepsilon_0 \equiv \frac{\hbar}{2}(\omega_x + \omega_y + \omega_z). \quad (4)$$

化学势 μ 由

$$N = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{e^{\frac{1}{kT} [\hbar(n_x\omega_x + n_y\omega_y + n_z\omega_z) + \varepsilon_0 - \mu]} - 1} \quad (5)$$

确定. 化学势随温度降低而升高, 当温度降到某临界值 T_c 时, μ 将趋于 ε_0 . 临界温度 T_c 由下式确定:

$$N = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{e^{\frac{\hbar}{kT_c} (n_x\omega_x + n_y\omega_y + n_z\omega_z) - 1}}, \quad (6)$$

或

$$N = \sum_{\bar{n}_x, \bar{n}_y, \bar{n}_z} \frac{1}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z} - 1}, \quad (7)$$

其中

$$\bar{n}_i = \frac{\hbar \omega_i}{k T_c} n_i \quad (i = x, y, z).$$

在 $\frac{\hbar \omega_i}{k T_c} \ll 1$ 的情形下, 可以将 \bar{n}_i 看作连续变量而将式(7)的求和用积分代替. 注意到在 $d\bar{n}_x d\bar{n}_y d\bar{n}_z$ 范围内, 粒子可能的量子态数为

$$\left(\frac{k T_c}{\hbar \bar{\omega}} \right)^3 d\bar{n}_x d\bar{n}_y d\bar{n}_z,$$

即有

$$N = \left(\frac{k T_c}{\hbar \bar{\omega}} \right)^3 \int \frac{d\bar{n}_x d\bar{n}_y d\bar{n}_z}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z} - 1}, \quad (8)$$

式中 $\bar{\omega} = (\omega_x \omega_y \omega_z)^{\frac{1}{3}}$.

为了计算式(8)中的积分, 将式中的被积函数改写为

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z} - 1} &= \frac{1}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z} [1 - e^{-(\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z)}]} \\ &= e^{-(\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z)} \sum_{l=0}^{\infty} e^{-l(\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z)}. \end{aligned}$$

积分等于

$$\begin{aligned} &\int \frac{d\bar{n}_x d\bar{n}_y d\bar{n}_z}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z} - 1} \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} \int_0^{+\infty} e^{-l\bar{n}_x} d\bar{n}_x \int_0^{+\infty} e^{-l\bar{n}_y} d\bar{n}_y \int_0^{+\infty} e^{-l\bar{n}_z} d\bar{n}_z \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^3} \\ &= 1.202. \end{aligned}$$

所以式(8)给出

$$k T_c = \hbar \bar{\omega} \left(\frac{N}{1.202} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (9)$$

式(9)意味着, 在 $N \rightarrow \infty$, $\bar{\omega} \rightarrow 0$ 而 $N \bar{\omega}^3$ 保持有限的极限情形下, $k T_c$ 取有限值. 上述极限称为该系统的热力学极限.

在 $T \leq T_c$ 时, 凝聚在基态的粒子数 N_0 由下式确定:

$$N - N_0 = 1.202 \left(\frac{k T}{\hbar \bar{\omega}} \right)^3,$$

上式可改写为

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^3. \quad (10)$$

式(9)和式(10)是理想玻色气体的结果. 实验上实现玻色凝聚的气体, 原子之间存在弱相互作用, 其特性与理想玻色气体有差异. 相互作用为斥力或吸力时气体的特性也不同. 关于相互作用玻色气体的凝聚请参阅: Dalfvo *et al.* Rev. Mod. Phys. [J]. 1999;71(465).

8-7 (原 8.7 题)

计算温度为 T 时, 在体积 V 内光子气体的平均总光子数, 并据此估算

(a) 温度为 1 000 K 的平衡辐射.

(b) 温度为 3 K 的宇宙背景辐射中光子的数密度.

解 式(8.4.5)和式(8.4.6)已给出在体积 V 内, 在 ω 到 $\omega+d\omega$ 的圆频率范围内光子的量子态数为

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \quad (1)$$

温度为 T 时平均光子数为

$$\bar{N}(\omega, T) d\omega = \frac{D(\omega) d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (2)$$

因此温度为 T 时, 在体积 V 内光子气体的平均光子数为

$$\bar{N}(T) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (3)$$

引入变量 $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$, 上式可表示为

$$\begin{aligned} \bar{N}(T) &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \\ &= 2.404 \frac{k^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} VT^3, \end{aligned}$$

或

$$n(T) = 2.404 \frac{k^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} T^3. \quad (4)$$

在 1 000 K 下, 有

$$n \approx 2 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}.$$

在 3 K 下, 有

$$n \approx 5.5 \times 10^8 \text{ m}^{-3}.$$

8-8 (原 8.8 题)

试根据普朗克公式证明平衡辐射内能密度按波长的分布为

$$u(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1},$$

并据此证明,使辐射内能密度取极大的波长 λ_m 满足方程 $\left(x = \frac{hc}{\lambda_m kT}\right)$

$$5e^{-x} + x = 5.$$

这个方程的数值解为 $x = 4.9651$. 因此

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4.9651 k},$$

λ_m 随温度增加向短波方向移动.

解 式(8.4.7)给出平衡辐射内能按圆频率的分布为

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega. \quad (1)$$

根据圆频率与波长熟知的关系 $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, 有

$$|d\omega| = \frac{2\pi c}{\lambda^2} |d\lambda|. \quad (2)$$

如果将式(1)改写为内能按波长的分布,可得

$$u(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}. \quad (3)$$

令 $x = \frac{hc}{\lambda kT}$, 使 $u(\lambda, T)$ 取极大的波长 λ_m 由下式确定:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x^5}{e^x - 1} \right) = 0. \quad (4)$$

由式(4)易得

$$5 - 5e^{-x} = x. \quad (5)$$

这方程可以用数值方法或图解方法求解. 图解方法如下: 以 x 为横坐标, y 为纵坐标, 画出两条曲线

$$y = 1 - e^{-x},$$

$$y = \frac{x}{5},$$

如图 8-1 所示. 两条曲线的交点就是方程(5)的解, 其数值约为 4.96. 精确的数值解给出 $x = 4.9651$. 所以使 $u(\lambda, T)$ 为极大的 λ_m 满足

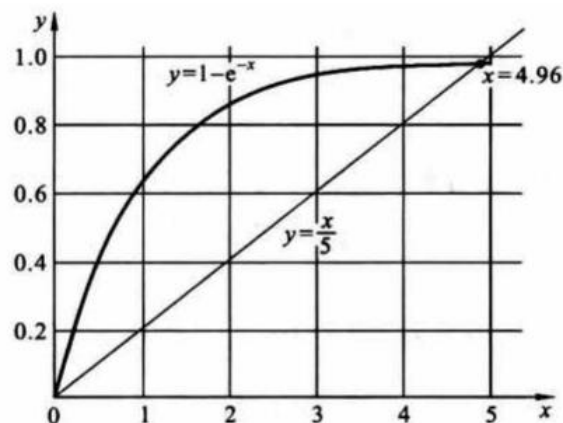


图 8-1

$$\begin{aligned}\lambda_m T &= \frac{hc}{4.9651k} \\ &= 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}.\end{aligned}\quad (6)$$

右方是常量,说明 λ_m 随温度的增加向短波方向移动,称为维恩位移定律.

值得注意,式(6)确定的使 $u(\lambda, T)$ 为极大的 λ_m 与式(8.4.11)给出的使 $u(\omega, T)$ 为极大的 ω_m 并不相同. 原因是 $u(\lambda, T)$ 是单位波长间隔的内能密度, $u(\omega, T)$ 是单位频率间隔的内能密度. λ_m 与 ω_m 分别由

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x^5}{e^x - 1} \right) = 0 \quad (4)$$

和

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) = 0 \quad (7)$$

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{hc}{\lambda kT}.$$

由这两个方程解得 x_m 显然不同.

8-14 (原 8.13 题)

银的导电电子数密度为 $5.9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. 试求 0 K 时电子气体的费米能量、费米速率和简并压.

解 根据式(8.5.6)和式(8.5.8), 0 K 下金属中自由电子气体的费米能量(电子的最大能量)、费米速率(电子的最大速率)和电子气体的压强取决于电子气体的密度 n .

式(8.5.6)给出

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}. \quad (1)$$

将 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $n = 5.9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ 代入, 即得

$$\mu(0) = 0.876 \times 10^{-18} \text{ J} = 5.6 \text{ eV}. \quad (2)$$

费米速率 v_F 等于

$$v_F = \sqrt{\frac{2\mu(0)}{m}} = 1.4 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (3)$$

式(8.5.8)给出 0 K 下电子气体的压强为

$$p(0) = \frac{2}{5} n \mu(0) \approx 2.1 \times 10^{10} \text{ Pa}. \quad (4)$$

8-18 (原 8.17 题)

等温压缩系数 κ_T 和绝热压缩系数 κ_S 的定义分别为

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

和

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S.$$

试证明, 对于 0 K 的理想费米气体, 有

$$\kappa_T(0) = \kappa_S(0) = \frac{3}{2} \frac{1}{n\mu(0)}.$$

解 根据式(8.5.6)和式(8.5.4), 0 K 下理想费米气体的压强为

$$p = \frac{2}{5} n\mu(0) = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}}. \quad (1)$$

在温度保持为 0 K 的条件下, p 对 V 的偏导数等于

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \left(-\frac{N}{V^2} \right).$$

由式(A.5)知

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = \frac{3}{2} \frac{(-V^2)}{\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} N}. \quad (2)$$

所以 0 K 下

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{3}{2} \frac{V}{\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}}} = \frac{3}{2} \frac{1}{n\mu(0)}. \quad (3)$$

根据能斯特定理, $T=0$ 的等温线与 $S=0$ 的等熵线是重合的, 因此 0 K 下

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S.$$

由此可知

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{3}{2} \frac{1}{n\mu(0)}. \quad (4)$$

式(4)也可以从另一角度理解. 式(2.2.14)和式(2.2.12)给出

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p} \quad (5)$$

和

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (6)$$

由式(6)知, 0 K 下

$$C_p = C_V,$$

所以式(5)给出 0 K 下

$$\kappa_S = \kappa_T.$$

8-26 (原 8.22 题)

由 N 个自旋极化的粒子组成的理想费米气体处在径向频率为 ω_r , 轴向频率为 $\lambda\omega_r$ 的磁光陷阱内, 粒子的能量(哈密顿量)为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{m}{2}\omega_r^2(x^2 + y^2 + \lambda^2 z^2).$$

试求 0 K 时费米气体的化学势(以费米温度表示)和粒子的平均能量. 假设 $N = 10^5$, $\omega_r = 3\,800\text{ s}^{-1}$, $\lambda^2 = 8$, 求出数值结果.

解 由式(6.2.4)知, 粒子的能量本征值为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} &= \hbar\omega_r(n_x + n_y + \lambda n_z), \\ n_x, n_y, n_z &= 0, 1, 2, \dots\end{aligned}\quad (1)$$

式中已将能量零点取为 $\hbar\omega_r\left(1 + \frac{\lambda}{2}\right)$.

理想费米气体的化学势 $\mu(T, N)$ 由下式确定:

$$N = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{e^{\beta[\hbar\omega_r(n_x + n_y + \lambda n_z) - \mu]} + 1}. \quad (2)$$

如果 N 足够大使大量粒子处在高激发能级、粒子的平均能量远大于 $\hbar\omega_r$, 或者温度足够高使 $kT \gg \hbar\omega_r$, 式(2)的求和可以改写为对能量的积分. 令

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= n_x \hbar\omega_r, & \varepsilon_y &= n_y \hbar\omega_r, & \varepsilon_z &= \lambda n_z \hbar\omega_r, \\ d\varepsilon_x &= \hbar\omega_r, & d\varepsilon_y &= \hbar\omega_r, & d\varepsilon_z &= \lambda \hbar\omega_r,\end{aligned}$$

式(2)可表达为

$$N = \frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3} \int \frac{d\varepsilon_x d\varepsilon_y d\varepsilon_z}{e^{\beta(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z - \mu)} + 1}. \quad (3)$$

引入新的积分变量 $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$, 可进一步将式(2)改写为

$$N = \frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3} \int \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \int d\varepsilon_x \int d\varepsilon_y, \quad (4)$$

式中被积函数只是变量 ε 的函数, 与 ε_x 和 ε_y 无关. 对一定的 ε , $d\varepsilon_x$ 和 $d\varepsilon_y$ 的积分等于以 ε_x 轴、 ε_y 轴和 $\varepsilon_x + \varepsilon_y = \varepsilon$ 三条直线为边界的三角形面积, 如图 8-5 所示, 这面积等于 $\frac{1}{2}\varepsilon^2$. 所以式(4)可表达为

$$N = \int \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}, \quad (5)$$

其中

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\lambda (\hbar\omega_r)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon. \quad (6)$$

它是能量在 ε 到 $\varepsilon+d\varepsilon$ 范围内粒子的状态数.

0 K 时系统尽可能处在能量最低的状态. 由于泡利原理的限制, 粒子将从能量为零的状态开始, 每一量子态填充一个粒子, 到能量为 $\mu(0)$ 的状态止. $\mu(0)$ 由下式确定:

$$N = \frac{1}{2\lambda (\hbar\omega_r)^3} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^2 d\varepsilon = \frac{1}{2\lambda (\hbar\omega_r)^3} \frac{\mu^3(0)}{3}.$$

由此可得

$$\mu(0) = \hbar\omega_r (6\lambda N)^{\frac{1}{3}}. \quad (7)$$

0 K 时费米气体的能量为

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\mu(0)} D(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \\ &= \frac{1}{2\lambda (\hbar\omega_r)^3} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^3 d\varepsilon \\ &= \frac{1}{2\lambda (\hbar\omega_r)^3} \frac{\mu^4(0)}{4} \\ &= \frac{3}{4} N \mu(0). \end{aligned} \quad (8)$$

粒子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{4} \mu(0). \quad (9)$$

对于题中给的数据, 可得

$$\begin{aligned} \hbar\omega_r &= 30 \text{ nK}, \\ T_F &= \frac{\mu(0)}{k} = 3.5 \text{ } \mu\text{K}, \\ \frac{E}{k} &= 2.7 \text{ } \mu\text{K}. \end{aligned}$$

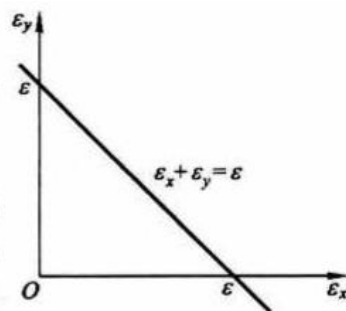


图 8-5

8-27 (原 8.23 题)

承上题,试求低温极限 $T \ll T_F$ 和高温极限 $T \gg T_F$ 下,磁光陷阱中理想费米气体的化学势、内能和热容.

解 首先讨论低温极限 $T \ll T_F$ 的情形. 根据式(8.5.13)和式(8.5.14),积分

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

在低温极限下可展开为

$$I = \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \eta'(\mu) + \dots \quad (2)$$

对于磁光陷阱中的理想费米气体,有

$$N = \int_0^{+\infty} \frac{c\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}, \quad (3)$$

其中 $c = \frac{1}{2\lambda(\hbar\omega_r)^3}$. 上式确定费米气体的化学势. 利用式(1), 式(2)可得

$$N = \frac{c}{3} \mu^3 \left[1 + \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right],$$

因此

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{3N}{c} \right)^{\frac{1}{3}} \left[1 + \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{3}} \\ &\approx \mu(0) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{3} \left[\frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

气体的内能为

$$U = \int_0^{+\infty} \frac{c\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1},$$

利用式(1), 式(2)可得

$$\begin{aligned} U &= \frac{C}{4} \mu^4 \left[1 + 2\pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \\ &\approx \frac{C}{4} \mu^4(0) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{3} \left[\frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}^4 \cdot \left\{ 1 + 2\pi^2 \left[\frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\} \\ &\approx \frac{3}{4} N \mu(0) \left\{ 1 - \frac{4\pi^2}{3} \left[\frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\} \left\{ 1 + 2\pi^2 \left[\frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\} \\ &\approx \frac{3}{4} N \mu(0) \left\{ 1 + \frac{2}{3} \pi^2 \left[\frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

热容为

$$C = \frac{dU}{dT} = Nk\pi^2 \frac{kT}{\mu(0)}. \quad (6)$$

在高温极限 $T \gg T_F$ 的情形下,有

$$e^a = e^{-\frac{\mu}{kT}} \approx e^{-\frac{T_F}{T}} \approx 1. \quad (7)$$

磁光陷阱内的费米气体是非简并的,遵从玻耳兹曼分布.按照玻耳兹曼统计求热力学函数的一般程序,先求粒子配分函数

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int_0^{+\infty} D(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \frac{1}{2\lambda(\hbar\omega_r)^3} \int_0^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon} \varepsilon^2 d\varepsilon \\ &= \frac{1}{2\lambda(\hbar\omega_r)^3} \frac{2}{\beta^3}. \end{aligned} \quad (8)$$

内能为

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = 3NkT. \quad (9)$$

上式与能量均分定理的结果相符.

根据式(7.6.7),气体的化学势为

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N} = -kT \ln \left\{ 6 \left[\frac{kT}{\mu(0)} \right]^3 \right\}. \quad (10)$$

最后一步用了式(8)和8-25题式(7).

实验已观察到处在磁光陷阱内的费米气体在温度低于费米温度时所显示的费米简并性和费米压强. 见: B. DeMarco, D. S. Jin. Science [J]. 1999, 285 (1703); A. G. Truscott *et al.* Science [J]. 2001, 291 (2570).

