

# 5. Particles II (Application)

5.1	Photon and Phonon	34
5.1.1	黑体辐射	
5.1.2	声子	
5.2	经典理想气体	41
5.2.1	平动拆分	
5.2.2	无结构经典理想气体	
5.2.3	单原子和双原子理想气体分子	
5.2.4	多原子分子气体	
5.3	习题	44

## 5.1 Photon and Phonon

### 5.1.1 黑体辐射

**Definition 5.1 (黑体)** 黑体，指的是能够完全吸收任何波长的外来辐射而无任何反射的物体。

理想的黑体当然是不存在的，实验上可以用一个开了小孔的金属空腔来近似黑体（这里的黑体指的是这个孔，不是金属空腔本身）。

对于特定体积的容器  $V$  是固定的，由于我们只考察平衡态的情形，因此该体系需要与环境达成热平衡，即  $T$  一定。但是由于器壁会不断地吸收和释放光子，因此  $N$  是无法确定的。



由于不同的电磁波之间发生直接转化，只能通过物质的吸收和发生来间接转化。因此表征物质转化趋势的化学势  $\mu$  在这里是没有意义的。所以我们直接取  $\mu = 0$ 。

在进一步讨论之前，我们可以稍微回顾一下光子最重要也是最基本的性质——波粒二象性。

### 波动性描述

周期  $T$  频率  $\nu$  角频率  $\omega = 2\pi\nu$  波长  $\lambda$  波数  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  波矢  $k = 2\pi\tilde{\nu}$

以及最关键的公式

$$\lambda\nu = c \quad (5.1.1)$$

空间中的一个平面波可以表示为

$$\varphi = A \left[ e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{C.C.} \right] \quad (5.1.2)$$

### 粒子性描述

光子的能量和动量分别为

$$E = h\nu = \hbar\tilde{\nu}, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (5.1.3)$$

利用平面波色散关系

$$\omega = ck \quad (5.1.4)$$

就可以得到能量-动量关系

$$E = pc \quad (5.1.5)$$

在光子气模型中  $N$  没有办法确定, 因此  $\mu$  是没有意义的, 我们的分析只能立足于  $V, T$ 。这个时候巨正则配分函数和正则配分函数等价

$$\Xi = Q \quad (5.1.6)$$

对于一个微观态  $v$ , 它可以用不同的状态以及占据数来描述

$$v \leftrightarrow \{\omega_i, \mathbf{k}_i, g_i, n_i\} \quad (5.1.7)$$

其中  $\omega_i, \mathbf{k}_i, g_i, n_i$  分别是频率、波矢、振动模式、占据数, 由于光子是玻色子, 所以  $n_i$  可以取任意自然数。微观态  $v$  的能量可以表示为

$$E_v = \sum_i n_i \hbar \omega_i \quad (5.1.8)$$

我们知道, 对于玻色子其配分函数为

$$\ln \Xi = - \sum_i \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_i}), \quad (\mu = 0) \quad (5.1.9)$$

以及某一个能级的占据数


$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (5.1.10)$$

将这个结果应用于光子气, 就有

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \sum_i \langle n_i \rangle \varepsilon_i = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (5.1.11)$$

其中  $\varepsilon_i = n_i \hbar \omega_i$  实际的频率应该近似为一个连续分布, 于是求和可以化成积分

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} - 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5.1.12)$$

如果我们想要知道黑体的某一个能量区间中的光子密度, 只需要知道这个态对应的驻波的种类数。一维情形下驻波的条件为 

$$a = n \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (5.1.13)$$

所以

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n\pi}{a} \quad (5.1.14)$$

这个结论可以拓展到三维，于是就有

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{a}(n_x \mathbf{i} + n_y \mathbf{j} + n_z \mathbf{k}) \quad (5.1.15)$$

或者

$$k^2 = \frac{\pi^2}{a^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5.1.16)$$

注意到

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{\varepsilon}{\hbar c} \quad (5.1.17)$$

于是

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{\varepsilon^2 a}{\pi \hbar^2 c^2} \quad (5.1.18)$$

因此能量介于  $0 \sim \varepsilon$  之间的态的数量就等于

$$2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\varepsilon}{\hbar c \pi} \right)^3 = \frac{V}{6\pi^2} \frac{\varepsilon^3}{\hbar^3 c^3} \quad (5.1.19)$$

上式中的因子 2 来自于偏振自由度，于是

$$\rho(\varepsilon) = d \left( \frac{V}{3\pi^2} \frac{\varepsilon^3}{\hbar^3 c^3} \right) = \frac{V}{\pi^2} \frac{\varepsilon^2}{\hbar^3 c^3} d\varepsilon \quad (5.1.20)$$

据此我们就可以进一步计算平均能量

$$\langle E \rangle = \int_0^{+\infty} \frac{V}{\pi^2} \frac{\varepsilon^2}{\hbar^3 c^3} \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \quad (5.1.21)$$

因为  $\varepsilon = \hbar\omega$ ，所以

$$\langle E \rangle = \int_0^{+\infty} \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \quad (5.1.22)$$

其中

$$p_{T,V} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (5.1.23)$$

被称为黑体辐射的普朗克公式。在此基础上，我们可以进行一些更加细致的分析。

对于高温低频的情形， $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ ，整理后有

$$p_{T,V} = kT \omega^2 \frac{V}{\pi^2 c^3} \quad (5.1.24)$$

这个公式被称为 Rayleigh-Jeans 公式，此时主要表现为波动性。

对于低温高频的情形， $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$ ，整理后有

$$p_{T,V} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (5.1.25)$$

被称为 Wien 公式，其图形如图5.1。这个时候主要表现为粒子性。不难发现  $\omega_{\max} \propto T$ ，即黑体辐射谱的峰值位置只和温度有关，我们称之为 Wien 位移定律。

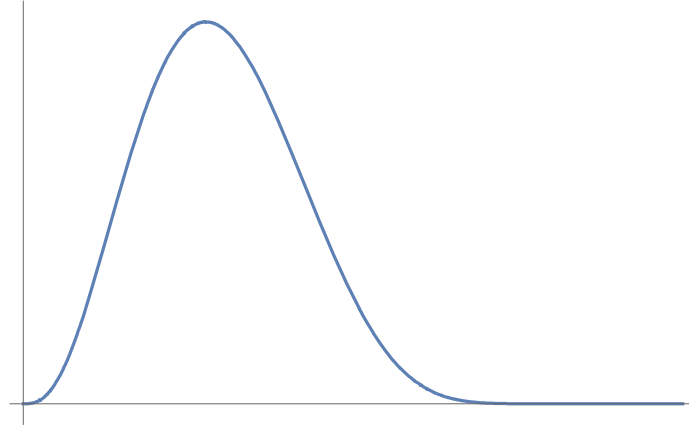


图 5.1: 黑体辐射的 Wien 公式

重新考虑我们之前得到的  $\langle E \rangle$ ,

$$\langle E \rangle = \frac{8\pi V}{h^2 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \quad (5.1.26)$$

所以体积能量密度

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{8\pi}{h^3 c^3 \beta^4} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{8\pi^5}{15 h^3 c^3} (kT)^4 \quad (5.1.27)$$

考虑这个体系的配分函数, 就有

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \sum_i \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_i}) \\ &= - \int_0^{+\infty} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= - \int_0^{+\infty} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \frac{8\pi v}{h^3 c^3} \varepsilon^2 d\varepsilon \\ &= - \frac{8\pi V}{\beta^3 h^3 c^3} \int_0^{+\infty} \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx = - \frac{1}{3} \frac{8\pi^5 v \beta^{-3}}{45 h^3 c^3} \end{aligned} \quad (5.1.28)$$

在配分函数的基础上, 我们可以回顾一下之前的物理量:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{8\pi^5 V}{15 h^3 c^3} (kT)^4 \quad (5.1.29)$$

$$p = \frac{kT}{V} \ln \Xi = \frac{8\pi^5}{45 h^3 c^3} \beta^{-4} \quad (5.1.30)$$

特别地, 这里有

$$pV = \frac{1}{3} \langle E \rangle \quad (5.1.31)$$

考虑到  $\mu = 0$ , 因此熵满足

$$S = k \ln \Xi + \frac{\langle E \rangle}{T} = 4k \ln \Xi \quad (5.1.32)$$

以及

$$A = E - TS = -kT \ln \Xi \quad (5.1.33)$$

### 5.1.2 声子

在金属晶体中，我们认为金属正离子在晶格位置附近振动，而电子弥散在电子海中。实验中我们观察到晶体的热容满足如下的规律：

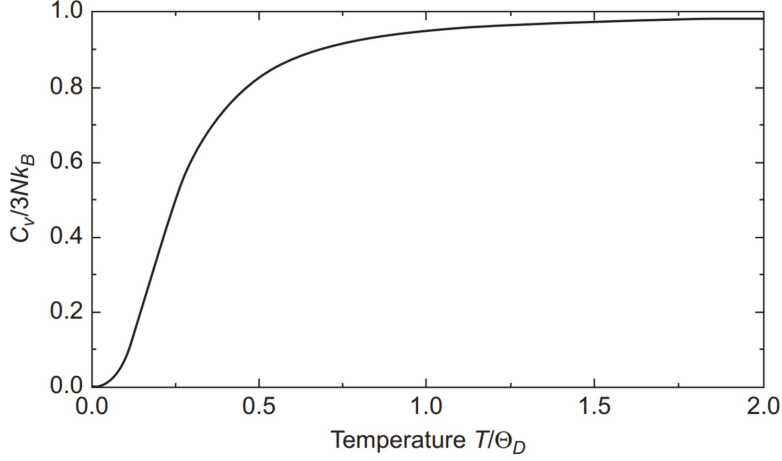


图 5.2: 晶体热容和温度的关系<sup>1</sup>

我们将用声子来描述机械波，声子和上文讨论的光子都是玻色子，区别在于

1. 作为弹性介质中的机械振动，其频率存在上限（由于力学的限制）；
2. 与光波一定是横波不同，机械波也可以是纵波。

现在我们考虑一个  $N$  个原子的体系，其具有  $3N$  个自由度，将势能在极小值点  $\frac{\partial U}{\partial x_i} = 0$  的附近展开，有

$$U = U_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \delta x_i \delta x_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} x_i x_j \quad (5.1.34)$$

体系的动能可以写作

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{m_i} \quad (5.1.35)$$

于是体系的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H = T + V &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} x_i x_j \\ &= \frac{1}{2} \mathbf{p}^T M \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T K \mathbf{x} \end{aligned} \quad (5.1.36)$$

其中

$$\mathbf{p}_{3N} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_{3N} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{x}_{3N} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{3N} \end{pmatrix}, \quad M = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} & & \\ & \ddots & \\ & & \frac{1}{m_N} \end{pmatrix}_{3N \times 3N}, \quad K = \begin{pmatrix} k_{1,1} & \cdots & k_{1,3N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{3N,1} & \cdots & K_{3N,3N} \end{pmatrix} \quad (5.1.37)$$

<sup>1</sup>图片来自 Physics of Condensed Matter, P.K. Misra

其中  $M$  是一个对角阵,  $K$  是一个实对称方阵, 它们一般无法同时直接对角化。采用质量权重变换:

$$\tilde{p}_i = \frac{p_i}{\sqrt{m_i}}, \quad \tilde{x}_i = \sqrt{m_i} x_i, \quad [\tilde{x}_i, \tilde{p}_i] = i\hbar \delta_{ij}, \quad \tilde{k}_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (5.1.38)$$

于是

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^T \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{x}}^T \tilde{K} \tilde{\mathbf{x}} \quad (5.1.39)$$

这个时候, 存在  $S^T S = 1$  满足,

$$S^T \tilde{K} S = \Lambda \quad (5.1.40)$$

其中  $\Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{3N})$  设

$$\tilde{\mathbf{x}} = S\mathbf{Q}, \quad \tilde{\mathbf{p}} = S\mathbf{P} \quad (5.1.41)$$

从而得到

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \mathbf{p}^T \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \Lambda \mathbf{Q} \\ &= \sum_{i=1}^{3N} (p_k^2 + \lambda_k Q_k^2) \\ &= \sum_{i=1}^{3N} h_k \end{aligned} \quad (5.1.42)$$

其中  $h_k = \frac{1}{2}(p_k^2 + \lambda_k Q_k^2)$ ,  $\lambda_k = \omega_k^2 \geq 0$ 。所以体系的哈密顿量可以分解为  $3N$  个部分, 每个部分都是一个简谐振动。

对于每一个简谐振子, 其能级分布为

$$\varepsilon_k(n_k) = (n_k + \frac{1}{2})\hbar\omega_k \quad (5.1.43)$$

我们可以将体系看作大量的声子组成的气体 (phonon gas), 每一个声子有  $3N$  种状态, 第  $k$  个态的能量为  $\varepsilon_k = \hbar\omega_k$ , 声子是一种玻色子, 第  $k$  个态的占据数为  $n_k$ 。

和光子气类似, 声子也是全同粒子, 并且总数不可确定, 即其化学势是无意义的 ( $\mu = 0$ )。类似地, 我们可以将某一个微观态看作一组占据数:

$$v \leftrightarrow \{n_k\} \quad (5.1.44)$$

每个状态对应的能量为

$$E_v = \sum_k (n_k + \frac{1}{2})\hbar\omega_k \quad (5.1.45)$$

我们可以对  $3N$  个可以区分的谐振子使用正则配分函数:

$$Q = \sum_v e^{-\beta E_v} = \prod_k Q_k \quad (5.1.46)$$

其中  $Q_k$  是单谐振子配分函数, 满足

$$Q_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta(n_k + \frac{1}{2})\hbar\omega_k} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_k}}{1 - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_k}} \quad (5.1.47)$$

因此

$$\ln Q = \sum_k \ln \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_k}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}}; \quad (5.1.48)$$

根据正则系综中的结论:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = \sum_k \langle \varepsilon_k(\omega_k) \rangle \quad (5.1.49)$$

其中

$$\langle \varepsilon_k(\omega_k) \rangle = -\frac{\partial \ln Q_k}{\partial \beta} = \frac{1}{2}\hbar\omega_k + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1}\hbar\omega_k = (\langle n_k \rangle + \frac{1}{2})\hbar\omega_k \quad (5.1.50)$$

对于热容, 我们有

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \sum_k C_{V,k} \quad (5.1.51)$$

其中

$$\begin{aligned} C_{V,k} &= \frac{\partial \langle \varepsilon_k \rangle}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial \langle \varepsilon_k \rangle}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\hbar\omega_k}{k_B T^2} \frac{-\hbar\omega_k e^{\beta\hbar\omega_k}}{(e^{\beta\hbar\omega_k} - 1)^2} \\ &= k_B (\beta\hbar\omega_k)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_k}}{(e^{\beta\hbar\omega_k} - 1)^2} \end{aligned} \quad (5.1.52)$$

记  $\theta_k = \frac{\hbar\omega_k}{k_B}$ , 称为该振动模的振动特征温度。则有  $\beta\hbar\omega_k = \frac{\theta_k}{T}$

$$C_{V,k} = k_B \left( \frac{\theta_k}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_k}{T}}}{(e^{\frac{\theta_k}{T}} - 1)^2} \quad (5.1.53)$$

不难发现  $T \rightarrow +\infty$  的时候,  $C_{V,k} \rightarrow k_B$ 。

整个系统的热容, 满足

$$C_V = \sum_k C_{V,k} = \int_0^{\omega_p} d\omega g(\omega) C_V(\omega) \quad (5.1.54)$$

类似前面的分析, 在波矢空间中有

$$\rho(k)dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (5.1.55)$$

并且  $k = \frac{\omega}{c}$ , 注意到这个时候有两个横波自由度和一个纵波自由度

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2 d\omega = A\omega^2 d\omega \quad (5.1.56)$$

我们知道有  $3N$  个简正模, 因此

$$3N = \int_0^{\omega_p} g(\omega)d\omega = \frac{1}{3} A\omega_p^3 \quad (5.1.57)$$

所以有  $A = \frac{9N}{\omega_D^3}$ 。进而我们就可以计算热容

$$C_V = \int_0^{\omega_D} A \omega^2 k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{(e^{\beta \hbar \omega_k} - 1)^2} d\omega^2 \quad (5.1.58)$$

做一个变量代换  $x = \frac{\theta_k}{T}$  就可以得到

$$C_V = 9Nk_B \left( \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} \right)^{-3} \int_0^{\frac{\hbar \omega_D}{k_B T}} x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5.1.59)$$

令  $\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$ 。对于高温情形,  $T \gg \theta_k$ , 所以  $x \ll 1$ , 这个时候

$$C_V = 9Nk_B \left( \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} \right)^{-3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 dx = 3Nk_B \quad (5.1.60)$$

对于低温情形,  $T \rightarrow 0$ ,  $\theta_D \rightarrow \infty$ , 由

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad (5.1.61)$$

所以

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \propto T^3 \quad (5.1.62)$$

于是, 我们就基本上解释了图5.2所反映的物理现象。

## 5.2 经典理想气体

### 5.2.1 平动拆分

事实上, 单粒子的配分函数还可以进一步因子化, 最常见的做法就是将平动的能级拆分出来

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_{in} \Rightarrow q = q_t \cdot q_{in} \quad (5.2.1)$$

其中  $\varepsilon_t$  和  $q_t$  是平动部分,  $\varepsilon_{in}$  和  $q_{in}$  是内部能量部分, 进一步地, 内部能量可以被拆分为核部分和其他部分 (包括电子、振动、转动等)。即有

$$q = q_t q_n q_{other} \quad (5.2.2)$$

于是总的正则配分函数为

$$\begin{aligned} \ln Q &= N \ln \frac{q}{N} + N \\ &= \boxed{N \ln \frac{q_t}{N} + N} + N \ln q_n + N \ln q_{other} \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

其中框内的部分都看作平动部分, 框外的部分是分子内部结构的贡献。



### 5.2.2 无结构经典理想气体

当气体分子没有内部结构的时候，只需要考虑平动的贡献。三维势箱中的一个粒子满足

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots \quad (5.2.4)$$

某一个能级的态密度为

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (5.2.5)$$

从而平动配分函数为

$$q_t = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \int_0^{+\infty} \rho(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{n_Q^3} \quad (5.2.6)$$

### 5.2.3 单原子和双原子理想气体分子

#### 电子与核运动的分离

对于单原子分子，原子内部的贡献仅限于核和电子。一个单原子分子的配分函数为

$$q = q_t q_n q_e \quad (5.2.7)$$

其中原子核的部分可以写作  $q_n = g_n^{(0)} e^{-\beta\varepsilon^{(0)}} = 2I + 1$ ， $I$  是原子核的总自旋量子数。电子的部分可以写作

$$\begin{aligned} q_e &= g_0^{(e)} e^{-\beta\varepsilon_0^{(e)}} + g_1^{(e)} e^{-\beta\varepsilon_1^{(e)}} + \dots \\ &= e^{-\beta\varepsilon_0^{(e)}} \left( g_0^{(e)} + g_1^{(e)} e^{-\beta\delta\varepsilon_{10}^{(e)}} + \dots \right) \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

其中  $\varepsilon_{j0}^{(e)}$  是电子激发能， $g_j^{(e)} = 2J + 1$ ， $J$  是该电子态的总角动量量子数。

在处理双原子分子的时候，我们首先需要假设核与电子的运动可以分离（这个近似被称为波恩-奥本海默近似或者绝热近似）：因为电子的运动速度比原子核快非常多，对于每一个电子态，可以认为核近似不动，对于原子核，可以认为电子形成了一个稳定的势场。

核的哈密顿量可以写成

$$H = K + V(R) \quad (5.2.9)$$

其中动能  $K = \frac{1}{2}(m_1 \dot{\mathbf{r}}_1^2 + m_2 \dot{\mathbf{r}}_2^2)$ ，在质心系中可以写成  $K = \frac{1}{2}(M \dot{\mathbf{r}}_c^2 + \mu \dot{\mathbf{r}}^2)$ 。 $\frac{1}{2}M \dot{\mathbf{r}}_c^2$  的贡献纳入平动配分函数，因此核的哈密顿量只需要考虑相对运动项

$$\dot{\mathbf{r}}^2 = \dot{R}^2 + R^2 \dot{\theta}^2 + R^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2 \quad (5.2.10)$$

所以

$$K = \frac{1}{2} \mu \left( \dot{R}^2 + R^2 \dot{\theta}^2 + R^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2 \right) \quad (5.2.11)$$

#### 状态拆分

双原子分子的配分函数可以拆分成核的贡献、分子内部结构的贡献和平动项的贡献。其中分子内部的贡献又可以进一步拆分成电子项、振动项和转动项。

我们对分子做完全解耦处理之后，配分函数就可以直接因子化。当电子的基态非常稳定的时候  $\beta\Delta\varepsilon_{10}^{(e)} \gg 1$ ，所以

$$q_e \approx g_0^{(e)} e^{-\beta\varepsilon_0^{(e)}} \quad (5.2.12)$$

对总配分函数的贡献只有一个因子，所以可以独立出来，即

$$q_{evr} = q_e q_{vr} \quad (5.2.13)$$

### 振动配分函数

在声子气体中，

$$q_v = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\frac{\theta_v}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} = \begin{cases} \frac{T}{\theta_v}, & T \gg \theta_v \\ e^{-\frac{\theta_v}{2T}}, & T \ll \theta_v \end{cases} \quad (5.2.14)$$

其中  $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k_B}$  被称为振动特征温度，一般较大。而  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ,  $k = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_0$ 。

### 转动配分函数

对于一个刚性转子，我们有

$$\varepsilon_J = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad g_J = 2J+1 \quad (5.2.15)$$

于是转动项对应的配分函数为

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{J=0}^{+\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\frac{\hbar^2}{2Ik_B T}} \\ &= \sum_{J=0}^{+\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\frac{\theta_r}{T}} \end{aligned} \quad (5.2.16)$$

其中  $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$  被称为转动特征温度，一般来说  $\theta_r$  比较小，可以作  $\theta_r \ll T$  近似。于是我们可以将求和转换成积分

$$q_r = \int_0^{+\infty} -\frac{T}{\theta_r} d e^{-J(J+1)\frac{\theta_r}{T}} = \frac{T}{\theta_r} \quad (5.2.17)$$

### 总配分函数

综上，我们就得到了解耦近似下的所有配分函数，总配分函数为

$$q = \frac{q_n q_e q_t q_r q_v}{\sigma_{AB}} \quad (5.2.18)$$

其中  $\sigma$  来自于经典的对称性或者量子力学熵的全同性原理，一般来说

$$\sigma_{AB} = \begin{cases} 1 & A \neq B \\ 2 & A = B \end{cases} \quad (5.2.19)$$

### 5.2.4 多原子分子气体

多原子分子和双原子分子的分析方法是完全一致的，但是其自由度和配分函数会有一些不同。 $N$  原子分子会有  $3N$  个自由度，其中有三个平动自由度，线性分子有两个转动自由度，而非线性分子有三个转动自由度，剩下的自由度都属于振动自由度。

#### Checklist of Concepts

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> 光的波粒二象性和黑体辐射； | <input type="checkbox"/> 波恩奥本海默近似；        |
| <input type="checkbox"/> 声子和晶体的热容；     | <input type="checkbox"/> 双原子分子的振动和转动配分函数； |
| <input type="checkbox"/> 经典理想气体的平动拆分；  |   |

## 5.3 习题

---