

第九章 系综理论

系综理论是统计物理的普遍理论，不仅适用于无相互作用的近独立子系，而且可以用来研究有相互作用的系统。系综理论首先是玻耳兹曼、吉布斯等人在经典力学范畴内提出的。后来逐渐被完善并可以与量子力学相兼容。本章主要涉及经典的统计系综理论。

第一节 系综理论的基本概念

最概然分布：只能处理由近独立粒子组成的系统。对于必须考虑粒子之间相互作用的系统，系统能量表达式包含粒子间相互作用的势能，不能用最概然分布方法处理

系综理论：是平衡态统计物理的普遍理论，可以研究相互作用粒子组成的系统。

如何描述系统的微观运动状态？

热力学系统：以 f 表示整个系统的自由度

- 假设系统由 N 个全同粒子组成，粒子的自由度为 r ，则系统的自由度为 $f = Nr$
- 如果系统包含多种粒子，第 i 种粒子的自由度为 r_i ，粒子数为 N_i ，则系统的自由度为：

$$f = \sum_i N_i r_i$$

经典描述：经典力学范畴，系统任意时刻运动状态由广义力和广义坐标在这一时刻的值确定

f 个广义坐标： q_1, q_2, \dots, q_f

f 个广义动量： p_1, p_2, \dots, p_f

相空间或 Γ 空间：以 $q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f$ 共 $2f$ 个变量为直角坐标构成一个 $2f$ 维空间

系统运动状态的代表点：

系统在任一时刻的运动状态 $q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f$ 可用相空间中的一点表示，称为代表点。

相轨道：系统的运动状态随时间变化，代表点相应地在相空间随时间变化而移动的轨迹

经典力学中，系统的运动遵从哈密顿正则方程：

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, f$$

H 为系统的哈密顿量，给定初始条件下，哈密顿正则方程就确定了系统的相轨道

对于保守系统，哈密顿量 H 就是它的能量：

$$H = H(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$$

包括粒子动能、粒子相互作用的势能、粒子在保守外场中的势能

对于孤立系统，系统的能量 E 不随时间改变，即系统哈密顿量 $H(q, p)$ 是守恒量：

$$H(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) = E \quad E \text{ 为系统的总能量}$$

方程在系统相空间中确定了一个曲面 ($2f - 1$ 维超曲面), 称为能量曲面

- 如果能量守恒，系统的相轨道将始终处于能量曲面上
- 如果系统的能量不是严格守恒，而是在 E 到 $E + \Delta E$ 之间，那么系统的相轨道

将处在 $E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E$ 所确定的能壳之内

一般说来，系统有可能还有其他的守恒量，例如平动动量、角动量等等。但如果取特殊的参照系，如取没有整体平移和转动的系统，同时，忽略掉出现偶然简并的可能性，那么唯一的守恒量就是系统的总能量。所以，系统的能量在统计物理中起特别重要的作用。

设想大量结构完全相同的系统（称为系综），各自从其初态出发独立地沿着正则方程所规定的轨道运动。因此，系统的运动状态的代表点将在相空间中形成一个分布，

$$\rho(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f; t)$$

时刻 t , 运动状态在 $d\Omega$ 内的代表点数：

$$\rho(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f; t) d\Omega$$

其中， $d\Omega = dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$ 表示相空间中的一个体积元

将式 $\rho(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f; t) d\Omega$ 对整个相空间积分，得

$$\int \rho(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f; t) d\Omega = N$$

N 是所设想的系统的总数，是不随时间改变的常量

现在考虑代表点密度 ρ 随时间 t 的变化

当时间由 t 变到 $t + dt$ 时，在 q_i 、 p_i 处的代表点将运动到 $q_i + \dot{q}_i dt$, $p_i + \dot{p}_i dt$ 处。

在后一处的密度是：

$$\rho(q_1 + \dot{q}_1 dt, \dots, p_f + \dot{p}_f dt, t + dt) = \rho + \frac{d\rho}{dt} dt$$

其中

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

可以证明：

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

如果随着一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间运动，其邻域的代表点密度是不随时间改变的常数，上式称为刘维儿定理（Liouville），这一定理完全是力学的结果。

第二节 微正则系综

孤立系统：具有确定的粒子数 N 、体积 V 和能量 E

实际情况：系统不可避免地与外界发生作用，使孤立系统的能量不是具有确定的数值 E 而是在 E 到 $E + \Delta E$ 之间的范围涨落。

- 对于宏观系统，系统与外界的相互作用是弱， $|\Delta E|/E < 1$ 。微弱的相互作用使系统的微观状态发生复杂的变化。
- 宏观量的观测：观测结果应该是相应微观量在宏观短微观长的时间间隔内的平均值，也就是给定宏观条件下相应微观量在系统一切可能的微观状态上的平均值。

宏观物理量的测量值：时间平均值

当测量一个宏观系统的某个宏观物理量时，测量一般会持续一段时间，如：

$$t_0 < t < t_0 + \tau$$

τ : 宏观短而微观长的时间间隔

- 宏观短，是指在这个时间间隔内，系统的宏观物理量还没有发生任何可观测的变化
- 微观长，是指从微观角度看，在该时间间隔内系统微观运动状态已经发生很大变化

从系统相空间角度看，系统的代表点在 τ 时间间隔内已经在相空间中移动了相当一段
如果要测量的宏观物理量的微观对应为 $B(q, p)$

玻耳兹曼观点： 玻耳兹曼认为测量的宏观量的测量值实际上是这段时间中的一个平均值：

$$\bar{B}(t_0) = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt B(q(t), p(t))$$

- 这个表达式虽然物理意义十分明确，但是实际上并不能给出任何有意义的结论
- 原因就在于我们往往无法得到一个宏观系统的相轨道的明确表达式，所以上面的这个式子实际上只是停留在定义的层面，不可能进行真实的计算
- 到这里，我们仅仅利用了系统的力学性质，由于宏观系统的复杂性，很难继续对它的宏观物理量进行任何计算玻耳兹曼就此引入统计物理的一个基本假设，**各态历经假说**(Ergodic Hypothesis).

玻尔兹曼各态遍历假说： 在足够长的时间内系统代表点将会在系统的能量曲面上的各个区域停留相同的时间. 保守系统从任一初态出发, 只要时间够长, 将经历能量曲面上的一切微观状态, 即一个轨道就布满整个能量曲面。

矛盾： 保守力学系统的轨道由它的 $2f - 1$ 个运动积分确定, 不同常数确定的轨道是互不相交的. 根据力学规律, 系统在运动中不可能在这样两个轨道间转移，即：一个轨道不可能布满整个能量曲面。

统计物理发展的初期，许多的物理学家和数学家都致力于各态历经理论的研究，他们试图证明各态历经假设从而将统计物理放在纯力学的基础之上。人们发现了一些可以严格证明各态历经的系统（**往往是一些极为简化的系统**），同时也发现了一些不各态历经的系统。各态遍历假说的证明仍未得到解决。

以吉布斯为代表的另一种观点：

认为热力学统计物理研究的孤立系统并不是理想的保守系统. 它不可避免地与外界发生随机的相互作用. 相互作用尽管微弱, 对系统的微观运动却会产生很大的影响, 使系统不时地由一条轨道跃迁到另一轨道, 在足够长的时间内系统将遍历 E 到 $E + \Delta E$ 范围内的一切状态.

各微观态出现的概率需要一个基本的统计假设——等概率原理。根据这种观点,热运动遵从的是统计的规律,是完全独立于力学规律的统计规律,这就是以吉布斯为代表的观点。这一观点完全不同于玻耳兹曼的观念,它完全隐去了统计物理中对于纯力学的过度依赖。统计物理的正确性将由大量的实验来验证。具体地说,吉布斯从一开始就假设系统的宏观物理量是相应的微观物理量的系综平均值

宏观物理量的测量值：系综平均

系综：设想大量结构完全相同的系统,各自从其初态出发独立地沿着正则方程所规定的轨道运动,系统运动状态的代表点将在相空间中形成一个分布。这种具有相同宏观性质的系统的集合就称为统计系综。用概率统计的语言来说,从这样大量的系统样本中取样,就可以确定系统代表点出现的概率,从而得到宏观物理量的测量值。

系统的代表点在系统能量曲面上各点出现的概率密度：

$$\rho(q, p, t)$$

在时刻 t 系统的微观状态处在 $d\Omega$ 内的概率可以表示为

$$\rho(q, p, t)d\Omega$$

- 代表 t 时刻相空间中的点 (q, p) 附近的相体积元 $d\Omega = dqdp$ 内系统代表点出现的概率
- $\rho(q, p, t)$ 称为分布函数,满足归一化条件:

$$\int \rho(q, p, t)d\Omega = 1 \quad \text{微观状态处在相空间各区域的概率总和为1}$$

微观量 B 在一切可能的微观状态上的平均值为：

$$\bar{B}(t) = \int B(q, p)\rho(q, p, t)d\Omega$$

- $\bar{B}(t)$ 就是与微观量 B 相应的宏观物理量
- 上式称为系综平均值. 在时刻 t , 从系综中任意选取一个系统, 这个系统的状态处在 $d\Omega$ 范围的概率为 $\rho(q, p, t)d\Omega$. $\bar{B}(t)$ 可理解为微观量 B 在统计系综上的平均值.

对于能量严格守恒的孤立系：

$$\rho(q, p, t) = C\delta(H(q, p) - E)$$

概率密度在能量曲面以外是零

- 在能量曲面上是一个常数 (与等概率原理是完全一致)

量子理论

$$\sum_s \rho_s(t) = 1$$

- $\rho_s(t)$ 表示在时刻 t 系统处在状态 s 的概率
- $\rho_s(t)$ 称为分布函数指标. $s = 1, 2, \dots$ 标志系统各个可能的微观状态

以 B_s 表示微观量 B 在量子态 s 上的数值, 微观量 B 在一切可能的微观状态上的平均值为

$$\bar{B}(t) = \sum_s \rho_s(t) B_s$$

$\bar{B}(t)$ 是与微观量 B 相应的宏观物理量

要具体确定宏观量, 须知道系综分布函数 ρ . 因此, 确定分布函数 ρ 是系综理论的根本问题.

统计物理的主要任务就是确定系综的概率分布 $\rho(q, p, t)$

如何确定处在平衡状态的孤立系统的系综分布函数?

在 E 到 $E + \Delta E$ 的能量范围内, 系统可能的微观状态是大量的

确定处在平衡状态的孤立系统的系综分布函数, 需确定系统在这些微观状态上的概率分布.

平衡状态下系统的宏观量不随时间改变.

$$\frac{d\bar{B}(t)}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

对于能量在 E 到 $E + \Delta E$ 之间的孤立系统, 其平衡状态的系综分布函数具有以下形式

- $\rho(q, p) = \text{常数} \quad E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E$ 与等概率原理完全一致
- $\rho(q, p) = 0 \quad H(q, p) < E, E + \Delta E < H(q, p)$

等概率原理：系统微观状态出现在 E 到 $E + \Delta E$ 之间相等体积的概率相等，也称微正则分布
等概率原理的量子表达式为：

$$\rho_s = \frac{1}{\Omega}$$

其中， Ω 表示在 E 到 $E + \Delta E$ 的能量范围内系统可能的微观状态数

由于 Ω 个状态出现的概率都相等，所以每个状态出现的概率是 $1/\Omega$ 。

系统的微观状态数：在能量 E 到 $E + \Delta E$ 范围内的 N 个自由度为 r 的全同粒子的系统

$$\Omega = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E} d\Omega$$

- 微观状态数 = $\frac{\text{相体积}}{\text{相格}}$
- h^{Nr} ：相格
- $N!$ ：考虑了粒子全同性；如是定域系，分母中的因子 $N!$ 应当去掉

如系统含有多种不同的粒子：第 i 种粒子的自由度为 r_i ，粒子数为 N_i ，则

$$\Omega = \frac{1}{\prod_i N_i! h^{N_i r_i}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E} d\Omega$$

说明：

- 孤立系统的系综分布函数 ρ 仍然是一个假设，是平衡态统计物理的基本假设。它的正确性是由它的种种推论都与实际相符而得到肯定的
- 与最概然分布理论一样，系综理论也是以等概率原理为基础
- 最概然分布理论认为宏观量是微观量在最概然分布下的数值；系综理论认为宏观量是微观量在给定宏观条件下一切可能的微观状态上的平均值
- **如果各态历经假设成立**，系综也可以看成是一个系统在不同时刻的代表点的集合，**那么系统物理量的时间平均值与其系综平均值是等价的**，即微观量的最概然值和系综平均值相等。

第三节 微正则系综理论的热力学公式

上节引进了给定 N 、 E 、 V 条件下系统可能的微观状态数 $\Omega(N, E, V)$ 。本节讨论 $\Omega(N, E, V)$ 与热力学量的关系和微正则系综理论的热力学公式。

考虑一个孤立系统 $A^{(0)}$, 它由微弱相互作用的两个系统 A_1 和 A_2 构成.

系统:	A_1	A_2
微观状态数:	$\Omega_1(N_1, E_1, V_1)$	$\Omega_2(N_2, E_2, V_2)$
粒子数、能量、体积:	N_1, E_1, V_1	N_2, E_2, V_2

复合系统 $A^{(0)}$ 微观状态数: 微弱相互作用

$$\Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

令 A_1 和 A_2 热接触: 热接触过程中, 可交换能量, 但不能交换粒子和改变体积

$$E_1 + E_2 = E^{(0)}$$

复合系统 $A^{(0)}$ 微观状态数

$$\Omega^{(0)}(E_1, E^{(0)} - E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E^{(0)} - E_1)$$

给定的 $E^{(0)}$: $\Omega^{(0)}$ 仅取决于 E_1 , 即: 取决于能量 $E^{(0)}$ 在 A_1 和 A_2 之间的分配

根据等概率原理: 在平衡态下孤立系统一切可能的微观状态出现的概率都相等

假设当 $E_1 = \bar{E}_1$ 时, $\Omega^{(0)}$ 具有极大值

最概然能量分配:

A_1 具有能量: \bar{E}_1

A_2 具有能量: $\bar{E}_2 = E^{(0)} - \bar{E}_1$

对于宏观系统: $\Omega^{(0)}$ 的极大值非常陡, 其它能量分配远小于最概然能量分配出现的概率, 可以认为 \bar{E}_1 和 \bar{E}_2 是 A_1 和 A_2 热平衡时分别具有的内能

$\Omega^{(0)}$ 具有极大值, 满足条件:

$$\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial E_1} = 0$$

代入到: $\Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$

利用约束条件: $E_1 + E_2 = E^{(0)} \Rightarrow \partial E_2 / \partial E_1 = -1$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E_2) + \Omega_1(E) \cdot \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \cdot \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{N_1, V_1} = \left[\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{N_2, V_2} \quad (1)$$

即：A₁和A₂达到热平衡时, 两个系统的 $[\partial \ln \Omega(N, E, V) / \partial E]_{N, V}$ 值相等

$$\text{令:} \quad \beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial E} \right]_{N, V}$$

热平衡条件可表示为: $\beta_1 = \beta_2$

热力学中, 两个系统达到热平衡的条件为

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2, V_2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V} = \frac{1}{T}$$

根据热力学第零定律、第一定律, 比较式以上的表达式, 可知: β 应与 $1/T$ 成正比

令二者之比为 $1/k$, 即有

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

$$S = k \ln \Omega \quad \text{玻耳兹曼关系——给出熵与微观状态数的关系}$$

将理论用到理想气体, 得到 k

$$k = k_B \quad \text{为玻耳兹曼常量}$$

说明:

- 教材第七、八章得到的玻耳兹曼关系只能用于近独立粒子系统, 现在, 这一关系可以包括存在相互作用的情形
- 对于非平衡状态的系统, 如将系统分为若干个彼此微弱作用又处在局域平衡的部分, 整个系统的熵将等于各部分的熵之和

$$S = \sum_{\alpha} S_{\alpha}$$

整个系统的微观状态数则等于各部分微观状态数的乘积

$$\Omega = \prod_{\alpha} \Omega_{\alpha}$$

因此玻耳兹曼关系对于处在非平衡状态的系统也是成立的

考虑： A_1 和 A_2 之间不仅可以交换能量而且可以改变体积和交换粒子

根据类似的讨论, 可得平衡条件为:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1}\right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2}\right)_{N_2, V_2} \quad \text{交换能量}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1}\right)_{N_1, E_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2}\right)_{N_2, E_2} \quad \text{改变体积}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1}\right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2}\right)_{E_2, V_2} \quad \text{交换粒子}$$

定义:

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_{N, E}$$

$$\alpha \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}\right)_{E, V}$$

平衡条件表示为:

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \gamma_1 = \gamma_2, \quad \alpha_1 = \alpha_2$$

将 $\ln \Omega$ 的全微分: 确定参量 α 和 γ 的物理意义

$$d \ln \Omega = \beta dE + \gamma dV + \alpha dN$$

与开系的热力学基本方程比较:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

并考虑到: $S = k \ln \Omega$ 以及 $\beta = \frac{1}{kT}$

得:

$$\gamma = \frac{P}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

热动平衡条件:

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

将理论用到经典理想气体而确定常量 k 的数值

首先, 计算一下由 N 个单原子分子组成的理想气微观态数目

系统哈密顿量:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

对于单原子分子经典理想气体：微观状态数 $\Omega(N, E, V)$

$$\Omega(N, E, V) = \frac{V^N}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d^3 p_1 \cdots d^3 p_N$$

积分是 $3N$ 维空间中半径 $\sqrt{2mE}$ 和 $\sqrt{2m(E + \Delta E)}$ 的两个球面之间所夹球壳体
积得到：

$$\Omega(N, E, V) = \frac{3N}{2E} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2mE)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2} \right)!} \Delta E$$

系统的微观态数目随能量会非常快速地增长， N 的量级是 10^{23}

$$\Rightarrow \quad \frac{P}{kT} = \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega = \frac{\partial}{\partial V} \ln V^N = \frac{N}{V}$$

与理想气体的物态方程： $PV = nRT$ 比较可得

$$k = \frac{R}{N_0} = k_B \quad k \text{ 就是玻尔兹曼常数}$$

微正则系综理论求热力学函数的程序：

1) 首先求出微观状态数 $\Omega(N, E, V)$

2) 由此得系统的熵

$$S(N, E, V) = k \ln \Omega(N, E, V)$$

3) 反解上式得到内能

$$E = E(S, V, N)$$

内能作为 S 、 V 的函数是特性函数。内能的全微分为 (将内能记作 E 并注意 N 是常数)

$$dE = TdS - pdV$$

由此得

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

如果已知 $E(S, V, N)$ ，可得到其他热力学函数

举例：用微正则系综理论推求单原子理想气体的热力学函数. 设系统气体含有 N 个分子
哈密顿量为：

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

根据式：

$$\Omega = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} d\Omega$$

$$\Rightarrow \Omega(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}$$

首先推导能量小于或等于某一数值 E 的微观状态数 $\Sigma(E)$ ：

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H(q,p) \leq E} dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{H(q,p) \leq E} dp_1 \cdots dp_{3N} \\ &= K \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \end{aligned}$$

利用了变量代换 $p_i = \sqrt{2mE}x_i$

其中

$$K = \int \cdots \int_{\sum_i x_i^2 \leq 1} dx_1 \cdots dx_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

与 E 和 V 无关的常数, 等于 $3N$ 维空间中半径为 1 的球体积

$$\Rightarrow \Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

E 到 $E + \Delta E$ 之间的微观状态数 $\Omega(E)$ ：

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta E = \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} \Sigma(E)$$

将 $\Omega(E)$ 代入式熵的表达式：

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \\ &= Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk + k \left[\ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \ln \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \right] \end{aligned}$$

- 其中用了斯特令近似公式： $\ln m! = m \ln m - m$
- 考虑到 $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{N} = 0$, 在热力学极限下可以忽略 $\ln \left(\frac{3N}{2} \right)$
- 粒子数 N 数量级巨大, $(\Delta E/E) \ll N$, $\ln \left(\frac{\Delta E}{E} \right)$ 可忽略

理想气体的熵为:

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

- 熵是一个广延量
- 且能壳的厚度 ΔE 对熵的数值实际上并无影响

反解上式, 可得能量:

$$E(N, S, V) = \frac{3h^2 N^{5/3}}{4\pi m V^{2/3}} \exp \left(\frac{2S}{3Nk} - \frac{5}{3} \right)$$

根据开系热力学基本方程:

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

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}$$

可得

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N, V} = \frac{2}{3} \frac{E}{Nk} \Rightarrow E = \frac{3}{2} NkT$$

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N, S} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \Rightarrow PV = NkT$$

上式代回式:

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

\Rightarrow

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

说明:

微正则系综理论得到的单原子分子理想气体的熵表达式与前面讨论的近独立子系的结果比较, 结果发现, 如果我们代入单原子分子理想气体的内能表达式 $E = 3Nk_B T/2$, 则

两者是完全一致的。这从一个方面说明了上面对熵的定义对于单原子分子理想气体这样一个简单的系统是正确的。

从系综理论出发，发现利用玻耳兹曼关系来定义系统的熵，可以得到与热力学理论完全一致的结果。注意上面的讨论完全是普遍的，没有任何涉及到具体系统的性质。所以说，玻耳兹曼关系是自然界的一个普遍关系。实际上不仅对平衡态，对于非平衡态，玻耳兹曼关系也是熵的唯一合理的统计定义。

【附录】-下面证明： $K = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$

计算积分：

$$\int e^{-\beta E} \frac{dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}}{N! h^{3N}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{\beta}{2m} p_i^2} dp_i = \frac{V}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

另一种算法为： $\int e^{-\beta E} \frac{dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}}{N! h^{3N}} = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} \frac{d\Sigma}{dE} dE$

将式： $\Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!}$ 代入，得

$$\begin{aligned} \int e^{-\beta E} \frac{dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}}{N! h^{3N}} &= K \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2m)^{\frac{3N}{2}} \frac{3N}{2} \int_0^{\infty} e^{-\beta E} E^{\frac{3N}{2}-1} dE \\ &= K \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{3N}{2} \right)! \end{aligned}$$

令两者相等即得： $K = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$

第四节 正则系综

本章第二节讨论了处在平衡态的孤立系统的分布函数——微正则分布. 在实际问题中往往需要研究具有确定粒子数 N 、体积 V 和温度 T 的系统. 本节讨论具有确定的 N 、 V 、 T 值的系统的分布函数 - **正则分布**.

正则系综可以通过让具有确定 N 、 V 、 T 的系统与一个大热源接触来导出。

- 由于系统与热源存在热接触，二者可以能量交换，因此系统可能的微观状态可具有不同的能量值
- 由于热源很大，交换能量不会改变热源的温度，两者达到平衡后，系统与热源具有相同的温度

当两者达到平衡时，系统处在指定的能量是 E_s 的量子态 S 上的概率是多少？

我们关心的系统与热源构成一个孤立的复合系统，具有确定的能量。假设系统和热源的作用非常弱，复合系统的能量可表示为系统能量 E 和热源能量 E_r 之和，即：

$$E^{(0)} = E + E_r \quad \text{且} \quad E \ll E_r$$

当系统处于能量为 E_s 的 s 态时，热源可处在能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的任何一个微观态

以 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$ 表示能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的热源的微观状态数

则：复合系统可能微观状态数为 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$

按照等概率原理，在平衡态下，复合系统的每一个可能的微观状态出现的概率相等

因此，系统处在状态 s 的概率 ρ_s ：

$$\rho_s \propto \Omega_r(E^{(0)} - E_s)$$

正比于大热源具有能量 $E_0 - E_s$ 时的热源的微观态数目 $\Omega(E_0 - E_s)$

考虑到 $\frac{E_s}{E^{(0)}} \ll 1$ ，可将 $\ln \Omega_r$ 展开为 E_s 的幂级数，取前两项得

$$\begin{aligned} \ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) &= \ln \Omega_r(E^{(0)}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} (-E_s) \\ &= \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s \\ &= \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \frac{1}{kT} E_s \end{aligned}$$

上式右方第一项对系统来说是一个常量，因此

具有确定 N 、 V 、 T 的系统处在 s 态上的概率：

$$\rho_s \propto e^{-\beta E_s}$$

将 ρ_s 规一化, 有

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \quad \text{具有确定 } N、V、T \text{ 系统处在微观状态 } s \text{ 上的概率}$$

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad \text{配分函数}$$

- 系统处在微观状态 s 上的概率只与状态 s 的能量 E_s 有关
- 配分函数中， \sum_s 表示对粒子数为 N 和体积为 V 系统的所有微观状态求和
- 对 s 求和时要注意，交换任意两个全同粒子并不构成系统的新的微观状态

以 $E_l (l = 1, 2, \dots)$ 表示系统的各个能级, Ω_l 表示能级 E_l 的简并度, 则

系统处在能级 E_l 的概率：

$$\rho_l = \frac{1}{Z} \Omega_l e^{-\beta E_l} \quad \text{正则分布的量子表达式}$$

配分函数：

$$Z = \sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l}$$

\sum_l 表示对粒子数为 N 体积为 V 的系统的所有能级求和

正则分布的经典表达式：

$$\rho(q, p) d\Omega = \frac{1}{N! h^{N_r}} \frac{e^{-\beta E(q, p)}}{Z} d\Omega$$

配分函数：

$$Z = \frac{1}{N! h^{N_r}} \int e^{-\beta E(q, p)} d\Omega$$

第五节 正则系综的热力学公式

本节讨论正则系综理论中热力学量的统计表达式和能量的涨落.

正则系综： N 、 V 、 T 确定，相当于与大热源接触而达到平衡的系统

— 内能：在给定 N 、 V 、 T 条件下，系统的能量在一切可能的微观状态上的平均值.

$$U = \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

— 广义力：是 $\frac{\partial E_s}{\partial y}$ 的统计平均值：

$$Y = \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z$$

PVT 系统压强：

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$

— 系统的熵：

$$\beta(dU - Ydy) = -\beta d \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) + \frac{\partial}{\partial y} \ln Z dy$$

$$Z(\beta, y) \text{ 函数} \Rightarrow d \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z d\beta + \frac{\partial}{\partial y} \ln Z dy$$

$$\Rightarrow \beta(dU - Ydy) = d \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)$$

说明 β 是 $dU - Ydy$ 的积分因子

与热力学公式对比：

$$\frac{1}{T} (dU - Ydy) = dS$$

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

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

对 NVT 系综，只要求出配分函数，就可以求得基本热力学函数。

— 自由能： $F = U - TS = -kT \ln Z$

正则系综理论是通过求特性函数自由能 $F(N, V, T)$ 来求其它热力学函数的。

— 涨落：

\bar{E} 是系统的能量在一切可能的微观状态上的平均值。

当系统处在 s 态时，其能量为 E_s ， E_s 与 \bar{E} 的偏差为 $E_s - \bar{E}$ 。

能量涨落： $(E - \bar{E})^2$ 的平均值 $\overline{(E - \bar{E})^2}$ 。

$$\begin{aligned}\overline{(E - \bar{E})^2} &= \sum_s \rho_s (E_s - \bar{E})^2 = \sum_s \rho_s (E_s^2 - 2\bar{E}E_s + \bar{E}^2) \\ &= \overline{E^2} - (\bar{E})^2\end{aligned}$$

对正则分布：

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} = -\frac{\sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} + \frac{(\sum_s E_s e^{-\beta E_s})^2}{(\sum_s e^{-\beta E_s})^2} \\ &= -[\overline{E^2} - (\bar{E})^2]\end{aligned}$$

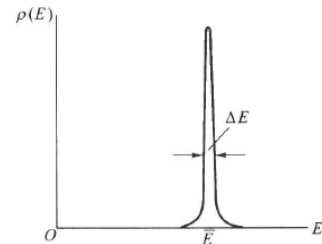
$$\Rightarrow \overline{(E - \bar{E})^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = kT^2 C_V$$

- 上式把能量的自发涨落与内能随温度的变化率联系起来了。
- 左方恒正 $\Rightarrow C_V$ 恒正。 C_V 恒正是系统的一个平衡稳定条件。再次从统计物理的角度给予了证明。

能量的相对涨落：

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{(\bar{E})^2} = \frac{kT^2 C_V}{(\bar{E})^2}$$

- \bar{E} 和 C_V 都是广延量，与粒子数 N 成正比
- $\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{(\bar{E})^2} \sim \frac{1}{N}$ ，宏观系统 $N \approx 10^{23} \Rightarrow$ 能量的相对涨落极小
- 与热源接触达到平衡的系统，虽然由于它与热源交换能量而可具有不同的能量值，但对于宏观的系统，其能量 E 与 \bar{E} 有显著偏差的概率是极小的。
- 由 $\rho_l = \frac{1}{Z} \Omega_l e^{-\beta E_l}$ ：系统具有能量 E 的概率 $\rho(E)$ 与 $\Omega(E)e^{-\beta E}$ 成正比。 $e^{-\beta E}$ 随 E 的增加而迅速减少，但 $\Omega(E)$ 随 E 的增加而迅速增加，两者的乘积使 $\rho(E)$ 在某一能量值 \bar{E} 处具有尖锐的极大值。



- 说明正则系综与微正则系综是等价的。两者求得的热力学量实际上相同。用这两个分布求热力学量，实质上相当于选取不同的特性函数， $E(NVS)$ 或 $F(NVT)$ 。

第六节 实际气体的物态方程

理想气体：低密度下分子间的相互作用忽略不计

实际气体：分子间的相互作用不可忽略

本节用系综理论讨论一个最简单的例子 —— 实际气体的物态方程.

热力学体系：单原子分子的经典气体，分子数为 N

气体的能量： $E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \phi(r_{ij})$
分子动能 分子相互作用势能

假设：

- 总的相互作用能量可表示为各分子对的相互作用能量之和.
- $\phi(r_{ij})$ ：分子 i 与分子 j 的相互作用能，且仅与这两个分子的距离 r_{ij} 有关.

能量表达式中：

- 求和中 $i < j$ ：任一分子对的相互作用能只出现一次.
- 相互作用能： $\frac{1}{2}N(N-1)$ 项. 由于 N 很大， $N-1$ 与 N 近似相等.

$$\frac{1}{2}N(N-1) \sim \frac{1}{2}N^2$$

正则分布求物态方程，需先求配分函数 Z ：

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta E} dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp_1 \cdots dp_{3N} e^{-\beta \sum_{i<j} \phi(r_{ij})} dq_1 \cdots dq_{3N} \end{aligned}$$

动量项积分可分离变量为 $3N$ 个函数的乘积，一个函数只含一个动量.

$$\prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} dp_i = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

配分函数: $Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Q$

- $Q = \int \dots \int e^{-\beta \sum_{i < j} \phi(r_{ij})} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ 称为位形积分
- 有 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 项, 其中每一项只包含两个分子的坐标; 但是每一个分子的坐标出现在乘积的 $N-1$ 项之中, 数学上非常复杂, 只能采用近似方法计算. 由此也可以看出统计物理处理相互作用粒子系统的困难.

用近似方法求位形积分 Q

定义函数: $f_{ij} = e^{-\beta \phi(r_{ij})} - 1$

- 当 r_{ij} 大于分子的相互作用力程时, $\phi(r_{ij}) = 0 \Rightarrow f_{ij} = 0$
- 分子的相互作用力是短程力, 力程为分子直径的 $3 \sim 4$ 倍 ($10^{-10} \sim 10^{-9}\text{m}$). 因此, f_{ij} 仅在极小的空间范围不等于零
- Mayer 集团展开正是将 f_{ij} 作为一个微扰来处理的一种展开

利用函数 f_{ij} , 可将位形积分 Q 表示为: (Mayer 集团展开)

$$Q = \int \dots \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$$

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

- 如果只保留第一项: $Q = V^N$, 与动量部分结合, 相当于理想气体正则配分函数
- 第二项中的 f_{ij} 项: 当 i, j 两分子在力程之内积分才不为零, 是对理想气体的修正, 这一修正共有 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 项, 每一项贡献相等 (可忽略 N 和 $N-1$ 的区别)
- 第三项中的 $f_{ij} f_{i'j'}$ 项: 仅当 i, j 两个分子和 i', j' 两个分子分别在力程之内积分才不为零, 如 $f_{12} f_{13}$, 1、2、和 1、3 两个分子同时在力程之内
- 高阶项, 如 $f_{12} f_{13} f_{23}$, 则仅当 1、2、3 三个分子同时在力程之内积分才不为零

$$e^{-\beta U_3} = (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23})$$

$$= 1 + (f_{12} + f_{13} + f_{23}) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23}) + f_{12}f_{23}f_{13}$$

$$\begin{aligned}
& 1 + (f_{12} + f_{13} + f_{23}) \\
& \begin{array}{cccc}
\textcircled{1} & \textcircled{2} & \textcircled{1} - \textcircled{2} & \textcircled{1} & \textcircled{2} & \textcircled{1} & \textcircled{2} \\
& & \textcircled{3} & & \textcircled{3} & & \textcircled{3}
\end{array} \\
& + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23}) + f_{12}f_{13}f_{23} \\
& \begin{array}{cccc}
\textcircled{1} - \textcircled{2} & \textcircled{1} - \textcircled{2} & \textcircled{1} & \textcircled{2} \\
& \textcircled{3} & & \textcircled{3} \\
& & \textcircled{3} &
\end{array}
\end{aligned}$$

下面我仅限于计算二阶位力系数，只保留前两项：

$$Q = \int \cdots \int \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} \right) d\tau_1 \cdots d\tau_N$$

第二项：由不同的 i 和 j 构成的 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 个积分，都等于

$$\int \cdots \int f_{12} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = V^{N-2} \iint f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

- f_{12} 仅当两分子处在力程范围之内不为零
- $\int f_{12} d\mathbf{r}_2$ 与第一分子的坐标 r_1 无关（略去边界效应）

$$\Rightarrow \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = V \int f_{12} d\mathbf{r} \quad \mathbf{r} \text{ 为两分子的相对坐标}$$

$$\Rightarrow Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int f_{12} d\mathbf{r} = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \right)$$

$$\Rightarrow \ln Q = N \ln V + \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \right)$$

右方第二项的对数函数作级数展开，准确到第二位力系数的近似下可只取展开式的第一项

$$\begin{aligned}
\ln(1+x) &= x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \cdots + (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n} + \cdots \\
\ln Q &= N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

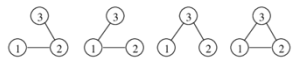
$$\text{由: } P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$

$$\Rightarrow P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left[\ln \left(\frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Q \right) \right] = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} \left(1 - \frac{N}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \right)$$

对比实际气体物态方程的近似表达式：

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 C(T) + \dots \right]$$

$$B \equiv -\frac{N_A}{2} \int f_{12} d\mathbf{r} \quad \text{第二位力系数}$$

b_1	b_2	b_3
①	①—②	

实际气体的状态方程可以写成 $1/V$ 的级数，其系数是位力系数，即昂尼斯方程的形式。统计物理的集团展开给了昂尼斯方程一个微观解释。

具体计算位力系数需要知道相互作用具体形式，下面讨论第二位力系统与作用力的关系。

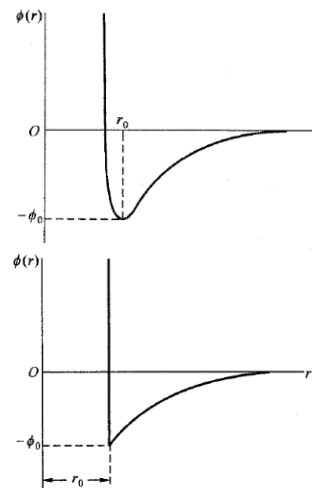
— 第二位力系数与分子作用势的关系

伦纳德-琼斯（Lennard-Jones）势：1924年伦纳德-琼斯半经验分子相互作用势

$$\phi(r) = \phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

近似为：

$$\begin{cases} \phi(r) = +\infty & r < r_0 \\ \phi(r) = -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 & r \geq r_0 \end{cases}$$



根据上面第二位力系数 B 的表达式：

$$B \equiv -\frac{N_A}{2} \int f_{12} d\mathbf{r}$$

利用球坐标系，有

$$B = -2\pi N_A \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\phi(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr$$

代入 $\phi(r)$ ：

$$\Rightarrow B = 2\pi N_A \left[\int_0^{r_0} r^2 dr - \int_{r_0}^\infty \left(e^{-\frac{\phi(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr \right]$$

如果气体的温度足够高，分子平均动能大于其相互作用势，即 $\phi_0/kT \ll 1$


$$e^{-\frac{\phi}{kT}} \approx 1 - \phi/kT$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \quad B &= 2\pi N_A \left[\int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} \frac{\phi}{kT} r^2 dr \right] \\
 &= 2\pi N_A \left[\int_0^{r_0} r^2 dr - \int_{r_0}^{\infty} \phi_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 r^2 dr \right] \\
 &= 2\pi N_A \left[\frac{r_0^3}{3} - \frac{\phi_0 r_0^3}{3kT} \right] \\
 &= b - \frac{a}{N_A kT}
 \end{aligned}$$

$$b \equiv \frac{2\pi}{3} N_A r_0^3, \quad a \equiv \frac{2\pi}{3} N_A^2 \phi_0 r_0^3$$

代入实际气体物态方程的近似表达式

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 C(T) + \dots \right]$$

b_1	b_2	b_3
①	①—②	

$$\Rightarrow PV = NkT \left(1 + \frac{nb}{V} \right) - \frac{n^2 a}{V}$$

或： $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = NkT$ 与实验相当符合

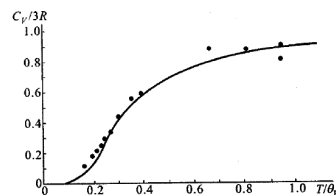
这就是范德瓦尔斯气体方程们可以看成分子之间有一个短程排斥和长程吸引时的气体的状态方程， b 体现分子的固有体积（排斥）； a 体现了相互吸引的强弱。

第七节 固体的热容

我们在第七章和第八章中，讨论过固体的热容

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \quad T \rightarrow 0 \text{ 时, } C_V \rightarrow 0, \text{ 与实验定性符合}$$

$$C_V = \gamma T \quad T \rightarrow 0 \text{ 时, 电子热容的贡献}$$



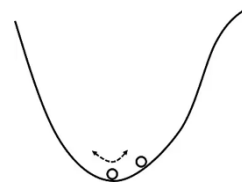
热力学系统：一固体有 N 个原子，每个原子有 3 个自由度，整个固体的自由度为 $3N$

- 三维振动动能： $\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$
- ξ_i 表示第 i 个自由度偏离其平衡位置的位移，相应的动量为 p_{ξ_i}
- 势能：展开为 ξ_i 的幂级数，准确到二级：

$$\phi = \phi_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j$$

ϕ_0 : 对应所有 $\xi_i = 0$

所有原子都位于其平衡位置, 此时 $\left(\frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} \right)_0 = 0$



$$\Rightarrow \phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j = \phi_0 + \frac{1}{2} a_{ij} \xi_i \xi_j$$

$$\text{其中, } a_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0$$

微振动的能量:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_{\xi_i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} \xi_i \xi_j + \phi_0$$

- 势能含有依赖于两原子坐标的交叉项, 处理起来不是很方便
- 二次型函数可通过线性变换将二次型化为平方和

因此, 可将 ξ_i 线性组合为 $q_i (i = 1, 2, \dots, 3N)$ (q_i 为简正坐标, 与气体原子位移都有关)

$$\Rightarrow E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) + \phi_0$$

■ $3N$ 个简正坐标的运动是相互独立的简谐振动, 特征频率为 $\omega_i (i = 1, 2, \dots, 3N)$.

即: 强耦合的 N 个原子的简谐振动 $\Leftrightarrow 3N$ 个近独立的简谐振动

- 简正坐标 q_i 是各原子位移量的某种线性组合, 所以一个简正振动并不是表示一个原子的振动, 而是整个晶体所有原子都参与的运动
- 势能 ϕ 的展开中, 展开式的高阶项描述简谐振动间的相互作用

根据量子理论, $3N$ 个简正振动的能量是量子化的:

$$E = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), n_i = 0, 1, 2, \dots$$

n_i 是描述第 i 个简正振动的量子数

系统配分函数:

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = e^{-\beta \phi_0} \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})}$$

$$\begin{aligned}
&= e^{-\beta\phi_0} \sum_{\{n_i\}} \prod_i e^{-\beta\hbar\omega_i(n_i + \frac{1}{2})} \\
&= e^{-\beta\phi_0} \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_i(n_i + \frac{1}{2})} \\
&= e^{-\beta\phi_0} \prod_i \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}}
\end{aligned}$$

系统的内能：

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$$

第一项： $U_0 = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2}$ 固体的结合能

ϕ_0 为负值，其绝对值大于零点能 $\sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2}$ ，因此 U_0 为负

第二项： $\sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$ 温度为 T 时的热运动能量

求内能，需知道简正振动的频率分布，即简正振动的频谱

- **爱因斯坦模型：** 假设 $3N$ 个简正振动的频率都相同，即：原子以相同频率独立振动
- **德拜模型：** 将固体看作连续弹性介质， $3N$ 个简正振动是弹性介质的基本波动

固体上任意的弹性波都可分解为 $3N$ 个简正振动的叠加。

横波： 扭转波，两种振动方式，垂直于传播方向的两个相互垂直的方向上的振动

纵波： 膨胀压缩波，只有一种振动方式 — 传播方向上的振动

传播速度： c_l ：纵波 c_t ：横波

$$\omega = c_l k \quad \omega = c_t k$$

$$p = \hbar k = \frac{\hbar\omega}{c_l}$$

$\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 范围内的简正振动数：

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

引入符号：

$$B \equiv \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \Rightarrow D(\omega)d\omega = B\omega^2 d\omega$$

由于固体只有 $3N$ 个简正振动，必须假设存在一个最大的圆频率 ω_D

$$\Rightarrow \int_0^{\omega_D} B\omega^2 d\omega = 3N \Rightarrow \omega_D^3 = \frac{9N}{B}$$

德拜频率 ω_D 与原子密度 $\frac{N}{V}$ 和弹性波速有关（1912 年提出）

ω_D 代入内能表达式：

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} D(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1} d\omega = U_0 + B \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{kT} - 1} d\omega$$

令：

$$y = \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad x = \frac{\hbar\omega_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$$

θ_D 为德拜特征温度：是物质的特征参量

可由热容的数据定出，也可由弹性波在固体中的传播速度求出。

$\theta_D \sim 100 - 400 \text{ K}$ ，碳： $\theta_D \sim 1850 \text{ K}$ ，氧化镁： $\theta_D \sim 850 \text{ K}$

$$U = U_0 + B \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar y^3}{e^y - 1} dy = U_0 + 3NkT \cdot \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy$$

引进函数： $\mathcal{D}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy$ — 德拜函数

$$\Rightarrow U = U_0 + 3NkT\mathcal{D}(x)$$

讨论：

— $T \gg \theta_D$ 高温极限： $x \ll 1 \Rightarrow e^y - 1 \approx y$

$$\Rightarrow \mathcal{D}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy \approx \frac{3}{x^3} \int_0^x y^2 dy = 1$$

$$\Rightarrow U = U_0 + 3NkT$$

$$\Rightarrow C_V = 3Nk \quad \text{经典统计结果}$$

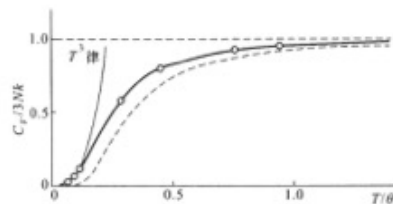
— $T \ll \theta_D$ 低温极限: $x \gg 1$

$$\Rightarrow \mathcal{D}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy \approx \frac{3}{x^3} \int_0^\infty \frac{y^3}{e^y - 1} dy = \frac{3}{x^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4}{5x^3}$$

$$\Rightarrow U = U_0 + 3Nk \frac{\pi^4 T^4}{5 \theta_D^3}$$

$$\Rightarrow C_V = 3Nk \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad \text{德拜 } T^3 \text{ 律}$$

金属: $T > 3 \text{ K}$, $C_V \sim T^3$ (原子贡献)



$T < 3 \text{ K}$, $C_V \sim \gamma T + bT^3$ (需要同时考虑电子热容的贡献)

德拜模型忽略了固体中原子的离散结构. 以 a 表示固体中原子的平均距离.

- 对于波长 $\lambda \gg a$ 的简正振动, 德拜与实际相符
- λ 与 a 可比拟的简正振动, 原子在固体中的离散结构不能忽略
- 德拜频谱与 X 射线测得的 300 K 下铝的频谱: 低频符合, 高频不符合. 不过热容对频谱并不敏感, 低温下, 只有低频范围的简正振动被热激发, 德拜理论得到的 T^3 律与实验符合得很好.

以上从简正振动的角度讨论了固体中原子的热运动

下面从粒子的角度进行讨论——晶格振动的量子化

引入简正坐标, 用分析力学的方法重新处理晶格振动问题

↓

将分析力学中的哈密顿量过渡到量子力学中—谐振子方程

↓

晶格振动的能量量子化—声子

波矢为 k , 具有某一偏振的简正振动的能量为:

$$\varepsilon = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right), n = 0, 1, 2, \dots$$

准粒子: 能量以 $\hbar\omega$ 为单元, 把简正振动的能量量子看作一种准粒子, 称为声子

具有某一波矢和偏振的简正振动处在量子数为 n 的激发态,

相当于产生了具有相应准动量和偏振的 n 个声子

$$\varepsilon = c_t p \quad \varepsilon = c_l p$$

声子 准动量: $p = \hbar k$

能量: $\varepsilon = \hbar\omega$

- 声子遵从玻色分布（处在某一状态的声子数任意）
- 从微观看平衡态下各简正振动的能量不断变化，相当于各状态的声子不断被产生和消灭，不守恒。声子气体的化学势 $\mu = 0$.

温度为 T 时，处在能量为 $\hbar\omega$ 的一个状态上平均声子数：

$$1/(e^{\hbar\omega/kT} - 1)$$

内能: $U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}$

- U_0 称为零点能，当温度趋于绝对零度时，晶格振动处于基态，但按照量子力学的观点，作为量子谐振子，它们依然振动着。能量量子化和零点能的存在是量子振子区别于经典振子的两大特点
- 一旦找到了简正坐标，就可以直接过渡到量子理论。每一个简正坐标，对应一个谐振子方程，波函数是以简正坐标为宗量的谐振子波函数，其能量本征值是量子化的，所以把量子力学的基本结论应用到晶格振动上才揭示出了晶格振动的最基本的特征。
- 从量子力学的观点看，表征原子集体运动的简谐振子的能量是量子化的，每个振动模式能量的最小单位被称为声子（Phonon）。这是晶格振动量子理论最重要的结论。在经典理论中，能量函数是连续的，量子理论对此做了修正，但保留了经典理论中原子振动要用集体运动方式描述的观点，因而按经典力学求出的色散关系是正确的，量子理论并没有改变其结论，只是对各模式振幅的取值做了量子化的规定。
- 声子概念引入后给我们处理具有强相互作用的原子集体——晶体带来了极大方便，而且生动地反映了晶格振动能量量子化的特点。这种高度抽象化出的概念被称作元激发（Elementary excitation）

— 元激发，讨论固体中原子热运动

- 将原子的 $3N$ 个振动自由度转化成 $3N$ 个近独立的简谐振动

- 进一步把简正振动的激发量子看成一种“元激发”或“准粒子”，即声子
- 有相互作用的原子系统 → 简化为“准粒子”理想气体，可用最概然分布处理.

— 元激发的应用：

系统的能谱：直接处理相互作用粒子组成的系统十分困难

通过引入元激发：在低温下系统处在高激发态的概率很小，可只考虑低激发态. 把系统的低激发态能量表示成元激发能量之和：

$$E = E_0 + \sum_p \varepsilon(p)n(p)$$

↓

基态能

↓

激发能：相当于产生若干元激发

$\varepsilon(p)$ ：元激发的能量

$n(p)$ ：元激发数

p ：标志元激发的量子数，例如动量

如果知道元激发的能量动量关系，并能确定元激发遵从的是玻色统计还是费米统计，引用最概然分布讨论系统在低温下的热力学性质.

- 液He II 的声子，旋子是**玻色统计**的例子；
- 金属的准电子和液 ^3He 的 ^3He 准粒子是**费米统计**的例子.

第八节 伊辛模型的平均场理论

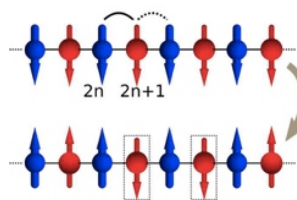
本节讨论相变问题. 在相变中粒子间的相互作用起着尤其重要的作用.

统计物理通过求配分函数可以求得系统的热力学函数，从而确定系统的全部平衡性质。但在相变点，某些热力学量会发生突变，或者出现无穷尖峰，那么：

单一的配分函数表达式能否同时描述各相和相的转变？ 是 20 世纪 30 年代中叶开始争论的问题. **解答的方法是**建立包含系统最本质特征的简化模型，严格地导出其在相变点的宏观特性。这一方向目前是统计物理学的一个专门研究领域. 自旋模型是人们在研究一大类相变问题时所引入的模型.

自旋模型的哈密顿量:

$$H = -JS_1 \cdot S_2$$



- 只包含晶格上的自旋(原子的角动量)之间的相互作用, 各个格点上的自旋之间的相互作用的微观机制是由量子的交换相互作用引起的
- 整个系统的能量直接与两个价电子的自旋相关:两个电子自旋反平行时系统具有较高的能量;两个电子自旋平行时具有较低的能量
- 常数 J 被称为交换积分, 而 S_1 、 S_2 分别为两个电子的自旋 - 交换相互作用, 交换积分 J 与两个电子的单电子波函数的重叠有关, 其数值随两原子距离增加指数趋于零
- 考虑晶格上的电子之间的相互作用时, 可假定只有近邻原子之间才有交换相互作用。多数情况下, 交换相互作用的强度也是比较弱的, 只有在铁磁体中这种相互作用才变得重要。
- 铁磁相变、反铁磁相变等许多与磁性有关的二级相变都可以用自旋模型来描写; 其他的二级相变的(例如超导相变、超流相变等)临界性质也可以与自旋模型的临界性质对应起来, 这就是所谓的普适性

本节讨论其中一个最简单的模型: 伊辛模型(Ising model)

伊辛模型: 可近似描述单轴各向异性铁磁体的铁磁-顺磁相变

也可描述气-液相变、合金的有序-无序相变

热力学系统: N 个磁性原子定域在晶体的格点上

- 假设原子的总角动量量子数: $1/2$
- 原子磁矩的大小: $\mu = e\hbar/2m$

海森伯(Heisenberg) 1929 年提出, 铁磁性起源于电子的交换作用, 是库仑排斥作用和泡利不相容原理的共同作用下的量子效应

- 相邻原子两电子自旋平行: 泡利原理要求两电子保持较远距离而降低其库仑作用能
- 自旋反平行时: 两电子距离可较近而具有较高的静电作用能

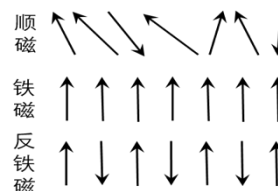
因此, 两个近邻原子的相互作用能与其电子的自旋状态有关

对单轴各向异性铁磁体: 原子自旋平行($\sigma = +1$)或反平行($\sigma = -1$)于一个晶轴(z 轴)

伊辛模型的哈密顿量：铁磁体原子的相互作用能

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j$$

- σ_i 是在第*i*个格点上的自旋, J 是交换能量
- 求和中的符号 $\sum_{\langle ij \rangle}$ 代表对晶格上所有的近邻对求和
- 如果交换能量 $J > 0$, 两个相邻格点上的自旋相互平行(同时取+1或-1), 能量较小
- 如果交换能量 $J < 0$, 两个相邻格点上的自旋相互反平行时能量最小
- 当 $J > 0$ 时系统中有可能形成铁磁相;当 $J < 0$ 时系统中可能形成反铁磁相
- 在足够低的温度, 虽然只存在于近邻自旋之间的相互作用, 却可以导致系统出现长程序, 这是无外磁场时铁磁体具有自发磁化的原因



XY-模型：格点上的自旋取值不限于取分立值, 而可以取一个单位圆上的值

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

\mathbf{S}_i 是在第*i*个格点上的自旋, 有两个分量: $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y)$, 且满足: $(S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 = 1$

海森堡模型：格点上的自旋可有三个分量

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

\mathbf{S}_i 是第*i*个格点上自旋, 有三个分量: $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$, 且满足: $(S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 + (S_i^z)^2 = 1$

自旋模型都是具有相互作用的体系, 要研究它们的统计和热力学性质不能用近独立子系的统计理论, 必须从普遍的系综理论出发。

自旋模型的求解：是近代统计物理发展的主要方向之一。绝大多数模型很难进行严格求解。2021 年的诺奖帕里西的获奖, 其中一个重要的贡献是发展了复本对称破缺方法求解自旋模型的解。自旋模型求解的近似方法主要有：

- **平均场近似：**主要思想是将其他自旋对于一个给定自旋的相互作用用一个自洽的平均场来替代。这样可以将自旋模型的统计问题转化为一个独立子系的统计问题, 从而可以轻易求解。其优点是物理图象清晰, 容易进行计算;缺点是往往对于一些问题得到错误的结果。

- **高温展开或其他展开方法**：优点是可以相当精确地处理系统离临界点比较远的情况，但往往需要计算级数展开中的许多项，计算量很大。
- **重正化群方法**：原则上是研究极其靠近临界点时的严格方法。但实际上必须与其他近似方法联合使用，且计算相当复杂。
- **Monte Carlo 数值模拟方法**：这是一个严格的方法，但是需要进行数值模拟。对于计算机有一定的要求(取决于研究的问题)。

下面将主要讨论的伊辛模型的平均场近似方法

考虑外磁场：

$$\vec{B} = B\vec{z}$$

磁矩的势能：

$$-\mu B \text{ 或 } +\mu B, \text{ 记为 } -\mu B\sigma$$

系统的能量：取决于 N 个自旋的取向： $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\} = \{\sigma_i\}$ ，称为一个位形

$$E\{\sigma_i\} = -J \sum_{i,j}^l \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum_i \sigma_i$$

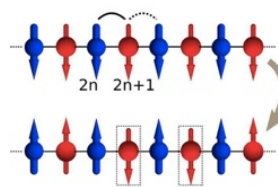
系统的配分函数：

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta E\{\sigma_i\}} \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{\beta J \sum_{i,j}^l \sigma_i \sigma_j + \beta \mu B \sum_i \sigma_i} \end{aligned}$$

上式中各 σ_i 独立求和，有 2^N 项，相当于 2^N 个可能的位形，严格求解极为困难

- **一维严格解** 1925 年 伊辛
- **二维严格解** 1944 年 昂萨格 ——是统计物理学最重要的成就之一
第一次清楚地证明，从没有奇异性的哈密顿量出发
在热力学极限下热力学函数在临界点附近呈现奇异性
- **三维严格**： 解迄今尚未解决

平均场近似下，系统的能量改写：



$$E = -\mu B \sum_i \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

$J_{ij} = J$ 当自旋 i 和自旋 j 为最近邻时

$J_{ij} = 0$ i 和 j 不是最近邻时

注：上式去掉了求和号右上角的撇号，对指标 i, j 独立求和而乘以因子 $\frac{1}{2}$

作用于自旋 i 的力：

$$-\frac{\partial E}{\partial \sigma_i} = \underbrace{\mu B}_{\text{外场}} + \underbrace{\sum_j J_{ij} \sigma_j}_{\text{近邻自旋对自旋 } i \text{ 的作用}}$$

等效磁场： $B_i = B + \frac{1}{\mu} \sum_j J_{ij} \sigma_j$ 作用于自旋 i 的等效磁场

$$\bar{B}_i = B + \frac{1}{\mu} \sum_j J_{ij} \bar{\sigma}_j = B + \frac{1}{\mu} J z \bar{\sigma}_i$$

- B 的涨落来自于自旋 i 近邻自旋取向的变化

- 系统平移不变性： $\bar{\sigma}_j = \bar{\sigma}_i$ ， z 是近邻自旋数（配位数）

- 由于 $\bar{\sigma}_i$ 与 i 无关，因而 \bar{B} 也与 i 无关

$\Rightarrow \bar{B} = B + \frac{1}{\mu} z \bar{\sigma} J = B + B_{eff}$ 平均场近似中作用于各个自旋的等效磁场

即：把近邻自旋对某个自旋的作用，用平均场 $B_{eff} = \frac{J z \bar{\sigma}}{\mu}$ 代替而忽略其涨落

因此，相互作用的自旋系统化为近独立的自旋系统，系统的能量为：

$$E = -\mu(B + B_{eff}) \sum_i \sigma_i = -\mu \bar{B} \sum_i \sigma_i$$

平均场近似下的配分函数 Z 简化为：

$$Z = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} e^{\beta \mu \bar{B} \sum_i \sigma_i} = \prod_i \sum_{\sigma_i} e^{\beta \mu \bar{B} \sigma_i}$$

或 $Z = [Z_1]^N$

其中, $Z_1 = e^{\beta\mu\bar{B}} + e^{-\beta\mu\bar{B}}$

- 易兴模型的问题转化化成了一个顺磁性独立粒子体系的统计问题
- 哈密顿量与在近独立子系中顺磁性讨论中的哈密顿量完全一样, 只不过这里的磁场除了外磁场以外, 还要加上周围自旋贡献的等效磁场 B_{eff} -- 这是外斯(Weiss)首先提出的, 它把周围的自旋对某个给定自旋所贡献的等效磁场 B_{eff} 称为**分子场**, 因此这一等效磁场就被称为**外斯分子场**

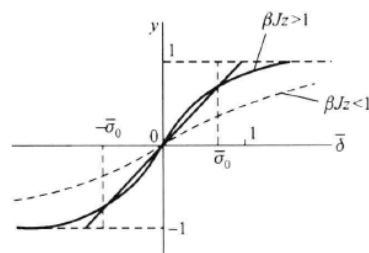
系统的磁矩:

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln [Z_1]^N = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1 = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln (e^{\beta\mu\bar{B}} + e^{-\beta\mu\bar{B}}) \\ &= N\mu \frac{e^{\beta\mu\bar{B}} - e^{-\beta\mu\bar{B}}}{e^{\beta\mu\bar{B}} + e^{-\beta\mu\bar{B}}} = N\mu \tanh \left(\frac{\mu\bar{B}}{kT} \right) = N\mu\bar{\sigma} \end{aligned}$$

其中, $\bar{\sigma} = \tanh \left(\frac{\mu\bar{B}}{kT} \right)$ 是温度为 T 时 σ 的平均值

无外磁场时: $\bar{\sigma} = \tanh (\beta J z \bar{\sigma})$ 超越方程

用图解法求解:



-当 $\beta J z < 1$ 时, $m = N\mu\bar{\sigma} = 0$

-当 $\beta J z > 1$ 时, 有 $m = 0$ 和 $m = \pm N\mu\bar{\sigma}_0$ 三个解

$m = 0$, 相应于自由能的极大, 不稳定解

$m = \pm N\mu\bar{\sigma}_0$ 为稳定解 (对应自发磁化的铁磁状态)

平均场近似下的临界温度 T_c 由 $\beta J z = 1$ 确定:

$$T_c = \frac{Jz}{k}$$

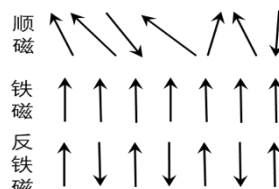
- **一维晶格:** $T_c = \frac{2J}{k}$ (平均场近似解); $T_c = 0$ (严格解) 即有限温度不存在自发磁化
- **二维晶格:** $T_c = \frac{4J}{k}$ (平均场近似解); $T_c = \frac{2.3J}{k}$ (严格解)
- **三维晶格:** $T_c = \frac{6J}{k}$ (平均场近似解); $T_c = \frac{4J}{k}$ (数值计算)

自旋取向的涨落倾向于破坏有序，不考虑涨落的平均场理论得到的 T_c 高于真正的 T_c ，而且空间维数愈低，涨落的影响愈显著，忽略涨落所引起的相对误差愈大。

利用平均场近似可以讨论系统的自发磁化问题。所谓自发磁化是指在外磁场 $B = 0$ 时，系统仍然可以有非零的磁化，即 $\langle \sigma_i \rangle \neq 0$ ，这是铁磁性物质的特性。

系统是否具有自发磁化是与温度有关的

- 非常高的温度下，系统完全呈现顺磁性，无自发磁化
- 当温度降低到临界温度时，系统发生顺磁相到铁磁相的二级相变
- 当温度低于临界温度时，系统可以有非零的自发磁化



当温度从高温连续地降低到临界温度以下时，系统的自发磁化从零连续变化到非零值。在临界区域内，系统的性质由一些临界指数描写。

在临界点临域：

$$\bar{\sigma} = \tanh\left(\frac{\mu B}{kT} + \sigma\tau\right) \quad \text{期中, } \tau = \frac{T_c}{T}$$

利用双曲函数的展开：

$$\tanh(x + y) = \frac{\tanh x + \tanh y}{1 + \tanh x \cdot \tanh y}$$

讨论临界点临界行为， $\frac{\mu B}{kT}$ 和 $\sigma\tau$ 都是小量，利用

$$\tanh x \sim x - \frac{1}{3}x^3 + \dots$$

$$\bar{\sigma} = \tanh\left(\frac{\mu B}{kT} + \sigma\tau\right)$$

$$\Rightarrow \frac{\mu B}{kT} \approx \sigma \left[(1 - \tau) + \sigma^2 \left(\tau - \tau^2 + \frac{\tau^3}{3} \right) \right]$$

— 自发磁化： 令 $B = 0$

$$\Rightarrow \sigma \left[(1 - \tau) + \sigma^2 \left(\tau - \tau^2 + \frac{\tau^3}{3} \right) \right] = 0$$

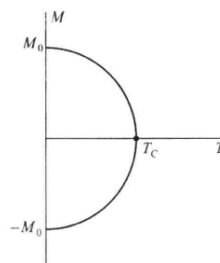
$$\Rightarrow \begin{cases} \sigma = 0 & T \rightarrow T_c^+, \tau \rightarrow 1^- \\ \sigma^2 \approx -3(1 - \tau) = 3\left(\frac{T - T_c}{T}\right) & T \rightarrow T_c^-, \tau \rightarrow 1^- \end{cases}$$

T_c 以下具有自发磁

$$\Rightarrow \langle \sigma_i \rangle \sim (T_c - T)^{1/2}$$

自发磁化指数

$$\beta = 1/2$$



对应朗道理论的序参量:

$$m(T) \equiv \langle \mu \sigma_i \rangle \sim (T_c - T)^{1/2} \quad \beta = 1/2$$

— 磁化率: 在临界点附近自发磁化的大小与温度的关系为: 指数 γ

利用平均场近似下的序参量表达式: $m = \mu \tanh [\beta(\mu B + Jqm)]$

$$\Rightarrow \chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_T \sim (T - T_c)^{-1} \quad B = 0, \quad T \rightarrow T_c \quad \text{临界指数 } \gamma = 1$$

— $T = T_c$ 时序参量对于外场的依赖关系: 指数 δ

$$\text{由 } \frac{\mu B}{kT} \approx \sigma \left[(1 - \tau) + \sigma^2 \left(\tau - \tau^2 + \frac{\tau^3}{3} \right) \right]$$

$$\Rightarrow B \sim m^\delta \quad \text{在平均场近似下 } \delta = 3$$

— 平均场近似下系统热容量的临界指数: $\alpha = 0$

以上结果结果都与热力学中讨论的二级相变的朗道理论完全一致

第九节 巨正则系综

前面讨论了具有确定的粒子数 N 、体积 V 和温度 T 的系统的分布函数-正则分布。再有些实际问题中系统的粒子数不具有确定值, 例如与热源和粒子源接触而达到平衡的系统。在各个可能的微观状态中, 其粒子数和能量可具有不同的数值。由于源很大, N 、 E 的交换不影响源的温度和化学势, 达到平衡后系统将与源具有相同的温度和化学势。

本节讨论具有确定的体积、温度和化学势的系统的配分函数, 巨正则系综

复合系统: 系统+源, 是孤立系统

- 确定的粒子数: $N^{(0)}$
- 确定的能量: $E^{(0)}$

系统和源相互作用很弱, 且系统的能量 $E \ll E^{(0)}$, 粒子数 $N \ll N^{(0)}$

$$E + E_r = E^{(0)}$$

$$N + N_r = N^{(0)}$$

当系统处在粒子数为 N 、能量为 E_s 的微观状态 s 时,

源的粒子数: $N_r = N^{(0)} - N$

能量: $E_r = E^{(0)} - E_s$

粒子数为 N_r ，能量为 E_r 的源的微观状态数:

$$\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)$$

当系统具有粒子数 N ，处在微观状态 s 时，复合系统的微观状态数为:

$$\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)$$

复合系统是孤立系统，根据等概率原理：平衡状态其每个可能微观状态出现的概率相等

$$\rho_s \sim \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)$$

取对数：按照 N_r 和 E_r 展开，取前两项：

$$\begin{aligned} & \ln \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) \\ &= \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r} \right)_{N_r=N^{(0)}} (-N) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} (-E_s) \\ &= \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) - \alpha N - \beta E_s \quad * \end{aligned}$$

根据前面的讨论：

$$\begin{aligned} \alpha &= \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r} \right)_{N_r=N^{(0)}} = -\frac{\mu}{kT} \\ \beta &= \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} = \frac{1}{kT} \end{aligned}$$

T 和 μ 是源的化学势，由于源和系统达到平衡，所以 T 和 μ 是系统的化学势

*式的第一项仅与源有关，对系统而言是一个常量，因此，

$$\rho_{N_s} \propto e^{\alpha N - \beta E_s}$$

分布函数归一化，得：

$$\rho_{N_s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad **$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad \text{为巨配分函数}$$

**式给出具有确定体积 V 、温度 T 和化学势 μ 的系统处在粒子数为 N 、能量为 E_s 的微观状态 s 上的概率

配分函数的求和包含两重求和：

- 在某一粒子数 N 下，对系统所有可能微观状态的求和（

- 对所有可能的粒子数求和（考虑到微观粒子全同性原理的要求，而粒子数 N 可以取 0 到 ∞ 的任何数值）

巨正则分布的经典表达式为：

$$\rho_N dq dp = \frac{1}{N! h^{Nr}} \frac{e^{-\alpha N - \beta E(q,p)}}{\Xi} d\Omega$$

$$\Xi = \sum_N \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} d\Omega$$

第十一节 巨正则系综理论的热力学公式

本节讨论巨正则系综理论中热力学量的统计表达式以及粒子数的涨落

巨正则系综讨论的系统相当于具有确定的 T 、 V 、 μ 值，相当于一个与热源和粒子源接触而达到平衡的系统。由于系统和源可以交换粒子数和能量，在系统各个可能的微观状态中，其粒子数和能量值不是确定的。

系统的平均粒子数 \bar{N} 是粒子数 N 对给定 T 、 V 、 μ 条件下一切可能微观状态上的平均值

$$\bar{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s N e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi} \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi} \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \Xi = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

内能 U 是能量 E 的统计平均：

$$U = \bar{E} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s E_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \Xi = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

广义力 Y 是 $\frac{\partial E}{\partial y}$ 的统计平均：

$$Y = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \Xi = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$$

压强是 PVT 系统的广义力：

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$$

熵的统计表达式：

$$\beta \left(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right) = -\beta d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy - \alpha d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)$$

利用：

$$d \ln \Xi = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy$$

得：

$$\beta \left(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right) = d \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)$$

说明 β 是 $(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N})$ 的积分因子，与开系的热力学基本方程

$$\frac{1}{T} (dU - Ydy - \mu dN) = dS$$

比较可得：

$$\beta = \frac{1}{kT} ; \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

和

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

因此，对于给定的 V 、 T 、 μ 的系统，只要求得巨配分函数的对数 $\ln \Xi$ ，就可以由上述公式求得热力学函数作为 V 、 T 、 μ 的函数

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

给出 α 与 \bar{N} 、 V 、 T 的隐函数

如解出 α 与变量 \bar{N} 、 V 、 T 的函数，代入公式，可将热力学函数表达为 \bar{N} 、 V 、 T 的函数

粒子数平均值的涨落：

\bar{N} 是系统的粒子数 N 在一切可能的微观状态上的平均值，粒子数的涨落为：

$$\begin{aligned} \overline{(N - \bar{N})^2} &= \overline{N^2} - (\bar{N})^2 \\ \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\sum_N \sum_s N e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}} \\ &= -\frac{\sum_N \sum_s N^2 e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}} + \frac{(\sum_N \sum_s N e^{-\alpha N - \beta E_s})^2}{(\sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s})^2} \\ &= -[\overline{N^2} - (\bar{N})^2] \end{aligned}$$

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

将上式用实验上容易测量的量表达出来：由

$$d(\bar{N}\mu) = -(\bar{N}s)dT + (\bar{N}v)dp + \mu d\bar{N}$$

μ, s, v 分别是一个粒子的化学势、体积和熵，整理可得：

$$d\mu = vdp - sdT \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$$

$v = \frac{V}{N}$ ，在 V 保持不变而 \bar{N} 发生变化的情形下，上式为：

$$-\frac{\bar{N}^2}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}} \right)_{T, V} = v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$$

代入到： $\overline{(N - \bar{N})^2} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{V,T}$

$$\Rightarrow \frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = -\frac{kT}{V} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{kT}{V} \kappa_T$$

- V 是广延量，与粒子数 \bar{N} 成正比，对于宏观系统， $\bar{N} \approx 10^{23}$ ，相对涨落很小
- 当等温压缩系数 κ_T 有限时，上式与 \bar{N} 成反比，热力学极限下相对涨落为零
- 在一级相变的两相共存区和液气临界点， κ_T 趋于无穷，粒子数的相对涨落非常大
- 两相共存是一种动态平衡，由于两相密度不同，两相比比例发生涨落时给定体积内所含粒子数可以有很大的涨落
- 在液气临界点邻域，涨落存在长程关联，形成大小、形状、结构不断变化的分子集团，涨落反常增大，在给定体积内粒子数的相对涨落很大

在相对涨落很小的情形，巨正则分布和正则分布等价。然而，即使粒子数相对涨落很大的情形，巨正则分布与正则分布仍将给出相同的热力学信息。这是因为整个系统或者将系统的一部分看作热力学系统，从中获得的热力学信息应该相同。用巨正则分布和正则分布求热力学量，相当于选取不同的特性函数，即选自变量为 V, T, μ 的巨热力势 J 还是选自变量为 N, V, T 的自由能 F 为特性函数。实际应用中，对于粒子数相对涨落很大的情形，可使用巨正则分布更为方便。

第十二节 巨正则系综理论的简单应用- 近独立子系的平均分布

我们在前面推导近独立子系的分布(包括麦克斯韦-玻尔兹曼分布、费米-狄拉克分布、玻色-爱因斯坦分布)时曾指出 $\omega_l \gg 1$, $a_l \ll 1$ 的条件实际上并不满足, 是推导过程的不太严谨的地方。我们之前推导的是最概然分布, 即: 使得系统微观态数目取极大值的分布。现在我们将更普遍的理论—巨正则系综理论导出近独立粒子的平均分布。如果系统的概率分布在最概然分布处取十分尖锐的极大值—这一点我们前面已经验证过了—那么最概然分布与平均分布是相同的。

巨正则分布为:

$$\rho_{N_s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad **$$

$$\Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad \text{为巨配分函数}$$

1) 假设系统只含有一种近独立粒子, 粒子的能级 $\varepsilon_l (l = 1, 2, \dots)$

先讨论非简并情况, 当粒子在各个能级的分布为: $\{a_l\}$ 时, 整个系统的粒子数 N 和能量 E :

近独立子系的粒子数和能量为:

$$N = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \quad ; \quad E = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \varepsilon_l$$

巨正则分布中, 各个可能的微观状态上系统的总粒子数和能量没有加限制, 因此, a_l 可以独立的取各种可能值。**式中对所有可能的粒子数 N 和量子态 s 求和, 相当于对一切可能的分布 $\{a_l\}$ 求和

近独立子系的巨正则配分函数可以写成:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_{\{a_l\}} e^{-\sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} \\ &= \sum_{\{a_l\}} \prod_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} = \prod_l \sum_{\{a_l\}} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} = \prod_l \Xi_l \\ \Xi_l &= \sum_{\{a_l\}} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} \end{aligned}$$

能级 ε_l 上的平均粒子数 \bar{a}_l 为:

$$\begin{aligned}
 \bar{a}_l &= \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_S a_l e^{-\alpha N - \beta E_S} \\
 &= \frac{1}{\Xi} \left[\sum_{a_l} a_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} \right] \prod_{m \neq l} \sum_{a_m} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_m) a_m} = \frac{1}{\Xi_l} \left[\sum_{a_l} a_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} \right] \\
 &= \frac{1}{\Xi_l} \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \Xi_l \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l
 \end{aligned}$$

由上式可知，在求出 $\ln \Xi_l$ 后，再求其对 α 的偏导数，即可求的 \bar{a}_l

- 对于玻色子， ε_l 能级上的粒子数没有限制， Ξ_l 求和中 a_l 可以取 0 到 ∞ 的任何值

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}$$

$$\ln \Xi_l = -\ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

- 对于费米子，泡利不相容原理限制， ε_l 能级上可能的粒子数为 0 或 1， Ξ_l 求和可以 a_l 只能取 0 或 1 两个可能值

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^1 e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} = 1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

$$\ln \Xi_l = \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

上面的表达式适用于各个能级 ε_l 只有一个量子态，即 $\omega_l = 1$ 的情形。

如果能级 ε_l 有 ω_l 个量子态，能级 ε_l 上的平均粒子数为上述两式的 ω_l 倍:

$$\bar{a}_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1}$$

玻色分布和费米分布的涨落:

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

代入玻色（费米）分布，得：

$$\overline{(a_l - \bar{a}_l)^2} = \bar{a}_l \left(1 \pm \frac{\bar{a}_l}{\omega_l}\right) \quad + \text{玻色}, - \text{费米}$$

对于费米气体：

$$\epsilon_l < \mu \text{ 的能级 } \frac{\bar{a}_l}{\omega_l} \approx 1$$

$$\epsilon_l > \mu \text{ 的能级 } \frac{\bar{a}_l}{\omega_l} \approx 0$$

- 上式给出的涨落很小，是泡利不相容原理的结果
- 玻色气体对 $\frac{\bar{a}_l}{\omega_l}$ 没有任何限制，因此玻色分布的涨落较大

讨论两个不同能级 ϵ_l 和 $\epsilon_m (l \neq m)$ 上，玻色分布和费米分布涨落的关联：

$$\begin{aligned} \overline{a_l \cdot a_m} &= \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_S a_l a_m e^{-\alpha N - \beta E_S} \\ &= \frac{1}{\Xi_l} \frac{1}{\Xi_m} \left[\sum_{a_l} a_l e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} \right] \cdot \left[\sum_{a_m} a_m e^{-(\alpha + \beta \epsilon_m) a_m} \right] = \bar{a}_l \cdot \bar{a}_m \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \overline{(a_l - \bar{a}_l) \cdot (a_m - \bar{a}_m)} = 0$$

说明在不同能级上，玻色分布和费米分布的涨落互不相关

利用系综理论推导了近独立子系的平均分布，与第七章的相应的公式完全一致

- 不考虑量子力学全同性影响的、经典近独立子系，可得到麦克斯韦—玻耳兹曼分布
- 对于量子力学全同性起作用的量子近独立子系（量子理想气体），可得到费米—狄拉克分布和玻色—爱因斯坦分布

三种分布之间的关系和适用范围：

- 麦克斯韦—玻耳兹曼分布、费米—狄拉克分布、玻色—爱因斯坦分布都仅对近独立子系才严格成立。对有相互作用的系统，需要从普遍的系综理论出发。上面三种分布都只是在粒子之间的相互作用可忽略时才是真实系统分布的一个好的近似。
- 量子统计包含费米—狄拉克统计和玻色—爱因斯坦统计。它们在经典极限下退化为麦克斯韦—玻耳兹曼统计。但是，如果系统存在相互作用（相互关联），那么任何一

种情形下粒子的分布都不是上面提到的三种分布中的任何一种。只有对于近独立子系，这三种分布才严格成立。

- 利用系综理论求出的是某个单粒子态上占据的粒子数的系综平均值 \bar{a}_s 。可以证明最概然分布所对应的极大值对宏观系统而言实际上是一个十分尖锐的极大值，因此由此导出的最概然分布实际上与我们利用系综理论计算的平均分布是相同的。