

统计力学  
Statistical Mechanics

Dait

# 目 录

<b>第一部分 热力学</b>	<b>1</b>
<b>第一章 热力学基本定律</b>	<b>2</b>
1.1 热力学第零定律 . . . . .	2
1.2 热力学第一定律 . . . . .	2
1.3 热力学第二定律 . . . . .	4
1.4 热力学第三定律 . . . . .	5
<b>第二章 均匀物质的热力学性质</b>	<b>6</b>
2.1 Maxwell 关系 . . . . .	6
<b>第三章 复相系统的热力学性质</b>	<b>8</b>
3.1 粒子数可变系统的热力学方程 . . . . .	8
3.2 相变热力学 . . . . .	9
3.3 Landau 相变理论 . . . . .	11
<b>第二部分 统计物理</b>	<b>14</b>
<b>第四章 近独立粒子系统的统计分布</b>	<b>15</b>
4.1 近独立粒子系统 . . . . .	15
4.2 宏观量的统计表达式 . . . . .	17
4.3 单粒子态的半经典描述 . . . . .	19
<b>第五章 Boltzmann 分布</b>	<b>23</b>
5.1 理想气体 . . . . .	23
5.2 * Maxwell 速度分布律 . . . . .	25
5.3 Einstein 模型 . . . . .	26
5.4 顺磁物质的磁性 . . . . .	27
5.5 负绝对温度 . . . . .	29
<b>第六章 Bose 系统和 Fermi 系统</b>	<b>31</b>
6.1 弱简并理想 Bose 气体和 Fermi 气体 . . . . .	32
6.2 Bose-Einstein 凝聚 . . . . .	33
6.3 光子气体 . . . . .	36

6.4	声子气体	37
6.5	Fermi 气体	39
<b>第七章</b>	<b>系综</b>	<b>42</b>
7.1	系统微观状态的描述与统计系综	42
7.2	微正则分布	42
7.3	正则分布	43
7.4	实际气体的物态方程	45
7.5	Ising 模型	47
7.6	巨正则分布	48
<b>第八章</b>	<b>非平衡态统计理论初步</b>	<b>52</b>
8.1	气体分子的碰撞频率	52
8.2	Boltzmann 输运方程	53
8.3	Boltzmann $H$ 定理	54

# 第一部分

## 热力学

# 第一章 热力学基本定律

宏观物质可以用很少的量表征. 这种特性源于宏观测量与原子时间尺度相比极其缓慢, 与原子空间尺度相比十分粗糙. 宏观体系忽略了系统内部每个粒子的具体运动, 正如 Anderson 所说: *More is different*. 而热力学便是唯象地描述多粒子行为的宏观理论.

## 1.1 热力学第零定律

### 定义 1.1.1: 热力学系统

热力学系统 (thermal system) 是大量微观粒子 (分子、原子、电子等) 组成的有限宏观体系.

平衡态指宏观性质不随时间改变的状态. 自由度: 独立的宏观量数目.

### 定理 1.1.1: 热力学第零定律: 热平衡定律

若系统 A 和系统 B 平衡, 和系统 C 也平衡, 则 B 和 C 平衡.

因此互为平衡的体系有一共同的物理性质: 温度  $T$ .

### 定义 1.1.2: 物态方程

物态方程 (state equation) 是  $T$  与其它状态参量间的关系. 如:

- 理想气体:

$$pv = nRT. \quad (1.1)$$

- Van der Waals 气体

$$\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (1.2)$$

## 1.2 热力学第一定律

### 定义 1.2.1: 准静态过程

准静态过程 (quasistatic process) 指每一瞬时, 状态无限接近平衡态的过程.

系统的能量包括内能  $U$  和整体运动能量. 对于封闭系统, 能量交换有功  $W$  和热量  $Q$  两

种方式。准静态过程中，

$$\delta W = \sum Y_i dy_i, \quad (1.3)$$

$(Y_i, y_i)$  分别是广义力和广义坐标，如  $(-p, V), (\mu_0 H, M), (\sigma, A)$  等。

**定理 1.2.1: 热力学第一定律：能量守恒定律**

一个热力学系统的内能增量  $dU$  等于外界对它所做的功  $\delta W$  与外界向它传递的热量  $\delta Q$  的和：

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (1.4)$$

如果系统是绝热 ( $\delta Q \equiv 0$ ) 的，我们便可以用机械功  $\delta W$  测量内能的变化  $\Delta U$ ，通过指定基准态的内能  $U_0$  就可以得出任意状态的内能  $U$ 。进而我们可以测量导热系统的传热  $\delta Q$ 。

**定义 1.2.2: 热容**

定义热容 (heat capacity)

$$C := \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (1.5)$$

比热容 (specific heat capacity) 是单位质量的热容。

显然，热容与过程相关。等容热容和等压热容分别为

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.6)$$

内能标准全微分式：将  $U$  全微分式中各变量微分前的系数用可测量表达出来。

**例 1.2.1: 静流体系统**

以  $T, V$  为变量

$$dU = \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{C_V} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

已知

$$\begin{aligned} C_p &= \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{dU + p dV}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{C_V} + \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{\text{target}} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

因此

$$dU = C_V dT + \left[ (C_p - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \right] dV. \quad (1.7)$$

## 1.3 热力学第二定律

### 定理 1.3.1: 热力学第二定律

宏观的自发过程是不过逆的.

- Clausius 表述: 不可能把热量从低温物体传到高温物体, 而不引起其它变化.
- Kelvin 表述: 不可能从单一热源吸热, 使之完全变成有用功, 而不引起其它变化.

### 定理 1.3.2: Carnot 定理

在相同高、低温热源之间工作的热机中, 可逆机的效率最高:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.8)$$

可逆机效率只与热源温度有关, 与工作物质无关.

**热力学温标** 借助 Carnot 机可实现绝对温标.

### 定理 1.3.3: Clausius 不等式

在热力学循环中, 系统热的变化及温度之间的关系:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.9)$$

当且仅当为可逆热机时取等号, 此过程定义为可逆过程.

进而定义可逆过程中的熵

$$dS := \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.10)$$

热力学第二定律的熵表述: 孤立系统的熵不减, 熵是热运动混乱程度的量度.

### 例 1.3.1: 熵的计算

将质量相同而温度分别为  $T_1$  和  $T_2$  的两杯水在等压下绝热的混合, 求熵变.

**解:** 终态温度  $T = (T_1 + T_2)/2$ , 两杯水的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}, \quad \Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}.$$

总熵增

$$\Delta S = C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \geq 0.$$

取等号当且仅当  $T_1 = T_2$ .

## 1.4 热力学第三定律

### 定理 1.4.1: 热力学第三定律

$T \rightarrow 0$  时, 等温过程的熵变  $\Delta_T S \rightarrow 0$

Nernst 原理: 不可能使一个物体冷却到绝对温度的零度.



## 第二章 均匀物质的热力学性质

对于非绝热过程，比如恒温恒容过程，可定义 Helmholtz 自由能

$$F := U - TS, \quad (2.1)$$

Gibbs 自由能

$$G := U - TS + pV, \quad (2.2)$$

易证，对于恒温恒容过程  $\Delta F \leq 0$ ；对于恒温恒压过程  $\Delta G \leq 0$ 。

### 定义 2.0.1: 特性函数

适当选取自变量，只需一个热力学量就可决定均匀系统的全部热力学性质，这样的函数称为特性函数 (characterist funtion)。

包括  $U(S, V), H(T, V), F(S, p), G(T, p)$  等。

## 2.1 Maxwell 关系

由特性函数  $U(S, V)$  的二阶导

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}, \implies -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S; \quad (2.3)$$

同理，对  $F(T, V), H(S, p), G(T, p)$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}, \implies \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T; \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}, \implies \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S; \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}, \implies -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad (2.6)$$

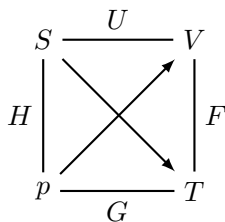


图 2.1: Good physicists Have Studied Under Very Fine Teachers.

熵的标准全微分式：以  $p, V, T$  中两个为自变量，且将微分前系数用可测量表达出来的全微分式。比如以  $T, V$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

利用偏导关系式

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

由 Maxwell 关系

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p / \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

因此

$$C_p - C_V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 / \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

响应函数 定义体膨胀系数

$$\alpha := \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.7)$$

等温压缩系数

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (2.8)$$

可得

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0. \quad (2.9)$$

## 第三章 复相系统的热力学性质

复相系统：由几个物理性质均匀的部分构成，每一个均匀部分称为一相。特别的，化学成分相同，但相不同构成单元复项系统。

### 3.1 粒子数可变系统的热力学方程

开放系统粒子数可变，设均匀系有  $k$  个组元，粒子数分别为  $N_1, \dots, N_k$ ；描述系统时，除几何、力学参量外，需加上化学参量。

以  $T, p, \{N_i\}$  为自变量，适用 Gibbs 自由能， $G$  是广延量

$$G(T, p, \lambda \{N_i\}) = \lambda G(T, p, \{N_i\}).$$

由

#### 定理 3.1.1: Euler 定理

函数  $f(x_1, \dots, x_k)$  是  $m$  阶齐次函数，若  $\forall \lambda \leq 0$

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, \dots, x_k).$$

在两边对  $\lambda$  求导，得到

$$\sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f.$$

继而

$$G = \sum_{i=1}^k N_i \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{\neq N_i} =: \sum_{i=1}^k N_i \mu_i.$$

化学势  $\mu_i$  代表仅增加一个  $i$  组元粒子引起的  $G$  变化。摩尔 Gibbs 函数就是化学势  $\mu$ ；孤立单元复相系，两相  $\alpha$  与  $\beta$  平衡的条件为化学势相同  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ 。

化学反应 考虑化学反应，设各化学计量数为  $\nu_i$

$$0 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^r \nu_i A_i.$$

在恒温恒压的条件下，平衡时 Gibbs 自由能最小

$$dG = \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i = dn \cdot \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i = 0. \quad (3.1)$$

应当注意： $\mu_i$  均来自于混合系统的 Gibbs 自由能.

非平衡时，由  $\delta G < 0$ ，可得  $\sum \nu_i \mu_i > 0$  时， $dn < 0$ ，平衡逆向进行.

## 3.2 相变热力学

前面已经提到，在有 I 和 II 两相共存的过程中，相变平衡的条件为  $\mu_I = \mu_{II}$ .

**Gibbs 相律** 有  $n$  个组分的系统在  $r$  个相共存时，系统  $T, p, \mu_1, \dots, \mu_n$  共  $(n+2)$  个强度量，每个相有一个 Gibbs-Duhem 关系

$$S dT - V dp + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = 0.$$

因此自由度

$$f = n + 2 - r. \quad (3.2)$$

**Clapeyron 方程** 同种物质两相共存时化学势相同

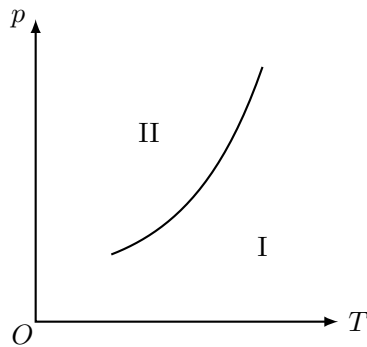


图 3.1: I 为高温相，II 为低温相

共存曲线下，

$$\mu_I(T, p) = \mu_{II}(T, p).$$

由  $d\mu = -s dT + v dp$  可得

$$(s_I - s_{II}) dT = (v_I - v_{II}) dp.$$

由 I 相转变 II 相中需要吸收的相变潜热

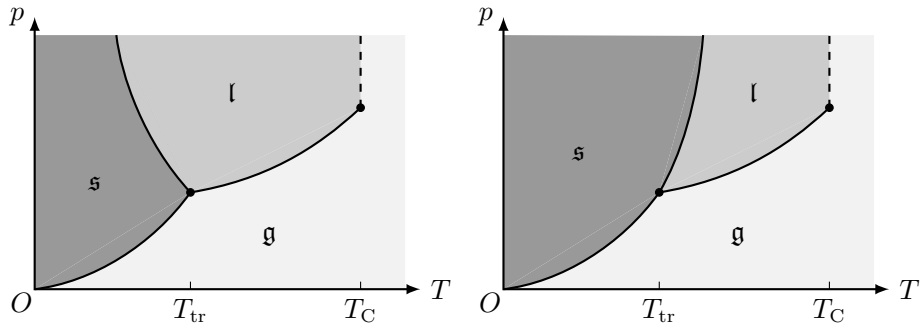
$$\ell := T(s_I - s_{II}).$$

得到

### 定理 3.2.1: Clapeyron 方程

凝固点 (或沸点) 随压强的变化:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_I - v_{II})}{\ell}. \quad (3.3)$$

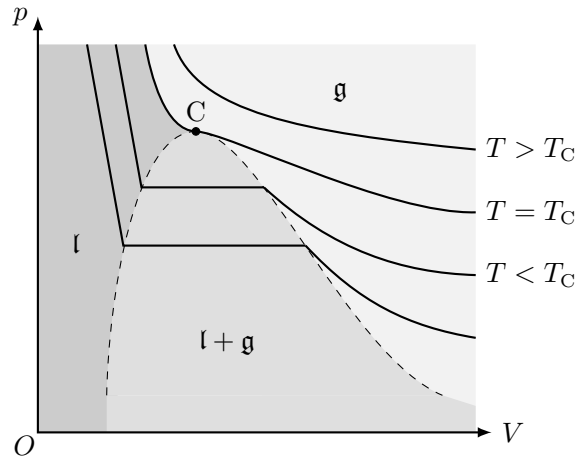
图 3.2: 水 (左) 和一般纯净物 (右) 的  $p - T$  相图

对一般的汽-液相变,  $v_g \gg v_l$ , 若气体符合理想气体, 则有

$$\frac{dT}{dp} \doteq \frac{T v_g}{\ell} = \frac{RT^2}{\ell p} \implies p = p_0 \exp \left[ \frac{\ell}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right].$$

水凝固存在反常膨胀,  $dT/dp < 0$ .

气液两相的转变和临界点 考虑等温线

图 3.3:  $p - V$  相图, 等温线

当  $T < T_C$  时, 会存在气液共存区, 在共存区中化学势相同

$$\mu_l(T, p) = \mu_g(T, p).$$

由于图中是等温线, 所以共存区中等温线垂直于  $p$  轴; 在临界点 C 有

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0. \quad (3.4)$$

理想气体不存在液化, 下面考虑 Van der Waals 气体.

## 例 3.2.1: Van der Waals 气体的约化变量

对于临界温度  $T_C$

$$\begin{cases} \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0. \end{cases} \implies \begin{cases} v_C = 3b, \\ T_C = \frac{8a}{27Rb}. \end{cases} \quad (3.5)$$

此时

$$p_C = \frac{RT_C}{v_C - b} - \frac{a}{v_C^2} = \frac{a}{27b^2}. \quad (3.6)$$

可以定义约化变量  $\tilde{T} := T/T_C$  等, 可得

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right) \left(\tilde{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tilde{T}. \quad (3.7)$$

气液共存线上气液摩尔比  $x$ , 则

$$v = v_g x + v_l(1-x), \implies x = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}.$$

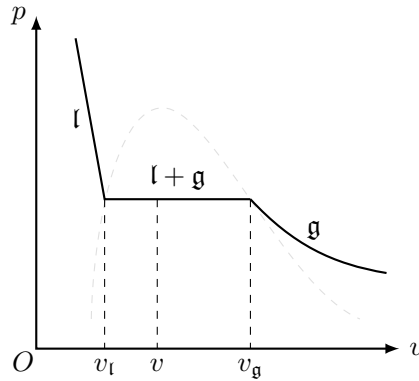


图 3.4: 杠杆原理

投影到  $T - V$  图上与  $p - V$  图类似, 只有  $p < p_C$  时才会有气液共存区, 共存区的等压线垂直于  $T$  轴 (对应沸点).

### 3.3 Landau 相变理论

在超导、磁性等一大类相变中, 有一区别不同相的热力学量, 称为序参量  $\eta$ .

无序相序参量  $\eta = 0$ ; 有序相  $\eta \neq 0$ , 对应对称破缺;  $\eta$  可以是复数 (超导、超流); 序参量有一维标量, 也可以是二维和三维的. 可以与空间的维数不同.

相变中, Gibbs 自由能

$$dG = -S dT - y dY + \sum \mu_i dN_i = 0.$$

对于固定  $Y, T$  下实现的过程有  $\mu_i$  必须相等, 但对导数  $S, y$  无限制. 若  $S, y$  在相变点不连续, 则称相变为一级相变; 若二阶导数不连续, 则称为二级相变.

临界点：连续相变的相变点，临界温度  $T_C$ ；临界现象：物质在连续相变临界点邻域的统计热力学行为。

唯象的，Landau 自由能在临界点

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)\eta^2 + \frac{1}{4}b(T)\eta^4 + \cdots, \quad (3.8)$$

由于系统对  $\pm\eta$  是对称的，展开中不含  $\eta$  的奇次幂。

求极值

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \eta(a + b\eta^2) = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = a + 3b\eta^2 > 0.$$

有三个解

$$\eta = 0, \pm\sqrt{-\frac{a}{b}}.$$

$\eta = 0$  对应无序态， $T > T_C$ ； $\eta_{\pm}$  对应有序态， $T < T_C$ 。当  $T \rightarrow T_C$  时，序参量  $\eta$  在  $T_C$  连续地由零转变到非零，即  $a(T_C) = 0$ 。

$T_C$  附近泰勒展开

$$a(T) = a_0 \left( \frac{T}{T_C} - 1 \right), \quad b(T) = b_0.$$

$T < T_C$  时， $a(T) < 0$ ，故  $b_0 > 0$ 。

$$\eta = \begin{cases} 0, & T \geq T_C \\ \pm\sqrt{\frac{a_0}{b_0} \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right)}, & T < T_C \end{cases}$$

临界指数  $\beta = 1/2$ 。

熵是连续的

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_0 - \frac{a_0}{2T_C}\eta^2 = \begin{cases} S_0, & T \geq T_C \\ S_0 + \frac{a_0^2}{2b_0T_C} \left( \frac{T}{T_C} - 1 \right), & T < T_C \end{cases}$$

比热却不连续了，

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \begin{cases} C_0, & T \geq T_C \\ C_0 + \frac{a_0^2}{2b_0T_C^2}T, & T < T_C \end{cases}$$

因此是二级相变。有序相的比热大于无序相的比热，且  $T = T_C$  处比热的突变是有限的， $\alpha = \alpha' = 1$ 。

外加场  $B$  在弱场  $B$  下，序参量  $m$

$$G(m, B) = F_0 + \frac{1}{2}am^2 + \frac{1}{4}bm^2 - Bm.$$

平衡时

$$\frac{\partial G}{\partial m} = a\eta + bm^3 - B = 0.$$

$T = T_C$  时， $a = 0$ ， $B = bm^3$  故  $\delta = 3$ 。

磁化率

$$\chi = \mu_0 \left( \frac{\partial m}{\partial B} \right)_T = \frac{\mu_0}{a + 3bm^3} = \begin{cases} \frac{\mu_0}{a_0} \left( \frac{T}{T_C} - 1 \right)^{-1}, & T \geq T_C \\ \frac{\mu_0}{2a_0} \left( \frac{T}{T_C} - 1 \right)^{-1}, & T < T_C \end{cases}$$

$\gamma' = \gamma = 1$ .

临界指数  $\alpha = 1, \beta = 1/2, \gamma = 1, \delta = 3$  与实验结果有差异, 原因是没考虑涨落.



## 第二部分

## 统计物理

## 第四章 近独立粒子系统的统计分布

统计物理是将宏观性质看作是对应微观量的统计平均的微观理论。单粒子的力学规律是决定论的，如量子力学的 Schrödinger 方程、经典力学中的正则方程或 Newton II；而宏观系统的统计规律是非决定论的，用宏观量指定的宏观状态对应大量不同的微观状态。

概率基本知识：概念、互斥事件几率的加法定理、独立事件几率的乘法定理、条件概率、二项分布、Poisson 分布、Gauss 分布、多个随机变量的联合概率分布、统计平均值和涨落等。

### 4.1 近独立粒子系统

所谓近独立粒子，就是在平均意义下

$$0 < \text{粒子间作用能} \ll \text{单个粒子能量}$$

对于单粒子状态可以通过 **Schrödinger 方程**

$$\hat{H} |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle.$$

解得能量本征值  $\varepsilon_n$ ，简并度  $\omega_n$  和量子态  $|n\rangle$ 。

#### 例 4.1.1: 一维无穷深势阱

一维无穷深势阱能量本征值和简并度

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad \omega_n = 1 \quad n = 1, 2, \dots$$

能级间能量差  $\ll$  室温下热运动能量 ( $k_B T$ ):

$$\Delta\varepsilon = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2} \sim 10^{-36} \text{ J} \ll 0.025 \text{ eV}.$$

因此能量准连续。

微观状态：粒子按量子态的一个分配方式；宏观状态：粒子按能级的一个分布，一组分布对应大量不同微观状态。

记分布  $\{a_i\}$  表示  $a_i$  个粒子处于能级  $\varepsilon_i$ ，包含的微观状态数为  $\Omega\{a_i\}$ 。

**定义 4.1.1: Boltzmann 系统**

粒子可以分辨, 量子态容纳粒子数不受限制.

$N$  个粒子全排, 除去各能级内全排, 且能级内可占据  $\omega_i$  中任一态

$$\Omega\{a_i\} = \frac{N!}{\prod a_i!} \prod \omega_i^{a_i} = N! \prod \frac{\omega_i^{a_i}}{a_i!}. \quad (4.1)$$

一些定域系统 (如固体晶格) 便是 Boltzmann 系统.

**定义 4.1.2: Bose 系统**

粒子不可分辨, 量子态容纳粒子数不受限制.

从  $a_i + \omega_i$  个粒子和空位的间隔中插  $a_i$  个隔板

$$\Omega_B\{a_i\} = \prod \binom{a_i + \omega_i - 1}{a_i} = \prod \frac{(a_i + \omega_i - 1)!}{a_i! (\omega_i - 1)!}. \quad (4.2)$$

**定义 4.1.3: Fermi 系统**

粒子不可分辨, 量子态容纳最多一个粒子.

从  $\omega_i$  中挑出  $a_i$  个粒子位

$$\Omega_F\{a_i\} = \prod \binom{\omega_i}{a_i} = \prod \frac{\omega_i!}{a_i! (\omega_i - a_i)!}. \quad (4.3)$$

在量子力学中, 将自旋量子数为整数的粒子称为 Bose 子, 半整数的粒子称为 Fermi 子. 由 Pauli 不相容原理, 两个 Fermi 子不可能处于同一量子态.

**定理 4.1.1: 统计物理平衡态假设**

**等几率假设 (Planck):** 分布  $\{a_i\}$  的热力学几率  $\propto \Omega_i\{a_i\}$ .

**最可几分布:** 将热力学几率最大的分布近似作为平衡态分布.

**Bose 分布**  $a_i \gg 1, \omega_i \gg 1$ , 由 Stirling 公式

$$\ln(x!) \simeq x(\ln x - 1) + \ln \sqrt{2\pi x}, \quad x \gg 1.$$

可约化 Bose 分布

$$\ln \Omega_B\{a_i\} \simeq \sum \left[ a_i \ln \left( 1 + \frac{\omega_i}{a_i} \right) + \omega_i \ln \left( 1 + \frac{a_i}{\omega_i} \right) \right].$$

再结合定解条件

$$N = \sum a_i, \quad E = \sum a_i \varepsilon_i.$$

利用 Lagrange 乘数法

$$L := \ln \Omega_B\{a_i\} + \alpha \left( N - \sum a_i \right) + \beta \left( E - \sum a_i \varepsilon_i \right),$$

$$\frac{\partial L}{\partial a_i} = \ln \left( 1 + \frac{\omega_i}{a_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0.$$

解得

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1}. \quad (4.4)$$

检验该点为极大值点:

$$\frac{\partial^2}{\partial a_i^2} \Omega_B \{a_i\} = -\frac{\omega_i/a_i}{\omega_i + a_i} < 0.$$

**Fermi 分布**  $a_i \gg 1, \omega_i \gg a_i$ , 类似 Bose 分布

$$\ln \Omega_F \{a_i\} \simeq \sum \left[ a_i \ln \left( \frac{\omega_i}{a_i} - 1 \right) - \omega_i \ln \left( 1 - \frac{a_i}{\omega_i} \right) \right].$$

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1}. \quad (4.5)$$

检验该点为极大值点:

$$\frac{\partial^2}{\partial a_i^2} \Omega_F \{a_i\} = -\frac{\omega_i/a_i}{\omega_i - a_i} < 0.$$

**半经典分布** 当  $e^\alpha \gg 1$ , Bose 分布和 Fermi 分布变为半经典分布

$$a_i = \omega_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}. \quad (4.6)$$

因此要求  $a_i \ll \omega_i$  (非简并)

$$\Omega_S \{a_i\} = \prod \frac{\omega_i^{a_i}}{a_i!}. \quad (4.7)$$

与 Boltzmann 分布相比仅是系数差别 ( $N!$ ), 不影响求最可几分布.

**最可几方法误差估计** 在最可几分布  $a_m$  处展开

$$\ln \Omega \{a_i\} = \ln \Omega \{a_m\} + 0 + \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial a_i^2} \Omega \{a_m\} \delta a_i^2 + \dots$$

因此

$$\ln \frac{\Omega \{a_i\}}{\Omega \{a_m\}} \simeq -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\delta a_i^2}{a_m}.$$

若  $\delta a_i/a_m \sim 10^{-4}$ ,

$$\frac{\Omega \{a_i\}}{\Omega \{a_m\}} \sim e^{-10^{23-8}} \lll 1.$$

## 4.2 宏观量的统计表达式

### 定义 4.2.1: 配分函数

半经典分布中, 定义配分函数

$$Z(\beta, y) := \sum_i \omega_i e^{-\beta\varepsilon_i}. \quad (4.8)$$

其中  $y$  是外参量, 单粒子能级  $\varepsilon_i$  是  $y$  的函数.

分子数

$$N = \sum a_i = \sum \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = Z e^{-\alpha},$$

用配分函数  $Z$  表示  $\alpha$

$$\alpha = \ln \frac{Z}{N}. \quad (4.9)$$

内能

$$E = \sum a_i \varepsilon_i = \sum \varepsilon_i \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = -e^{-\alpha} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}.$$

即

$$E = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (4.10)$$

准静态过程中,

$$dE = \sum a_i d\varepsilon_i + \varepsilon_i da_i = \delta W + \delta Q.$$

功

$$\delta W = \sum_k Y_k dy_k$$

其中  $Y_k, y_k$  分别是广义力和广义坐标 (如  $-p, V$ ).

$$\sum_k Y_k dy_k = \sum_i a_i d\varepsilon_i = \sum_i a_i \sum_k \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y_k} dy_k,$$

故

$$Y_k = \sum_i a_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y_k} = \sum_i \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y_k}.$$

物态方程

$$Y_k = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y_k}. \quad (4.11)$$

热

$$\delta Q = dE - \sum_i a_i d\varepsilon_i = -N d\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) + \frac{N}{\beta} \sum_k \frac{\partial \ln Z}{\partial y_k} dy_k.$$

又

$$d(\ln Z) = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \sum_k \frac{\partial \ln Z}{\partial y_k} dy_k.$$

故

$$\begin{aligned} T dS &= -N d\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) + \frac{N}{\beta} \left(d(\ln Z) - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta\right) \\ &= \frac{N}{\beta} d\left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right). \end{aligned}$$

两边全微分, 要求系数为常数, 定义 Boltzmann 常数

$$\frac{1}{\beta T} =: k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

故

$$S - S' = N k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right). \quad (4.12)$$

## 定理 4.2.1: Boltzmann 关系

熵

$$S = k_B \ln \Omega \{a_i\}. \quad (4.13)$$

其中  $k_B$  为 Boltzmann 常数.

通过 Boltzmann 关系可以确定熵, 粒子不可分辨的半经典分布中

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum \ln [a_i \ln \omega_i - a_i (\ln a_i - 1)] = k_B \sum \ln a_i (\alpha + \beta \varepsilon_i + 1) \\ &= k_B (N\alpha + \beta E + N) = k_B \left( N \ln \frac{Z}{N} - N\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial N} + N \right) \\ &= Nk_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - \ln N + 1 \right). \end{aligned} \quad (4.14)$$

和之前的结果比较可以确定  $S'$ 

$$S' = Nk_B (1 - \ln N) \simeq -k_B \ln N!.$$

Boltzmann 分布中,  $S' = 0$ .

其他宏观量也可以表示, 自由能

$$F = E - TS = -Nk_B T \ln Z - TS'. \quad (4.15)$$

化学势在半经典分布中

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_T = -\alpha k_B T.$$

Boltzmann 分布中,  $\mu = -k_B T \ln Z$ .

## 4.3 单粒子态的半经典描述

定义系统的 Hamilton 量  $H \equiv \varepsilon$ , 则广义坐标  $q_i$  与广义动量  $p_i$  有关系

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

定义 4.3.1:  $\mu$  空间 $\mu$  空间是粒子的广义坐标  $q_i$  与广义动量  $p_i$  所张的空间. 相体积元

$$d\omega = \prod_{i=1}^{\gamma} dq_i dp_i. \quad (4.16)$$

其中  $\gamma$  为粒子自由度.单粒子能量看成  $q, p$  的连续函数; 由不确定性关系  $\Delta q \Delta p = h$

**定理 4.3.1: 极限定理**

大量子数的状态在  $\mu$  空间对应  $h^\gamma$  相体积.

每个状态上的粒子数

$$\frac{a_i}{\omega_i} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}. \quad (4.17)$$

因此  $d\omega$  内所含的粒子数

$$h^{-\gamma} d\omega \cdot e^{-\alpha - \beta \varepsilon}.$$

又  $N = e^{-\alpha} Z$ , 故配分函数可以写成

$$Z(\beta, \gamma) = h^{-\gamma} \int e^{-\beta \varepsilon} d\omega. \quad (4.18)$$

而能量在  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$  上的粒子数

$$n(\varepsilon) d\varepsilon = g(\varepsilon) e^{-\alpha - \beta \varepsilon} d\varepsilon.$$

比较可得态密度

$$g(\varepsilon) = h^{-\gamma} \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon}.$$

其中  $\Omega(\varepsilon)$  表示能量  $\varepsilon$  曲面所围相体积. 这样

$$Z(\beta, \gamma) = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon. \quad (4.19)$$

**验证极限定理****例 4.3.1: 谐振子**

一维谐振子, Hamilton 量

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2.$$

因此

$$\Omega(\varepsilon) = \pi \sqrt{2m\varepsilon} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega}.$$

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{h} \frac{d\Omega}{d\varepsilon} = \frac{2\pi}{h\omega}.$$

另一方面

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad \omega_n = 1.$$

相体积为  $h$

$$\Delta\Omega(\varepsilon_n) = \frac{2\pi}{\omega} \hbar \omega = h.$$

二维谐振子, Hamilton 量

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2).$$

借助 4 维单位球体积公式

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{\pi^2}{2} \cdot 2m\varepsilon \frac{2\varepsilon}{m\omega^2} = \frac{2\pi^2\varepsilon^2}{\omega^2}.$$

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{h^2} \frac{d\Omega}{d\varepsilon} = \frac{4\pi^2\varepsilon}{h^2\omega^2}.$$

另一方面

$$\varepsilon_n = (n+1)\hbar\omega, \quad \omega_n = n+1.$$

相体积为

$$\frac{\Delta\Omega(\varepsilon_n)}{n+1} = \frac{2\pi^2\hbar^2(2n+1)}{n+1} \rightarrow h^2.$$

#### 例 4.3.2: 转子

系统的转动惯量  $I$ , 则 Hamilton 量

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\phi^2 \right).$$

因此

$$\begin{aligned} \Omega(\varepsilon) &= \int d\theta d\phi \int dp_\theta dp_\phi = 2\pi \int_0^\pi \pi \sqrt{2I\varepsilon} \sqrt{2I\varepsilon \sin^2\theta} d\theta = 8\pi^2 I\varepsilon; \\ g(\varepsilon) &= \frac{1}{h^2} \frac{d\Omega}{d\varepsilon} = \frac{8\pi^2 I}{h^2}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

另一方面

$$\varepsilon_\ell = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1), \quad \omega_\ell = 2\ell+1.$$

相体积为

$$\frac{\Delta\Omega(\varepsilon_n)}{2\ell+1} = \frac{8\pi^2\hbar^2\ell}{2\ell+1} \rightarrow h^2.$$

#### 例 4.3.3: 单原子分子

Hamilton 量

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

在体积为  $V$  的容器中,

$$\begin{aligned} \Omega(\varepsilon) &= V \int_0^{\sqrt{2m\varepsilon}} 4\pi p^2 dp = \frac{4\pi V}{3} (2m\varepsilon)^{3/2}; \\ g(\varepsilon) &= \frac{1}{h^3} \frac{d\Omega}{d\varepsilon} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

若考虑自旋, 还应乘自旋因子  $g_s = 2s+1$ .

另一方面

$$\varepsilon_n = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n = \{n_x, n_y, n_z \mid n_i = 1, 2, \dots\}$$



简并度  $\omega_n$  近似为

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \left( \frac{8mL^2\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{4\pi}{3} (2\pi\varepsilon)^{3/2} V h^{-3}.$$

因此每个状态的相体积

$$\frac{\Omega(\varepsilon)}{G(\varepsilon)} = h^3.$$

极端相对论情形下

$$\varepsilon = cp = c\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}.$$

故

$$\Omega(\varepsilon) = V \cdot \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\varepsilon}{c} \right)^3, \quad g(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2. \quad (4.22)$$

由例 4.3.3 可知, 非相对论情形下

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \left( \frac{h}{2L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) V^{-2/3}.$$

故

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = \frac{h^2}{8m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \left( -\frac{2}{3} \right) V^{-5/3} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{V}.$$

压强

$$p = - \sum a_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} = \frac{2}{3} \sum a_i \frac{\varepsilon_i}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}. \quad (4.23)$$

而极端相对论情形下

$$\varepsilon = c \cdot \frac{h}{2V^{1/3}} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}.$$

相似的

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}. \quad (4.24)$$

## 第五章 Boltzmann 分布

### 5.1 理想气体

理想气体在常温常压下满足非简并条件：

$$e^\alpha \gg 1,$$

符合半经典分布. 分子运动可分为质心的平动 (translation)、分子内部的振动 (vibration) 和转动 (rotation), 三者是相互独立的.

质心平动  $\varepsilon_t$  准连续

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

由例 4.3.3, 配分函数

$$\begin{aligned} Z_t(\beta, V) &= \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (5.1)$$

单原子分子只有质心平动

$$N = e^{-\alpha} Z_t, \implies e^\alpha = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1.$$

说明稀薄、高温、质量大的情况下, 满足非简并条件,

$$E_t = -N \frac{\partial \ln Z_t}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (5.2)$$

$$C_V^t = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B. \quad (5.3)$$

物态方程

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_t}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V}. \quad (5.4)$$

熵

$$\begin{aligned} S_t &= N k_B \left( \ln Z_t - \beta \frac{\partial \ln Z_t}{\partial \beta} - \ln N + 1 \right) \\ &= \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \end{aligned} \quad (5.5)$$

**振动** 考虑一维振动, 有

$$\varepsilon_v = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad \omega_v = 1.$$

能量间距

$$\Delta\varepsilon_v = h\nu \sim 0.1 \text{ eV} \gg 0.025 \text{ eV}.$$

因此必须考虑能级的分立性. 定义振动的特征温度

$$\theta_v := \frac{\Delta\varepsilon_v}{k_B} = \frac{h\nu}{k_B} \sim 10^3 \text{ K}.$$

则配分函数

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta h\nu} = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} = \frac{1}{2} \operatorname{csch} \left( \frac{\theta_v}{2T} \right). \quad (5.6)$$

振动内能

$$E_v = -N \frac{\partial \ln Z_v}{\partial \beta} = Nh\nu \left[ \frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right] =: N\bar{\varepsilon}. \quad (5.7)$$

激发能

其中  $\bar{\varepsilon}$  为单个原子的振动能.

比热

$$C_V^v = \left( \frac{\partial E_v}{\partial T} \right)_V = Nk_B E \left( \frac{\theta_v}{T} \right), \quad (5.8)$$

其中 Einstein 函数

$$E(x) := \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}.$$

- 低温极限, 由

$$x \gg 1, \quad E(x) \simeq x^2 e^{-x} \ll 1$$

因此比热

$$C_V^v \simeq Nk_B \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\theta_v/T}. \quad (5.9)$$

相对振动而言, 常温属于低温范围, 故振动自由度对  $C_V$  贡献很小.

- 高温极限, 能量准连续

$$Z_v = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2\pi}{h\omega} \int_0^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2\pi}{\beta h\omega} = \frac{T}{\theta_v}.$$

内能

$$E_v = Nk_B T.$$

或由低温算得的结果, 使  $\beta \rightarrow 0$

$$E_v \simeq Nh\nu \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\beta h\nu} \right) \simeq Nk_B T.$$

比较有三个自由度  $p_x, p_y, p_z$  的平动能量  $E_t = 3k_B T/2$  和有两个自由度的振动能量  $E_v = k_B T$ , 可以总结这样一个规律:

**定理 5.1.1: 能量均分定理**

高温下, 能量准连续, 能量的每个自由度对能量贡献为  $k_B T/2$ .

**转动** 以异核双原子分子<sup>I</sup>为例,

$$\varepsilon_r = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1), \quad \omega_r = 2\ell + 1.$$

转动特征温度

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \sim 10 \text{ K}.$$

配分函数并没有显式表达式:

$$Z_r = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\ell(\ell+1) \theta_r/T}.$$

- 高温极限下, 能量准连续

$$Z_r = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{8\pi^2 I}{h^2} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{T}{\theta_r}.$$

或由  $\theta_r/T \ll 1$

$$Z_r \simeq \int_0^{+\infty} e^{-\ell(\ell+1) \theta_r/T} \cdot (2\ell+1) d\ell = \frac{T}{\theta_r}.$$

能量和比热

$$E_r = Nk_B T, \quad C_V^r = Nk_B. \quad (5.10)$$

- 低温极限,  $\theta_r/T \gg 1$ ,  $Z_r$  的项很快趋于 0

$$Z_r = 1 + 3e^{-2\theta_r/T},$$

能量和比热

$$E_r = 6Nk_B \theta_r e^{-2\theta_r/T}, \quad (5.11)$$

$$C_V^r = 12Nk_B \left( \frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\theta_r/T}. \quad (5.12)$$

原子内部结构 (电子、原子核等) 的自由度对宏观量 (特别是  $C_V$ ) 无贡献. 因为在稳定性、结合能、能级间距上, 从分子、原子到原子核越来越稳定, 特征温度越来越高, 越来越难以被激发. 即, 结合的紧密的自由能被冻结了, 通常不激发.

## 5.2\* Maxwell 速度分布律

考虑气体分子质心平动

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2}.$$

<sup>I</sup>同核需考虑全同性原理. 比如正氢 (两个氢核自旋平行)  $\ell$  为奇数; 仲氢 (两个氢核自旋反平行)  $\ell$  为偶数.

在体积  $V$  内, 动量在  $dp_x dp_y dp_z$  范围内的分子数为

$$\frac{V}{h^3} e^{-\alpha - \beta \varepsilon} dp_x dp_y dp_z = N \left( \frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} e^{-\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m} dp_x dp_y dp_z.$$

从而单位体积内, 速度在  $dv_x dv_y dv_z$  范围内的分子数为

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2k_B T} dv_x dv_y dv_z. \quad (5.13)$$

上式即 **Maxwell 速度分布率**, 满足

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n.$$

将坐标  $(v_x, v_y, v_z)$  换为球坐标  $(v, \theta, \phi)$ , 并对  $\theta, \phi$  直接积分, 便得到速率的分布:

$$f(v) dv = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv. \quad (5.14)$$

最概然速率  $v_m$

$$\frac{d}{dv} \left( e^{-mv^2/2k_B T} v^2 \right) = 0, \implies v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (5.15)$$

平均速率  $\bar{v}$

$$\bar{v} = \pi n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (5.16)$$

方均根速率  $v_s$

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \pi n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv = \frac{3k_B T}{m}; \\ v_s &= \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

单位时间碰撞单位面积器壁上的分子数

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) v_x dv_x dv_y dv_z \\ &= n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^{+\infty} e^{-mv_x^2/2k_B T} v_x dv_x = n \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} n \bar{v}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

### 5.3 Einstein 模型

讨论固体晶格振动对  $C_V$  的贡献.

**简谐近似** 晶格间强耦合, 当  $T$  不太高时, 振幅小, 在平衡位置展开

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{p_i^2}{2m} + 2\pi^2 m \nu_i^2 q_i^2 \right) + \phi_0, \quad p_i = m \dot{q}_i.$$

晶格振动约化为  $3N$  个独立、可区别的简谐振动.

**Einstein 模型**  $\nu_i = \nu$  且

$$\varepsilon_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

和前面理想气体的振动类似, 配分函数

$$z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}.$$

能量, 注意此处是  $3N$

$$\begin{aligned} E &= -3N \frac{\partial \ln z(\beta)}{\partial \beta} \\ &= 3N h\nu \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \right) + \phi_0 = \frac{3N h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} + E_0. \end{aligned}$$

热容

$$C_V = 3N k_B \mathcal{E} \left( \frac{\theta_E}{T} \right),$$

其中 Einstein 温度  $\theta_E \sim 100 - 300 \text{ K}$ . 高温极限

$$C_V \simeq 3N k_B;$$

低温极限

$$C_V \simeq 3N k_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T} \rightarrow 0.$$

与实验定性相符, 定量不符. 因为有低频模, 低温时仍能被激发, 从而对  $C_V$  有贡献 (Debye)

## 5.4 顺磁物质的磁性

磁化强度  $M$  和磁场强度  $H$  有唯象的关系

$$M = \chi H,$$

其中  $\chi$  为磁化率.

材料中磁感应强度

$$B = \mu_0(H + M) = \mu H,$$

其中  $\mu_0$  为真空中磁导率,  $\mu = 1 + \chi$  为磁导率.

### 定理 5.4.1: Curie 定律

顺磁体  $\chi > 0$ , 且

$$\chi \propto \frac{C}{T}. \quad (5.19)$$

顺磁物质的分子具有恒定的磁矩

$$\vec{\mu} = \mu_B g \vec{J}, \quad \text{Bohr 磁子 } \mu_B := \frac{e\hbar}{2m_e}$$

其中 Landé 因子<sup>II</sup>

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}.$$

单个磁性粒子能级

$$\varepsilon_{m_i} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_B g \vec{J} \cdot \vec{B} = -\mu_0 \mu_B g H m_i,$$

其中  $J$  在  $H$  方向的投影  $m_i = -j, -j+1, \dots, j$ .

定义  $a := \beta \mu_0 \mu_B g H$ , 配分函数

$$\begin{aligned} Z(\beta, H) &= \sum_{m_i=-j}^j e^{-\beta \varepsilon_{m_i}} = \frac{e^{aj} - e^{-a(j+1)}}{1 - e^{-a}} \\ &= \sinh \left[ a \left( j + \frac{1}{2} \right) \right] / \sinh \frac{a}{2} \end{aligned} \quad (5.20)$$

处于  $m_i$  态的粒子数

$$N(m_i) = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{m_i}} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{m_i}}.$$

总粒子数

$$N = \sum N(m_i) = e^{-\alpha} Z(\beta, H).$$

磁化强度

$$M = \sum N(m_i) \mu_B g m_i = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu_0 H} = N \mu_B g j B_j(a).$$

其中 Brillouin 函数

$$B_j(a) = \frac{1}{j} \left\{ \left( j + \frac{1}{2} \right) \coth \left[ a \left( j + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{1}{2} \coth \frac{a}{2} \right\}.$$

磁化强度密度

$$m = \frac{M}{V} = n \mu_B g j B_j(a). \quad (5.21)$$

高温弱场极限  $a \ll 1$ , 由

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots, \quad x \ll 1$$

故  $B_j(a) \simeq \frac{a}{3}(j+1)$  因此

$$m = \frac{1}{3} n \mu_0 (\mu_B g)^2 j(j+1) \beta H \propto \frac{H}{T}.$$

即 Curie 定律 5.4.1.

低温强场极限  $a \gg 1$ ,  $B_j(a) \simeq 1$

$$m \simeq n \mu_B g j.$$

能量和比热

$$E = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \mu_0 \mu_B g j B_j(a) C_B = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_B. \quad (5.22)$$

<sup>II</sup>表达式证明可见本人量子力学笔记.

**绝热退磁** 考虑 Helmholtz 自由能

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln Z =: \frac{1}{\beta} \phi(\beta H). \quad (5.23)$$

熵

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \left[ -\phi(\beta H) + \beta H \phi'(\beta H) \right] \quad (5.24)$$

绝热情况, 固定  $S$ ,  $\beta H = \text{const}$ , 当  $H$  下降时,  $T$  下降

$$T_f = T_i \frac{H_f}{H_i}.$$

$S(H=0)$  随温度变化小的物质  $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{24}$ .

## 5.5 负绝对温度

1951 年, Purcell 和 Pound 在很纯的 LiF 晶体的核自旋系统中实现了负绝对温度的状态. 1956 年, Ramsey 提出了有关负绝对温度的热力学与统计理论. 根据

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E},$$

一般情况下, 内能越高, 可能的微观状态数愈多. 但也有例外, 这使负绝对温度的实现成为可能.

**核自旋系统** 孤立系统, 以粒子数  $N$  能量  $E$  和外磁场  $B$  为参量. 在外场中

$$\Delta E = \pm \frac{e\hbar}{2M} B =: \pm \varepsilon.$$

记能量为  $\pm \varepsilon$  的核磁矩数为  $M_{\pm}$ , 则系统的粒子数和能量有

$$\begin{cases} N = N_+ + N_- \\ E = (N_+ - N_-)\varepsilon \end{cases} \implies N_{\pm} = \frac{N}{2} \left( 1 \pm \frac{E}{N\varepsilon} \right).$$

熵

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_+!N_-!} \simeq k_B (N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-).$$

故温度的倒数

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E}. \quad (5.25)$$

因此当  $E < 0$  时,  $T > 0$ ;  $E > 0$  时  $T < 0$ . 当能量  $E$  从负转正的过程中, 绝对温度的变化为

$$+T_0 \longrightarrow +\infty \longrightarrow -\infty \longrightarrow -T_0$$

实现负绝对温度的条件相当苛刻:

1. 系统的能量  $E$  有上界;



2. 系统内部实现平衡 (系统能与环境隔绝一段时间). 即

系统本身达到平衡的弛予时间  $\ll$  系统与环境达到平衡的弛予时间<sup>III</sup>  
只有满足以上条件, 划分才有意义.

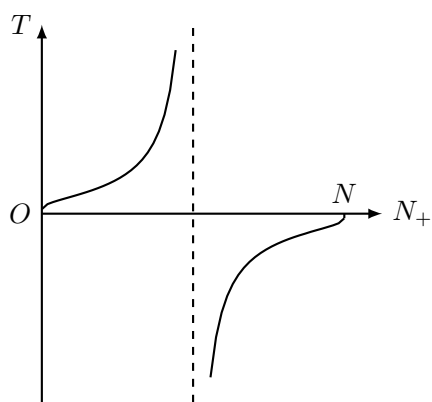


图 5.1:  $T - N_+$  图像

<sup>III</sup>对于 LiF 晶体, 前者为  $10^{-5}$  s, 后者为 5 min.

## 第六章 Bose 系统和 Fermi 系统

理想气体满足非简并条件  $e^\alpha \gg 1$ , 即

$$e^\alpha = \frac{1}{n} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{1}{n \lambda_T^3} \gg 1,$$

对应  $k_B T$  时的 de Broglie 波长

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (6.1)$$

而气体不满足非简并条件,  $n \lambda_T^3 \ll 1$ , 其分布就是 Bose 分布和 Fermi 分布

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \pm 1}, \quad (6.2)$$

$\pm$  号的 (+) 对应 Fermi 分布, (-) 对应 Bose 分布.

### 定义 6.0.1: 巨配分函数

定义巨配分函数的对数

$$\ln \Xi(\alpha, \beta, y) := \pm \sum \omega_i \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}), \quad (6.3)$$

可得

$$N = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}; \quad (6.4)$$

$$E = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}. \quad (6.5)$$

物态方程

$$Y_k = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_k}. \quad (6.6)$$

再来确定熵, 由

$$dE = T dS + \sum Y_k dy_k + \mu dN,$$

于是

$$T dS = -d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{\beta} \sum \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_k} dy_k - \mu dN.$$

利用

$$d \ln \Xi = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \sum \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_k} dy_k$$

消去求和项, 可得

$$T dS = \frac{1}{\beta} d \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) - \left( \mu + \frac{\alpha}{\beta} \right) dN.$$

对封闭系统,  $dN \equiv 0$

$$dS = \frac{1}{\beta T} d \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right),$$

系数对应 Boltzmann 常数  $k_B$ , 因而对开放系统

$$\alpha = -\beta\mu = -\frac{\mu}{k_B T}. \quad (6.7)$$

因此熵

$$S = k_B \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) - S', \quad (6.8)$$

另一方面, 由 Boltzmann 关系

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega_{F;B} \{a_i\} \simeq k_B \sum \left[ a_i \ln \left( \frac{\omega_i}{a_i} \mp 1 \right) \mp \omega_i \ln \left( 1 \mp \frac{a_i}{\omega_i} \right) \right] \\ &= k_B \sum [a_i (\alpha \beta \varepsilon_i) \pm \omega_i \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i})] \\ &= k_B (\alpha N + \beta E + \ln \Xi) = k_B \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right). \end{aligned}$$

因此  $S' = 0$ .

## 6.1 弱简并理想 Bose 气体和 Fermi 气体

弱简并条件  $n\lambda_T^3 < 1$ , 宏观量可对  $n\lambda_T^3 \equiv e^{-\alpha}$  展开. 例 4.3.3 已给出单原子气体平动:

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (6.9)$$

因此弱简并单原子 Bose 气体和 Fermi 气体的巨配分函数的对数

$$\begin{aligned} \ln \Xi(\alpha, \beta, V) &= \pm \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon \\ &= \pm 2\pi g_s V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon, \end{aligned}$$

由于  $e^{-\alpha} < 1$ , 用展开式

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n}, \quad |x| < 1,$$

展开

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon &= \pm \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp)^{n-1}}{n} \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-n(\alpha + \beta \varepsilon)} d\varepsilon \\ &= \pm \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp)^{n-1}}{n} e^{-n\alpha} \frac{\sqrt{\pi}}{2(n\beta)^{3/2}} = \pm \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} f(\alpha). \end{aligned}$$

其中

$$f(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} (\mp)^{n-1} n^{-5/2} e^{-n\alpha} = e^{-\alpha} \mp 2^{-5/2} e^{-2\alpha} + \dots$$

故

$$\ln \Xi = \pm g_s V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} f(\alpha) = \frac{g_s V}{\lambda_T^3} f(\alpha). \quad (6.10)$$

反解出  $\alpha$

$$N = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = -\frac{g_s V}{\lambda_T^3} f'(\alpha),$$

因此

$$\xi := \frac{n \lambda_T^3}{g_s} = -f'(\alpha) = e^{-\alpha} \mp 2^{-3/2} e^{-2\alpha} + \dots$$

进而  $e^{-\alpha} = \xi \pm 2^{-3/2} \xi^2 + \dots$ ,

$$f(\alpha) = \xi \pm 2^{-5/2} \xi^2 + \dots$$

宏观量

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = -\ln \Xi \frac{\partial \ln \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{\ln \Xi}{\beta} \\ &= \frac{3}{2} N k_B T (1 \pm 2^{-5/2} \xi + \dots). \end{aligned} \quad (6.11)$$

比热

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B (1 \mp 2^{-7/2} \xi + \dots). \quad (6.12)$$

物态方程

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{\ln \Xi}{\beta V} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{N k_B T}{V} (1 \pm 2^{-5/2} \xi + \dots). \quad (6.13)$$

熵

$$\begin{aligned} S &= k_B \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) = k_B \left( \frac{5}{3} \beta E + N \alpha \right) \\ &= N k_B \left[ \left( \frac{5}{2} - \ln \xi \right) \pm 2^{-7/2} \xi + \dots \right]. \end{aligned} \quad (6.14)$$

**讨论** 弱简并条件 ( $n \lambda_T^3 < 1$ ) 下,  $E, p, S$ : Fermi > 半经典 > Bose;  $C_V$  反之. 而强简并条件下, Bose 气体和 Fermi 气体性质完全不同.

## 6.2 Bose-Einstein 凝聚

Bose 气体的化学势满足

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}.$$

$a_i \geq 0$ , 故  $\varepsilon_i \geq \mu$ . 取  $\varepsilon_0 = 0$ , 则  $\mu \leq 0$

$$N = \sum_i \frac{\omega_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}.$$

随着温度的降低, 化学势增加. 直到相变点  $T_C$ ,  $\mu = 0$ .

计算  $T_C$ , 单原子分子能量准连续

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{+\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta_C \varepsilon} - 1} = 2\pi g_s V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\beta_C \varepsilon} - 1} \\ &= 2\pi g_s V \left( \frac{2m}{h^2 \beta_C} \right)^{3/2} \cdot \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \end{aligned}$$

由  $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ ,  $\zeta(3/2) = 2.612$  可得

$$T_C = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left( \frac{n}{2.612 g_s} \right)^{2/3}. \quad (6.15)$$

$T \rightarrow T_C$  时,  $\mu \rightarrow 0$ , 基态上的粒子数显著增加; 另一方面, 准连续近似时  $g(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$  忽略了  $\varepsilon = 0$  态.

故激发态中应将  $N$  分为基态  $N_0$  和激发态  $N_+$  两部分,  $N_+$  部分推导与之前相同

$$\frac{N_+}{N} = \left( \frac{\beta_C}{\beta} \right)^{3/2} = \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2}.$$

因此基态

$$N_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right]. \quad (6.16)$$

当  $T < T_C$  降低时,  $N_0$  不断增多;  $T \rightarrow 0$  时  $N_0 \rightarrow N$ , 越来越多的粒子处于基态, 称为 **Bose-Einstein 凝聚**. 这个凝聚可看做动量空间的凝聚.

**凝聚后的宏观现象**  $\varepsilon = 0$  粒子

$$E = 0, p = 0, G = N\mu = E + pV - TS = 0.$$

对  $E$  等无贡献, 起粒子源作用; 宏观量子态.

$\varepsilon > 0$  粒子的贡献, 注意  $\alpha = 0$

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon}) d\varepsilon \\ &= 2\pi g_s V \left( \frac{2m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \int_0^{+\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} \\ &= \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \cdot g_s V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (6.17)$$

故

$$E = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = 0.770 N k_B T \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2}, \quad (6.18)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \propto m^{3/2} g_s T^{5/2}, \quad (6.19)$$

$$S = k_B (\ln \Xi + N\alpha + \beta E) \propto m^{3/2} g_s V T^{3/2}, \quad (6.20)$$

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 1.926 N k_B \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2}. \quad (6.21)$$

讨论:

1.  $T \rightarrow 0$  时,  $E, p, S \rightarrow 0$
2.  $C_V$  在相变点前后的变化

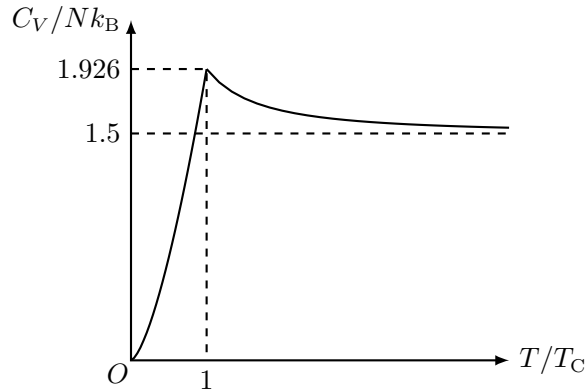


图 6.1: 热容  $C_V$  随温度的变化

### 3. $p - V$

半经典极限  $pV = Nk_B T$ ;

凝聚时  $p \propto T^{3/5}$  与  $V$  无关.

### 4. 凝聚体积 $V_C$ , 由式 (6.15) 知

$$T = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left( \frac{N/V_C}{2.612 g_s} \right)^{2/3}.$$

因此

$$V_C = \frac{N}{2.612 g_s} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} = \frac{N \lambda_T^3}{2.612 g_s}. \quad (6.22)$$

由于历史条件, 当时还不知道全同多粒子系存在 (量子起源的) 统计关联: 对 Bose 子是有有效吸引; 而 Fermi 子是有有效排斥. 因此, 即使没有动力学相互作用, 仍可在一定条件下由于有效相互作用而发生凝聚现象. 这是一种纯粹量子起源的相变.

实现 Bose-Einstein 凝聚极其困难, 原则上要使气体冷却至  $\lambda_T \geq \bar{d}$ , 但大多数情况下, 在远高于 BEC 的  $T_C$  到达以前, 已发生液化甚至固化的相变. 为了实现原子气体的 BEC, 必须用极稀薄的气体, 且要求

二体弹性碰撞的弛豫时间  $\ll$  形成分子集团的非弹性碰撞的弛豫时间

对于碱金属原子气体, 前者  $\sim 10$  ms, 而后者有几秒至几分钟.

BEC-BCS Crossover Fermionic condensation.

液 He  $T_C = 2.17$  K,  $T < T_C$  时的液 He II 具有超流性.

$T = T_C$  时, 比热趋于无穷,  $C_T - T$  曲线形似  $\lambda$ , 故称  $\lambda$  相变.

### 6.3 光子气体

光子是一种特殊的 Bose 子, 严格来说, 光子没有 Bose-Einstein 凝聚<sup>1</sup>. 讨论黑体辐射,  $T, V$  给定, 满足相对论关系

$$\varepsilon = h\nu = cp. \quad (6.23)$$

光子间无相互作用, 符合理想气体. 光子质量为 0, 因此  $\lambda_T \rightarrow \infty$ , 且光子数不守恒, 没有  $\alpha$

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\beta\varepsilon_i} - 1}.$$

**黑体辐射公式** 能完全吸收照射到它上面的各种波长的电磁波的物体, 称为黑体. 当  $V$  很大时, 能量准连续,  $(\nu, \nu + d\nu)$  内状态数

$$g(\nu) d\nu = \frac{g_s V}{h^3} 4\pi \left( \frac{h\nu}{c} \right)^2 \frac{h d\nu}{c} = \frac{4\pi g_s V}{c^3} \nu^2 d\nu;$$

光子数

$$n(\nu) d\nu = \frac{g(\nu) d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1},$$

光子  $g_s = 2$ , 能量

$$u(\nu) d\nu = \frac{n(\nu)}{V} h\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu. \quad (6.24)$$

上式即 Planck 定律.

低频高温下,  $h\nu \ll k_B T$ , 变为经典的 Rayleigh-Jeans 定律

$$u(\nu) d\nu \simeq \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T d\nu.$$

高频低温极限, 变成 Wein 定律

$$u(\nu) d\nu \simeq \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\beta h\nu} d\nu.$$

辐射场总能量

$$u = \int_0^{+\infty} u(\nu) d\nu = \frac{8\pi k_B^4}{h^3 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^3} T^4.$$

辐射通量密度

$$J = \frac{c}{4} u = \sigma T^4. \quad (6.25)$$

其中  $\sigma = 5.6704 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ . 及 Stefan-Boltzmann 定律.

若将能量密度按波长分布

$$u(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1} \frac{c}{\lambda^2} d\lambda.$$

其极大值满足 Wein 位移定律

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4.96 k_B} = 2.89777 \text{ mm} \cdot \text{K}. \quad (6.26)$$

<sup>1</sup>广义上来说, 赋予光子以质量是可以发生 BEC 的.

## 热力学

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \cdot \frac{4\pi V}{h^3} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{c^3}.$$

## 配分函数

$$\begin{aligned} \ln \Xi(\beta, V) &= - \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) d\varepsilon \\ &= - \frac{8\pi V}{h^3 c^3 \beta^3} \int_0^{+\infty} x^2 \ln(1 - e^x) dx = \frac{8\pi^5 V}{45 h^3 c^3 \beta^3}. \end{aligned}$$

## 能量

$$E = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{8\pi^5 V}{15 h^3 c^3 \beta^4} =: bVT^4.$$

与前面一致. 而比热

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 4bVT^3,$$

随着温度上升而增加, 因为光子数不守恒.

## 压强

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{E}{V} = \frac{1}{3} bT^4.$$

## 熵等热力学量

$$S = k_B (\ln \Xi - \beta E) = 4k_B \ln \Xi = \frac{4}{3} bVT^3;$$

$$F = U - TS = -\frac{1}{3}U;$$

$$G = F + pV = 0, \implies \mu = 0.$$

与光子数不守恒对应.

## 6.4 声子气体

在 Einstein 模型中, 我们将固体晶格振动简谐近似为独立的简谐振子, 频率  $\nu$ , 量子数为  $n$  的振子激发态相当于产生了  $n$  个能量为  $h\nu$  的粒子, 称为声子.

声子气体不可分, 符合 Bose 分布, 且声子数不守恒

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\beta h \nu_i} - 1}.$$

Einstein 模型定量不符, 因为忽略了低频振动, 而低温下的热激发主要在低频 (长波) 部分, 当波长  $\gg$  原子间距时, 可看做  $0 - \omega_D$  的连续谱.

声波分为横波 (transverse) 和纵波 (longitudinal), 速度分别为  $v_t$  和  $v_l$ ; 横波有两种振动方式, 纵波只有一种.

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad p = \hbar k; \quad \omega = kv.$$

## 纵波声子状态数

$$\frac{V}{h^3} \cdot 4\pi p_l^2 dp_l = \frac{V}{2\pi^2 v_l^3} \omega^2 d\omega.$$

横波同理, 故总状态数

$$g(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} (2v_t^{-3} + v_l^{-3}) \omega^2 d\omega =: B\omega^2 d\omega.$$



由

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \frac{B}{3} \omega_D^3, \implies B = \frac{9N}{\omega_D^3}.$$

可得

$$g(\omega) = \begin{cases} 9N\omega^2/\omega_D^3, & 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases}$$

能量

$$E = E_0 + \int_0^{+\infty} \frac{g(\omega)\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega = E_0 + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

取 Debye 温度

$$\theta_D := \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \sim 200 \text{ K}$$

并取  $y = \theta_D/T = \beta\hbar\omega_D$

$$E = E_0 + 3Nk_B T D(y). \quad (6.27)$$

$$C_V = 3Nk_B \left[ 4D(y) - \frac{3y}{e^y - 1} \right]. \quad (6.28)$$

其中 Debye 函数

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

高温极限  $y \ll 1$

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y x^2 - \frac{x^3}{2} + \mathcal{O}(x^4) dx = 1 - \frac{3}{8}y + \mathcal{O}(y^2).$$

$$E \simeq E_0 + 3Nk_B T, \quad C_V \simeq 3Nk_B.$$

低温极限  $y \gg 1$ , 可认为

$$\begin{aligned} D(y) &= \frac{3}{y^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{5y^3}. \\ C_V &= 3Nk_B \frac{4\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \propto T^3. \end{aligned} \quad (6.29)$$

与试验符合.

1. 固体中原子作用强, 不能直接用近独立粒子统计.  $T$  较低时, 简谐近似成立——原子集体振动的简正模式. 相互独立: 近独立的理想声子气体.
2. 声子是准粒子, 与振动激发态等效的粒子, 有能量、动量等, 只存在于固体中,  $\varepsilon$  与  $p$  的关系 (色散关系) 可不同于普通粒子.
3. 实际固体比热: 金属、自由电子气贡献.  
化合物的分子间振动为声频, 适用 Debye 模型; 分子内振动为光频, 适用 Einstein 模型.

## 6.5 Fermi 气体

讨论简并费米气体的低温性质,  $n\lambda_T^3 \geq 1$ , 相互作用弱.

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1}.$$

能级  $\varepsilon_i$  的每个量子态上的平均粒子数

$$f_i := \frac{a_i}{\omega_i} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1}.$$

**完全 Fermi 气** 由 Pauli 原理, 粒子不能都处于  $\varepsilon = 0$  态, 但尽可能低, 即存在  $\varepsilon_F$ : 当  $\varepsilon < \varepsilon_F$  时, 各量子态各有一个粒子; 而  $\varepsilon > \varepsilon_F$  时, 态无粒子

$$\lim_{T \rightarrow 0} f_i = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu(T=0) \equiv \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}$$

单原子为例, 能量准连续

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = 2\pi g_s \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon =: CV \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

有

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} CV \varepsilon_F^{3/2}.$$

故

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3N}{4\pi g_s V} \right)^{2/3}. \quad (6.30)$$

零点能

$$U_0 = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (6.31)$$

零点压强

$$p_0 = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial U_0}{\partial V} = - \frac{d\varepsilon_F}{dV} \frac{dU_0}{d\varepsilon_F} = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V}.$$

熵

$$S = k_B \ln \Omega_F \{a_i\} = 0.$$

### 例 6.5.1: 金属中的电子气

电子  $m_e \sim 10^{-30} \text{ kg}$ , 数密度  $\sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , 自旋  $g_s = 2$ , 故  $\varepsilon_F \sim 1 \text{ eV}$ ,

$$v_F \sim \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}} \sim 10^6 \text{ m/s}$$

压强  $p_0 \sim 10^4 \text{ atm}$ , 这是纯粹的量子效应.

强简并 Fermi 气 Fermi 温度

$$T_F := \frac{\varepsilon_F}{k_B}.$$

对于金属电子气,  $T_F \sim 10^4 \text{ K}$ .

低温情形  $T \ll T_F$ , 热运动能量小, 粒子分布基本不变, 只有  $\varepsilon_F$  附近的粒子可能是跳到高能级态上:

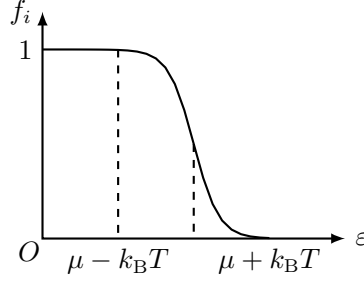


图 6.2: 强简并 Fermi 气粒子分布

定性估计比热  $C_V$ : 相对  $T = 0$  时, 能量增量

$$\Delta E \simeq N \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \Delta \varepsilon, \quad \Delta \varepsilon = k_B T.$$

比热

$$C_V \simeq 2k_B N \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \sim T.$$

单原子, 能量准连续, 需计算积分

$$Q_\ell := \int_0^{+\infty} f(\varepsilon) \varepsilon^\ell d\varepsilon.$$

注意到  $f$  的特点, 可在  $\varepsilon = \mu$  展开

$$\begin{aligned} Q_\ell &= \frac{\varepsilon^\ell}{\ell+1} f(\varepsilon) \Big|_0^{+\infty} - \frac{1}{\ell+1} \int_0^{+\infty} f'(\varepsilon) \varepsilon^{\ell+1} d\varepsilon \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{v^{(n)}(\mu)}{n!} \int_0^{+\infty} f'(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^n d\varepsilon, \quad v(\varepsilon) := -\frac{\varepsilon^{\ell+1}}{\ell+1}. \end{aligned} \quad (6.32)$$

令  $\eta := \beta(\varepsilon - \mu)$ , 则

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^\eta + 1}, \quad f'(\varepsilon) = -\frac{\beta e^\eta}{(e^\eta + 1)^2}$$

故

$$Q_\ell = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{v^{(n)}(\mu)}{n! \beta^n} \int_{-\beta\mu}^{+\infty} \frac{\eta^n e^\eta}{(e^\eta + 1)^2} d\eta.$$

低温下, 积分下限  $-\beta\mu \rightarrow -\infty$

$$\begin{aligned} Q_\ell &\simeq - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{v^{(n)}(\mu)}{n! \beta^n} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta^n e^\eta}{(e^\eta + 1)^2} d\eta \\ &= - \left[ v(\mu) + \frac{v''(\mu) \pi^2}{2\beta^2} + \cdots \right]. \end{aligned}$$

故

$$N = CVQ_{1/2} = \frac{2}{3}CV\mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8}\alpha^{-2} + \mathcal{O}(\alpha^{-4}) \right]; \quad (6.33)$$

$$U = CVQ_{3/2} = \frac{2}{5}CV\mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8}\alpha^{-2} + \mathcal{O}(\alpha^{-4}) \right]. \quad (6.34)$$

其中  $\alpha^{-1}(T) = -\frac{1}{\beta\mu} = \frac{k_B T}{\mu}$ .

巨配分函数  $\ln \Xi = \frac{2}{3}\beta U$ , 压强  $p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}$ , 熵

$$\begin{aligned} S &= k_B \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \\ &= k_B \frac{4}{15} CV \beta^{-3/2} (-\alpha)^{5/2} \left[ 0 + \frac{5\pi^2}{4} \alpha^{-2} + \mathcal{O}(\alpha^{-4}) \right] \\ &= \frac{\pi^2}{3} CV \mu^{1/2} k_B^2 T [1 + \mathcal{O}(\alpha^{-2})]. \end{aligned} \quad (6.35)$$

利用

$$N = \frac{2}{3} CV \varepsilon_F^{3/2}.$$

结合  $\varepsilon_F = \mu_0$  反解出  $\mu$

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \alpha^{-2} + \mathcal{O}(\alpha^{-4}) \right],$$

不同于 Bose 气体,  $\mu$  可正可负.

宏观量可用可观测量表示

$$U = U_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right], \quad (6.36)$$

$$C_V = Nk_B \cdot \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} [1 + \mathcal{O}(T^2)]. \quad (6.37)$$

电子气对金属热容量的贡献首先由 Sommerfeld 解决.

因此低温下金属比热的实验值是电子气和晶格振动 (Debye 模型) 共同贡献

$$C_V \sim \underset{\text{Fermi}}{c_e T} + \underset{\text{Debye}}{c_v T^3}.$$

与实验符合得很好.

#### 例 6.5.2: 电子比热 vs. 晶格比热

低温下, 式 (6.29) 给出晶格比热和式 (6.37) 给出电子气比热分别为

$$C_V^v = Nk_B \frac{12\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad C_V^e = Nk_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}.$$

对铜,  $\theta_D \sim 300 \text{ K}$ ,  $T_F \sim 8 \times 10^4 \text{ K}$ , 二者比值

$$\frac{C_V^e}{C_V^v} = \frac{5}{24\pi^2} \frac{T}{T_F} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^3 \sim \frac{8}{T^2}.$$

## 第七章 系综

前面讨论的是近独立粒子系统，忽略粒子间作用，用单粒子态分布描述系统状态；如果粒子间作用不能忽略，单粒子态无确切含义，就要以系统为整体研究，这就是系综。系综的平均值就是统计平均值。

### 7.1 系统微观状态的描述与统计系综

经典理论中，粒子状态由广义坐标  $q$  与广义动量  $p$  描述，张成  $\mu$  空间。而系统的微观状态由  $\Gamma$  空间描述

#### 定义 7.1.1: $\Gamma$ 空间

$\Gamma$  空间是所有粒子广义坐标  $q_i$  与广义动量  $p_i$  所张的空间，相体积元

$$d\Omega = \prod_{i=1}^f dq_i dp_i, \quad (7.1)$$

其中  $f = N\gamma$  为整个系统的自由度。

量子中，系统微观状态用力学量完全集的量子数描述，由不确定度关系，每个量子态在  $\Gamma$  空间占据相体积  $h^f$ 。

#### 定义 7.1.2: 系综

系综 (ensemble) 是大量微观结构、宏观条件相同的系统的集合。

- 微正则系综 (microcanonical): 孤立系统,  $N, V, U$  恒定;
- 正则系综 (canonical): 封闭系统,  $N, V, T$  恒定;
- 巨正则系综 (grand canonical): 开放系统,  $\mu, V, T$  恒定。

后面会看到，在粒子数  $N \rightarrow \infty$  且  $N/V$  恒定时，三个系综等价。

### 7.2 微正则分布

平衡的孤立系统服从的分布叫微正则分布。满足 Boltzmann 等几率假设：处平衡态的孤立系统，各可能微观状态出现的几率相等。

微正则系综的特性函数就是熵

$$\rho_s = \frac{1}{\Omega}, \quad S = - \sum_s \rho_s \ln \rho_s.$$

### 7.3 正则分布

考虑系统  $A$  与热源  $A_r$  间的平衡, 注意到  $A + A_r$  构成孤立系统, 当二者相互作用可忽略时, 总能量  $E^{(0)} = E_s + E_r$ , 且对很大的热源  $E_r \gg E_s$ . 记当  $A$  处于系统  $E_s$  某一量子态,  $A_r$  处于系统  $E_r$  任一量子态, 微观态数目为  $\Omega_r(E_r)$

$$\ln \Omega_r(E_r) = \ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) \simeq \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s$$

故分布概率

$$\rho_s \propto e^{-\beta E_s} \xrightarrow{\text{normalize}} \rho_s = Z^{-1} e^{-\beta E_s}.$$

配分函数

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s}.$$

由定义,  $\beta$  只与热源有关, 不同系统达到平衡时温度相同, 故  $\beta = \beta(T)$ .

若能级有简并度  $\Gamma_s$ , 则

$$Z = \sum_s \Gamma_s e^{-\beta E_s}. \quad (7.2)$$

正则分布的热力学公式 内能

$$E = \sum_s \rho_s E_s = Z^{-1} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (7.3)$$

物态方程

$$Y_i = \sum_s \rho_s \frac{\partial E_s}{\partial y_i} = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y_i}. \quad (7.4)$$

熵

$$\begin{aligned} T dS &= dE - \sum_i Y_i dy_i = -d \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{\beta} \sum_i \frac{\partial \ln Z}{\partial y_i} dy_i \\ &= -d \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{\beta} \left[ d(\ln Z) - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta \right] \\ &= \frac{1}{\beta} d \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right). \end{aligned}$$

两边全微分要求  $k_B T = \beta$ , 且

$$S - S' = k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = k_B (\ln Z + \beta E). \quad (7.5)$$

另一方面, 由 Boltzmann 关系

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega \{M_s\} = k_B \left( \ln M! - \sum_s \ln M_s! \right) \\ &\simeq k_B \left[ M(\ln M - 1) - \sum_s M_s(\ln M_s - 1) \right] \end{aligned}$$

而

$$\ln M_s = \ln M - \ln Z - \beta E_s$$

故  $S' = 0$ .

从微观角度说,

$$S = -k_B \sum_s \rho_s \ln \rho_s. \quad (7.6)$$

自由能

$$F = E - TS = -k_B T \ln Z. \quad (7.7)$$

能量涨落 由

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \sum_s \rho_s E_s^2 = Z^{-1} \sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s} \\ &= Z^{-1} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} + \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= k_B T^2 C_V + \langle E \rangle^2 \end{aligned}$$

能量的绝对涨落

$$\Delta E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V. \quad (7.8)$$

#### 例 7.3.1: 单原子分子理想气体的相对涨落

能量  $E = \frac{3}{2} N k_B T$ , 比热  $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ , 故相对涨落

$$\delta E = \frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \sim 10^{-11}$$

涨落对宏观系统量很小的.

因而,  $E$  可看作是孤立系统的能量, 用正则分布研究孤立系统.

正则分布的连续形式  $\Gamma$  空间中, 若能量准连续

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^f} \int e^{-\beta E} \prod_{i=1}^N dq_i dp_i \quad (7.9)$$

能量曲面  $H(p, q, y) = E$  包围的相体积

$$\Omega(E) = \int_{H \leq E} \prod_{i=1}^N dq_i dp_i. \quad (7.10)$$

故按能量分布

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^f} \int_0^{+\infty} \Omega'(E) e^{-\beta E} dE. \quad (7.11)$$

## 例 7.3.2: 用正则分布求单原子理想气体物态方程

$N$  个单原子分子气体的 Hamilton 量

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

则

$$\Omega(E) = \int dq \int_{H \leq E} dp = V^N \cdot \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{3N/2}.$$

故

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_0^{+\infty} \Omega'(E) e^{-\beta E} dE \\ &= \frac{V^N}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2} \cdot \frac{3N}{2} \int_0^{+\infty} E^{3N/2-1} e^{-\beta E} dE \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3N/2} = \frac{Z_t^N}{N!}. \end{aligned}$$

内能

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (7.12)$$

物态方程

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{\beta V} = \frac{N k_B T}{V}. \quad (7.13)$$

## 7.4 实际气体 (非理想气体) 的物态方程

$N$  个全同粒子, 体积  $V$ ,

$$E = E_t + \Phi + E_i.$$

其中  $E_t(p)$  与质心平动有关,  $\Phi(q)$  是分子间势能,  $E_i$  是分子内部运动. 故

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta E_t} dp \int e^{-\beta \Phi} dq \cdot Z_i.$$

考虑分子间势能项

$$Q := \int e^{-\beta \Phi} dq$$

只考虑分子间两两相互作用, 其作用势  $\phi_{ij} \equiv \phi(r_{ij})$  只与分子间距离有关,

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi_{ij}$$

引入

$$f_{ij} = e^{-\beta \phi_{ij}} - 1 = \begin{cases} 0, & r_{ij} \rightarrow \infty \\ -1, & r_{ij} \rightarrow 0 \end{cases}$$



分子作用力是短程的, 故一般  $|f_{ij}| < 1$ , 可展开

$$Q = \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \, dq = \int \left[ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \sum_{k < \ell}^{(i,j) \neq (k,\ell)} f_{ij} f_{k\ell} + \cdots \right] dq.$$

第三项后仅当多个分子都很接近时才显著, 故只保留前两项

$$Q \simeq V^N + \frac{1}{2} N(N-1) V^{N-2} \int f(r_{12}) \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

引入质心坐标  $\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$  和相对位置  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ , 易证  $\det J = 1$

$$\int f(r_{12}) \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int f(r) \, d\mathbf{r} d\mathbf{R} = -2V a_2(T).$$

第二级 Virial 系数

$$a_2(T) = -\frac{1}{2} \int f(r) \, d\mathbf{r} = -2\pi \int_0^{+\infty} (e^{-\beta\phi(r)} - 1) r^2 \, dr \quad (7.14)$$

故

$$Q \simeq V^N - N(N-1) V^{N-1} a_2(T) \simeq V^N \left[ 1 - \frac{N^2}{V} a_2(T) \right].$$

取对数<sup>1</sup>

$$\ln Q = N \ln V + \ln \left[ 1 - \frac{N^2}{V} a_2(T) \right] \simeq N \ln V - \frac{N^2}{V} a_2(T). \quad (7.15)$$

物态方程

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{N}{V} + \frac{N^2}{V^2} a_2(T) \right].$$

故

$$\frac{pv}{k_B T} = 1 + \frac{a_2(T)}{v}. \quad (7.16)$$

#### 例 7.4.1: Van der Waals 力

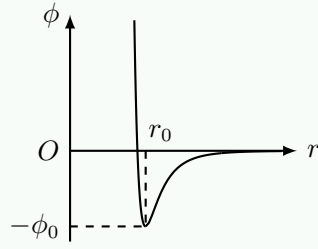
1930 年 London 证明瞬时电偶极矩之间力

$$\phi(r) = \phi_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \simeq \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -\phi_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6, & r > r_0 \end{cases}$$

<sup>1</sup>过程中一系列近似相当于

$$\ln e^{-x} = \ln \left( 1 - x + \frac{1}{2} x^2 + \cdots \right) \simeq \ln(1 - x) \simeq -x$$

即结果并不会不严格。

图 7.1:  $\phi - r$  图像

故

$$\begin{aligned}
 a_2(T) &= -2\pi \int_0^{r_0} -r^2 dr - 2\pi \int_{r_0}^{+\infty} [e^{-\beta\phi(r)} - 1] r^2 dr \\
 &\simeq \frac{2\pi}{3} r_0^3 + 2\pi \int_{r_0}^{+\infty} \beta\phi(r) r^2 dr \quad (k_B T \gg \phi_0) \\
 &= \frac{2\pi}{3} r_0^3 - \frac{2\pi}{3} \frac{\phi_0 r_0^3}{k_B T} =: b - \frac{a}{k_B T}.
 \end{aligned}$$

又  $b = 4v_0 \ll v$

$$\frac{pv}{k_B T} = 1 + \frac{b}{v} - \frac{a}{vk_B T} \simeq \frac{1}{1 - b/v} - \frac{a}{vk_B T}.$$

故 Van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T. \quad (7.17)$$

## 7.5 Ising 模型

对于 Fe, Ni, Co 等铁磁性物质, 存在 Curie 温度  $T_C$ , 当  $T < T_C$  时会有自发磁化现象, 而  $T > T_C$  时消磁. 1920 年 Lenz 为解释铁磁-顺磁相变提出一个模型, 并由其学生 Ising 求解出一维的情形 (一维模型无相变).

**Ising 模型**  $N$  个取值为  $\pm 1(\uparrow\downarrow)$  的格点  $S_i$ , 系统的能量包括邻对的相互作用和外磁场能

$$E\{S_i\} = -\sum_{ij} \varepsilon_{ij} S_i S_j - \mu_0 \mu H \sum_i S_i \quad (7.18)$$

对于各向同性的物质  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon$

$$E\{S_i\} = -\varepsilon \sum_{ij} S_i S_j - \mu_0 \mu H \sum_i S_i.$$

配分函数

$$Z = \prod_{i=1}^N \sum_{S_i=\pm 1} e^{-\beta E\{S_i\}}.$$

平均场近似 作用于  $S_i$  的力为

$$-\frac{\partial E}{\partial S_i} = \sum_j \varepsilon_{ij} S_j + \mu_0 \mu H.$$

可视为等效外场

$$H_i = H + \frac{1}{\mu_0 \mu} \sum_j \varepsilon_{ij} S_j.$$

其平均值

$$\bar{H} = H + \frac{1}{\mu_0 \mu} z \varepsilon \bar{S},$$

其中  $z$  为任一给定格点的最近邻格点数, 对于二维方阵,  $z = 4$ .

用平均场  $\bar{H}$  代替外场  $H$  并忽略其涨落, 这样相互作用自旋系统便化为近独立的自旋系统, 配分函数

$$Z = \prod_{i=1}^N \sum_{S_i=\pm 1} e^{\beta \mu_0 \mu \bar{H} S_i} = \left( e^{\beta \mu_0 \mu \bar{H}} + e^{-\beta \mu_0 \mu \bar{H}} \right)^N.$$

磁矩

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu_0 H} = N \mu \tanh \beta \mu_0 \mu \bar{H}. \quad (7.19)$$

不加外场时  $H = 0$ , 有

$$M = N \mu \bar{S} = N \mu \tanh \beta z \varepsilon \bar{S}. \implies \bar{S} = \tanh \beta z \varepsilon \bar{S}. \quad (7.20)$$

由  $y = \tanh x$  图像的性质, 当  $\beta z \varepsilon \leq 1$  时, 只有  $\bar{S} = 0$  的解, 自发磁化为 0, 顺磁态; 而当  $\beta z \varepsilon > 1$  时, 有非零的自发磁化, 铁磁态. 相变的临界温度

$$T_C = \frac{z \varepsilon}{k_B}. \quad (7.21)$$

Ising 模型在平均场近似下的临界指数与 Landau 模型相同, 详见作业.

## 7.6 巨正则分布

与正则分布相似, 系统与热源构成孤立系统, 总能量和总粒子数恒定. 系统处于  $s$  量子态的几率为  $N$ , 能量为  $E_s$  的某一量子态的几率

$$\rho_{Ns} \propto \Omega_r(N_r, E_r) = \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s).$$

$N^{(0)} \gg N, E^{(0)} \gg E_s$ , 故可在  $(N^{(0)}, E^{(0)})$  处展开

$$\ln \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) \simeq \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) - \alpha N - \beta E_s.$$

其中  $\alpha = \alpha(T, \mu)$ ,  $\beta = \beta(T)$  只与热源有关, 故

$$\rho_{Ns} = \Xi^{-1} e^{-\alpha N - \beta E_s}. \quad (7.22)$$

其中巨配分函数

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}. \quad (7.23)$$

**连续形式** 对不同粒子数  $N$ , 需定义不同维数的  $\Gamma$  空间, 设粒子自由度为  $r$ , 则系统自由度为  $f = Nr$ :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{Nr}} e^{-\alpha N} \int e^{-\beta E(q,p,y)} \prod_{i=1}^N dq_i dp_i. \quad (7.24)$$

**巨配分函数与配分函数的关系** 有时, 如量子统计情形,  $\Xi$  比  $Z$  计算方便

$$\Xi(\alpha, \beta, y) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_N q^N Z_N(\beta, y).$$

其中易逸度 (fugacity)  $q = e^{-\alpha}$

**巨正则分布的热力学公式** 宏观量等于对应微观量的统计平均值

$$\bar{N} = \sum_N \sum_s N \rho_{Ns} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}. \quad (7.25)$$

内能

$$U = \bar{E} = \sum_N \sum_s E_s \rho_{Ns} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}. \quad (7.26)$$

物态方程

$$\bar{Y} = \sum_N \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} \rho_{Ns} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y}. \quad (7.27)$$

熵, 首先由

$$d(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta \bar{E}) = \alpha d\bar{N} + \beta d\bar{E} - \beta \bar{Y} dy = \beta \left( d\bar{E} - \bar{Y} dy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right).$$

故  $\mu = -\frac{\alpha}{\beta}$ ,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , 熵

$$S = k_B (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta \bar{E}) + S'. \quad (7.28)$$

由 Boltzmann 关系,  $S' = 0$

$$S = -k_B \sum_N \sum_s \rho_{Ns} \ln \rho_{Ns}. \quad (7.29)$$

**巨正则势** 由熵的表达式知,

$$\ln \Xi = \frac{ST + \mu \bar{N} - \bar{E}}{k_B T} = \frac{pV}{k_B T}.$$

可定义巨正则势

$$J(T, V, \mu) := -pV = -k_B T \ln \Xi. \quad (7.30)$$

有

$$dJ = -S dT - p dV - N d\mu.$$

## 涨落 粒子数涨落

$$\Delta N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = -\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} = k_B T \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (7.31)$$

## 能量涨落

$$\Delta E^2 = k_B T^2 C_V + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,T}^2 \Delta N^2. \quad (7.32)$$

由巨正则分布导出近独立粒子系统的平衡分布 系统处粒子数  $N$ ，能量  $E_s$  的几率

$$\rho_{Na} = \Xi^{-1} \Omega_s e^{-\alpha N - \beta E_s}.$$

其中  $\Omega_s$  为  $E_s$  的简并度.

对于近独立粒子系统，单粒子能级  $\varepsilon_i$ ，简并度  $\omega_i$ ，对应分布  $\{a_i\}$  时，系统粒子数  $N_{\{a_i\}}$ ，能量  $E_{\{a_i\}}$

$$N_{\{a_i\}} = \sum_i a_i, \quad E_{\{a_i\}} = \sum_i a_i \varepsilon_i.$$

## 微观态数

$$\Omega_{\{a_i\}} = \prod_i \Omega_{a_i}.$$

其中  $\Omega_{a_i}$  为  $a_i$  个粒子在  $\varepsilon_i$  能级上微观方式数.

系统具有分布  $\{a_i\}$  的几率：

$$\rho_{\{a_i\}} = \Xi^{-1} \Omega_{\{a_i\}} e^{-\alpha N_{\{a_i\}} - \beta E_{\{a_i\}}} = \Xi^{-1} \prod_i \Omega_{a_i} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i}.$$

## 总巨配分函数

$$\Xi = \sum_{\{a_i\}} \prod_i \Omega_{a_i} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i} = \prod_i \Xi_i.$$

其中

$$\Xi_i = \sum_{a_i} \Omega_{a_i} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i}.$$

则

$$\bar{a}_i = \sum_{\{a_i\}} a_i \rho_{\{a_i\}} = \Xi_i^{-1} \sum_{a_i} a_i \Omega_{a_i} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i} = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha}.$$

## Bose 分布

$$\Omega_{a_i} = \binom{a_i + \omega_i - 1}{a_i} = \frac{(a_i + \omega_i - 1)!}{a_i! (\omega_i - 1)!}. \quad (7.33)$$

则由  $(1+x)^{-n}$  的 Taylor 展开

$$\Xi_i = \sum_{a_i=0}^{\infty} \frac{(a_i + \omega_i - 1)!}{a_i! (\omega_i - 1)!} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i} = (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i})^{-\omega_i}; \quad (7.34)$$

$$a_i = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha} = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}. \quad (7.35)$$

Fermi 分布

$$\Omega_{a_i} = \binom{\omega_i}{a_i} = \frac{\omega_i!}{a_i!(\omega_i - a_i)!}. \quad (7.36)$$

由  $(1+x)^n$  的二项式展开

$$\Xi_i = \sum_{a_i=0}^{\omega_i} \frac{\omega_i!}{a_i!(\omega_i - a_i)!} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i} = (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i})^{-\omega_i}; \quad (7.37)$$

$$a_i = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha} = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}. \quad (7.38)$$

这也正是巨配分函数的由来.

半经典分布  $\omega_i \gg a_i$

$$\Omega_{a_i} = \frac{\omega_i^{a_i}}{a_i!}. \quad (7.39)$$

由  $e^x$  的 Taylor 展开

$$\Xi_i = \sum_{a_i=0}^{\infty} \frac{\omega_i^{a_i}}{a_i!} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i} = e^{\omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}}; \quad (7.40)$$

$$a_i = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha} = \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}. \quad (7.41)$$

## 第八章 非平衡态统计理论初步

平衡态性质及其统计方法存在大量非平衡态和不可逆过程。本章主要讨论稀薄气体的非平衡性质分子运动论方法。

### 8.1 气体分子的碰撞频率

气体分子通过碰撞使气体达致平衡。单位时间内碰到单位面积器壁上的分子数  $\Gamma$ ，定义分布函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ ，则

$$\Gamma(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) v_x d\mathbf{v}.$$

若为平衡态，则满足 Maxwell 分布  $\Gamma = n\bar{v}/4$ 。

采用弹性刚球模型 (无摩擦，无形变，弹性碰撞)。对于稀薄气体，只考虑两体碰撞，对于两类不同分子间碰撞：单位时间内，平均一个分子 1 与分子 2 的碰撞次数  $\theta_{12}$ ，称碰撞频率。

指定速度的分子 1 的碰撞：单位时间内，一个速度  $\mathbf{v}_1$  的分子 1 与任意速度的分子 2 碰撞次数  $\theta_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$ 。碰撞只与相对速度  $\mathbf{g}_{21} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$  有关。发生碰撞的有效截面积  $\pi\sigma_{12}^2$ ，其中  $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$  为两分子直径平均值。易知，这个条件是各向同性的。

$$\theta_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) = \pi\sigma_{12}^2 \Gamma = \pi\sigma_{12}^2 \int f_2(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t) g_{12} d\mathbf{v}_2, \quad (8.1)$$

以上采用了分子混沌假设，即分子速度分布是独立的：

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) \simeq f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t).$$

故单位时间内，平均一个分子 1 与分子 2 碰撞次数

$$\theta_{12}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n_1(\mathbf{r}_1, t)} \int f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \theta_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{v}_1. \quad (8.2)$$

**两体碰撞运动学** 弹性碰撞满足动量守恒和能量守恒

$$m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 = m_1 \mathbf{v}'_1 + m_2 \mathbf{v}'_2 \quad (8.3)$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v'^2_1 + \frac{1}{2} m_2 v'^2_2. \quad (8.4)$$

4 方程，6 未知数，需指定碰撞方向  $\mathbf{n}$  (或散射角  $\theta, \phi$ ) 才能完全决定末态速度。

设速度改变方向  $\mathbf{n}$ ，即

$$\begin{aligned} (m_1, \mathbf{v}_1) + (m_2, \mathbf{v}_2) &\xrightarrow{\mathbf{n}} (m_1, \mathbf{v}'_1) + (m_2, \mathbf{v}'_2). \\ \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_1 &= \lambda_1 \mathbf{n}, \quad \mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2 = \lambda_2 \mathbf{n}. \end{aligned}$$

带入守恒方程

$$\begin{cases} m_1 \lambda_1 + m_2 \lambda_2 = 0, \\ m_1 \lambda_1 (\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n} + m_2 \lambda_2 (\mathbf{v}_2 + \mathbf{v}'_2) \cdot \mathbf{n} = 0. \end{cases}$$

解出  $\lambda_1, \lambda_2$ ,

$$\begin{cases} \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} \\ \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} \end{cases} \quad (8.5)$$

对称性:

1. 碰撞前后相对速度不变

$$\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 - 2[(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} \implies g'_{21} = g_{21}.$$

2. 碰撞前后相对速度沿碰撞方向变号, 垂直方向不变

$$\begin{aligned} (\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2) \cdot \mathbf{n} &= -(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}, \\ (\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2) \times \mathbf{n} &= (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \times \mathbf{n}. \end{aligned}$$

3. 原碰撞与逆碰撞等价. 所谓逆碰撞:

$$(m_1, \mathbf{v}'_1) + (m_2, \mathbf{v}'_2) \xrightarrow{-\mathbf{n}} (m_1, \mathbf{v}_1) + (m_2, \mathbf{v}_2).$$

## 8.2 Boltzmann 输运方程

讨论分布函数如何随时间变化, 记  $t$  时刻,  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  处体积元在  $\mu$  空间  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  中的分子数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ .

将分子作为经典粒子处理, 故只适用于高温情形

$$\lambda_T = \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \ll \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3}.$$

稀薄气体近似: 分子除碰撞短间隔处是自由的. (高温低密度)

因此  $\partial f / \partial t$  可看成两部分贡献: 漂移项 (drift) 和碰撞项 (collision)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_d + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c. \quad (8.6)$$

漂移项代表运动使  $\mathbf{r}$  变化, 外场使  $\mathbf{v}$  变化; 碰撞项代表碰撞使  $\mathbf{v}$  变化.

**漂移项** 首先考虑位置变化:  $dt$  内, 由  $x$  处垂直  $x$  轴的平面进入, 和由  $x + dx$  处垂直  $x$  轴的平面离开体积元的分子数所产生的净增加分子数

$$[f(x, y, \dots) - f(x + dx, y, \dots)] dy dz d\mathbf{v} \cdot v_x dt = -v_x \frac{\partial f}{\partial x} d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt.$$

计所有分量

$$-\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt.$$



类似的,  $x$  方向速度变化所产生的净增加分子数

$$-\frac{\partial}{\partial v_x}(a_x f) d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt \implies -\nabla_{\mathbf{v}}(\mathbf{a}f) d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt.$$

假设作用力与速度  $\mathbf{v}$  无关, 则  $\mathbf{a}$  项可提出来, 继而

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f. \quad (8.7)$$

**碰撞项**  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  中分子与别的分子碰撞后离开体积元, 称原碰撞, 别的分子碰后进入该体积元, 称逆碰撞.

原碰撞:  $dt$  内,  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  中分子与速度  $\mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1$  分子碰撞使分子数减少

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v} \cdot f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{v}_1 \sigma^2 d\Omega \cdot g dt \cos \theta = ff_1 \Lambda dt d\Omega d\mathbf{r}d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1.$$

其中  $\Lambda := |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma^2 \cos \theta$ , 相应的逆碰撞

$$f'f'_1 \Lambda dt d\Omega d\mathbf{r}d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1.$$

积分之

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \iint (f'f'_1 - ff_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1. \quad \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]. \quad (8.8)$$

得到 Boltzmann 输运方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}})f = \iint (f'f'_1 - ff_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1. \quad (8.9)$$

方程左边的项即  $df/dt$ , 这是一个非线性积分-微分方程, 一般难求解.

分子混沌假设对稀薄气体是精确的, 但使得 Boltzmann 方程不封闭, 为了求单粒子分布函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , 需先求出两粒子关联函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, t)$ . 为求  $N-1$  粒子关联函数, 要先求出  $N$  粒子关联函数<sup>1</sup>, 如何截断该方程见 Huang §3.5.

### 8.3 Boltzmann $H$ 定理

讨论系统趋向平衡态时, 分布函数的性质. 定义:  $H$  函数为分布函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  的泛函

$$H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}. \quad (8.10)$$

#### 定理 8.3.1: Boltzmann $H$ 定理

若  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  满足 Boltzmann 输运方程, 则

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (8.11)$$

当且仅当  $ff_1 = f'f'_1$  时取等号.

<sup>1</sup>BBGKY: Hierarchy, Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon.

证明.

$$\frac{dH}{dt} = \int (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

漂移项贡献为 0

$$\begin{aligned} & - \int (1 + \ln f) (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ &= - \int \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} (f \ln f) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\mathbf{a} f \ln f) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (\text{Gauss}) \\ &= - \int \oint \mathbf{v} f \ln f \cdot d\mathbf{S} d\mathbf{v} - \int \oint \mathbf{a} f \ln f \cdot d\mathbf{S}_{\mathbf{v}} d\mathbf{r} = 0. \end{aligned}$$

碰撞项贡献

$$\int (1 + \ln f) (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

交换  $\mathbf{v}, \mathbf{v}_1$ , 得到的新式与原式相加除 2

$$= \frac{1}{2} \int (2 + \ln f f_1) (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

又原逆碰撞对称, 交换  $\mathbf{v}, \mathbf{v}'$  和  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}'_1$ , 得到

$$= \frac{1}{2} \int (2 + \ln f' f'_1) (f f_1 - f' f'_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

二者相加除 2, 得到

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int (\ln f' f'_1 - \ln f f_1) (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v} \leq 0. \quad (8.12)$$

当且仅当  $f f_1 = f' f'_1$  时取等号.  $\square$

## 讨论

1. 碰撞使  $f$  改变, 从而使  $H$  不断减小, 当  $H$  达到极小值时, 达到平衡态. 从统计理论上说明了趋向平衡的不可逆性 ( $H$  单调减).
2. 可以证明, 熵与  $H$  函数的关系为

$$S = -k_B H + \text{const}. \quad (8.13)$$

因此,  $H$  趋于极小与  $S$  趋于极大一致,  $H$  定理与  $S$  增原理相当, 但有不同之处:

- 对任意态可定义  $H$ , 但热力学中  $S$  仅对平衡态有定义<sup>II</sup>;
  - 熵增原理适用于任意孤立系,  $H$  定理前提:  $f$  满足 Boltzmann 输运方程, 即分子混沌假设成立;
  - $H$  定理给出了系统趋向平衡态的速度, 熵增原理不能.
3.  $H$  定理具有统计特征, 对统计性的  $f$  再取了一次平均:

$$\frac{dH}{dt} = N \overline{\ln f}.$$

$H$  随时间改变也是统计性的, 且不连续, 因碰撞而迅速改变. 因此  $dH/dt$  实际上是  $\Delta H/\Delta t$ .

<sup>II</sup>可通过 Boltzmann 关系推广  $S$  定义.

4. 微观可逆性与宏观不可逆性：当 Hamilton 量是动量偶函数时，微观运动中是可逆的。但  $H$  函数由微观分布决定，却是时间的单调函数。<sup>III</sup>

5. 微观运动可复原性问题

Poincare 定理：有限能量，有限范围的系统，经过足够长时间后，总能回到与初始状态无限接近的状态，称 Poincare 循环。

Boltzmann 提出：Poincare 周期很长，远超出实际观测的时间，因此，在观测时间里，回到原状的几率很小。不同的理解：如 Huang §4.1, §4.4, §4.5.

---

<sup>III</sup>Boltzmann 指出： $H$  定理是统计性的，即平均来说， $H$  减少的几率最大，但不排除增大的可能性，只是几率非常小而已，即宏观不可逆性是统计性的， $H$  定理不是力学规律，而是统计性的。