

统计力学

by Dait at DEP 00, THU

2022/3/25 - 2022/6/16

目录

I	热力学	1
1	热力学基本定律	1
2	均匀物质的热力学性质	4
3	复相系统的热力学性质	6
3.1	粒子数可变系统的热力学方程	6
3.2	相变热力学	7
II	统计物理	12
4	近独立粒子系统的统计分布	12
4.1	近独立粒子系统	13
4.2	宏观量的统计表达式	15
4.3	单粒子态的半经典描述	18
5	Boltzmann 分布	22
5.1	理想气体	22
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

6 Bose 系统和 Fermi 系统	31
6.1 弱简并理想 Bose 气体和 Fermi 气体	32
6.2 Bose-Einstein 凝聚	34
6.3 光子气体	36
6.4 声子气体	38
6.5 Fermi 气体	40
7 系综	44
7.1 系统微观状态的描述与统计系综	44
7.2 微正则分布	44
7.3 正则分布	45
7.4 实际气体的物态方程	48
7.5 Ising 模型	50
7.6 巨正则分布	51
8 非平衡态统计理论初步	55
8.1 气体分子的碰撞频率	55
8.2 Boltzmann 输运方程	56
8.3 Boltzmann H 定理	58

热力学和统计力学研究大量微观粒子组成的体系的宏观性质。

Part I

热力学

1 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。

热力学系统 大量微观粒子（分子、原子、电子等）组成的有限的宏观体系。
平衡态：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 1.0.1: 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 1.0.1: 物态方程

T 与其它状态参量间的关系。比如

$$\text{理想气体:} \quad pV = nRT. \quad (1.1)$$

$$\text{Van der Waals 气体:} \quad \left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (1.2)$$

准静态过程 每一瞬时，状态无限接近平衡态。

系统的能量包括内能 U 和整体运动能量；对于封闭系统的能量交换有功 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 1.0.2: 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 δW 与外界向它传递的热量 δQ 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 δW 测量内能的变化 ΔU , 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 δQ .

定义热容量

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T},$$

显然, 热容量与过程相关. 再定义比热为单位质量的热容量, 定容热容量和定压热容量分别为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.5)$$

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 1.0.1: 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

$$dU = C_V dT + \left[(C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \right] dV. \quad (1.6)$$

定理 1.0.3: 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 1.0.4: Carnot 定理

在相同高、低温热源之间工作的热机, 可逆机的效率最高.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.7)$$

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.

Clausius 不等式

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.8)$$

取等当且仅当为可逆热机, 此时可定义可逆过程, 进而定义可逆过程中的熵

$$dS := \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.9)$$

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 1.0.2: 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 $T_1 = T_2$.

2 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。

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

Maxwell 关系 由特性函数 $U(S, V)$ 的二阶导

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

同理，对 $F(T, V), H(S, p), G(T, p)$

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

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

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

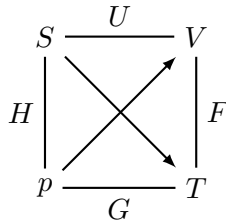


图 1 Good physicists Have Studied Under Very Fine Teachers.

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

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

附：偏导关系式 微积分 II 中我们学过：

$$1. \quad \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z^{-1}; \quad (2.7)$$

$$2. \quad \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z / \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z; \quad (2.8)$$

$$3.^* \quad \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = - \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X / \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y; \quad (2.9)$$

$$4. \quad \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W + \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Y \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_Z. \quad (2.10)$$

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

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.11)$$

等温压缩系数

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (2.12)$$

可得

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0. \quad (2.13)$$

定理 2.0.1: 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。

3 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

若函数 $f(x_1, \dots, x_k)$ 满足 $\forall \lambda \leq 0$

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

则可称为 m 阶齐次函数，且

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

在两边对 λ 求导即可证明，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 μ_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 μ ；孤立单元复相系，两相 α 与 β 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 ν_i

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

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： μ_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 两相共存的相变过程中，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

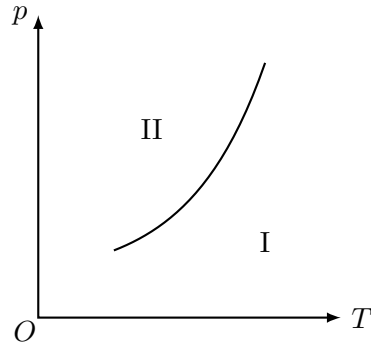


图 2 I 为高温相，II 为低温相

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 **Clapeyron 方程**

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

该方程给出了凝固点或沸点随压强的变化.

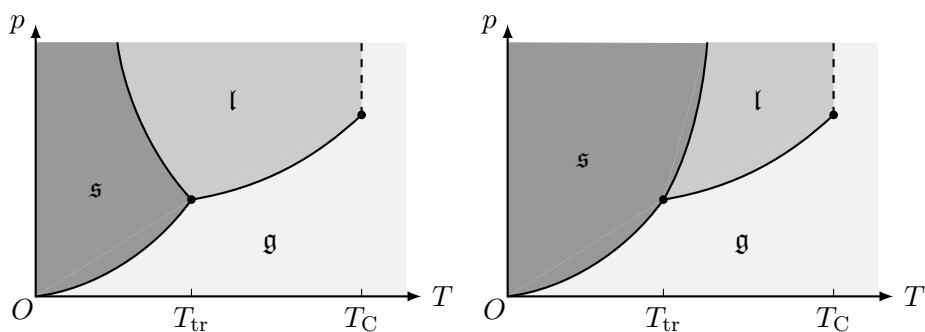


图 3 水 (左) 和一般纯净物 (右) 的 p - T 相图

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

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

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

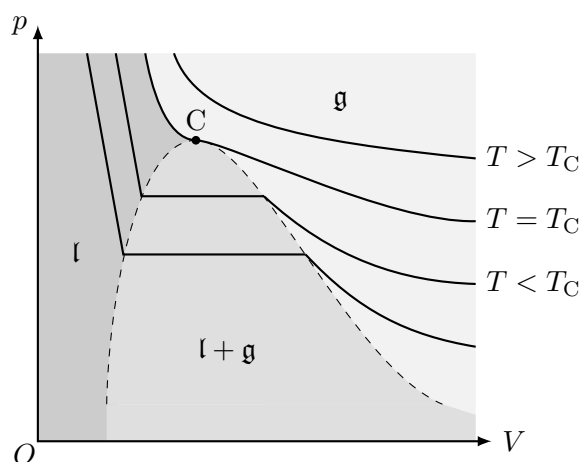


图 4 p - V 相图, 等温线

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

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

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

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

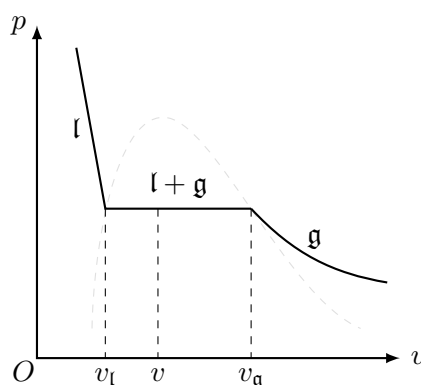


图 5 杠杆原理

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).

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 η 。

无序相序参量 $\eta = 0$ ；有序相 $\eta \neq 0$ ，对应对称破缺； η 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 μ_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

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

由于系统对 $\pm\eta$ 是对称的，展开中不含 η 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， $T > T_C$ ； η_{\pm} 对应有序态， $T < T_C$ 。当 $T \rightarrow T_C$ 时，序参量 η 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

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_0 - \frac{a_0}{2T_C} \eta^2 = \begin{cases} S_0, & T \geq T_C \\ S_0 + \frac{a_0^2}{2b_0 T_C} \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right), & T < T_C \end{cases} \quad \square$$

比热却不连续了,

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \begin{cases} C_0, & T \geq T_C \\ C_0 + \frac{a_0^2}{2b_0 T_C^2} T, & T < T_C \end{cases} \quad \square$$

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

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

平衡时

$$\frac{\partial G}{\partial m} = a m + b m^3 - B = 0,$$

$T = T_C$ 时, $a = 0$, $B = b m^3$ 故 $\delta = 3$.

磁化率

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

$\gamma' = \gamma = 1$.

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.

Part II

统计物理

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。

4 近独立粒子系统的统计分布

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、多个随机变量的联合概率分布、统计平均值和涨落等。

定义 4.0.1: 二项分布

N 次独立重复实验中事件发生 n 次概率

$$P_N(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}.$$

其中 p 为事件发生的概率， $q = 1 - p$ 。

定义 4.0.2: Poisson 分布

当二项分布的 $N \gg 1, p \ll 1$ 时，可近似为 Poisson 分布

$$P(n) = e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!}.$$

Poisson 分布的期望和标准差均为 \bar{n} 。

定义 4.0.3: Gauss 分布

当二项分布的 $N \gg 1, p \doteq q$ 时，可约化为 Gauss 分布

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(n-\bar{n})^2/2\sigma^2}.$$

对应 Gauss 积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

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 ε_n ，简并度 ω_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

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

远小于热运动能量 ($k_B T$)，因此能量准连续。

粒子按量子态的一个分配方式，称为系统的一个微观状态；粒子按能级的一个分布称为系统的一个宏观状态。分布与自旋有关，分布与微观状态不同，一组分布对应大量不同微观状态。记 $\{a_i\}$ 表示 a_i 个粒子处于能级 ε_i 。

定义 4.1.1: Boltzmann 系统

定域系统如：固体晶格。粒子可以分辨，量子态容纳粒子数不受限制。

N 粒子全排除去各能级内全排； a_i 可占据 ω_i 中任一态

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

定义 4.1.2: Bose 系统

Bose 子：自旋量子数整数。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

Fermi 子: 自旋量子数半整数. 不可分辨, 量子态容纳最多一个粒子.
(Pauli 不相容原理)

从 ω_i 中挑出 a_i 个粒子位

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

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

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

可约化 Bose 分布

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

再结合定解条件

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

利用 Lagrange 待定乘子法

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_i} \ln \Omega_B\{a_i\} + \alpha \cdot \frac{\partial}{\partial a_i} \left(N - \sum a_i \right) + \beta \cdot \frac{\partial}{\partial a_i} \left(E - \sum a_i \varepsilon_i \right) &= 0 \\ \ln \left(1 + \frac{\omega_i}{a_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i &= 0. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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, $N!$ 仅是系数差别, 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

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

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

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 ε_i 是 y 的函数.

半经典分布中，分子数

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

用配分函数 Z 表示 α

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

内能

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

即

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

准静态过程中，

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

功

$$\delta W = \sum_i Y_k dy_k$$

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

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

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'

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

对应的，粒子可分辨的 Boltzmann 分布 $S' = 0$.

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 $\mu = -k_B T \ln Z$.

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: μ 空间

μ 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 γ 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 μ 空间对应 h^γ 相体积。

每个状态上的粒子数

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

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

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

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 ε 曲面所围相体积。这样

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

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 ω_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

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

5 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平动和内部运动, 两种运动独立

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_t + \varepsilon_i, \quad \omega_{\text{tot}} = \omega_t \omega_i.$$

质心平动

ε_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

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

说明稀薄、高温、质量大的情况下和非简并条件符合得很好.

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

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

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，取约化质量 μ ，有

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

能量间距

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

远大于室温下 $k_B T \sim 0.025 \text{ eV}$. 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

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

因此比热

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

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 $\beta \rightarrow 0$

$$E_v \doteq N h \nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta h \nu} \right) \doteq N k_B T.$$

这里比较有三个自由度 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

以异核双原子分子为例，^I

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

转动特征温度

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

配分函数

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

并没有显式表达式。

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 $\theta_r/T \ll 1$

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

^I同核需考虑全同性原理。比如正氢：两个氢核自旋平行， ℓ 为奇数；仲氢：两个氢核自旋反平行， ℓ 为偶数。

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

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

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

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

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, θ, ϕ) , 并对 θ, ϕ 直接积分, 便得到速率的分布:

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

最概然速率 v_m

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

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

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

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

$$C_V \doteq 3N k_B;$$

低温极限

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

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 χ 为磁化率.

材料中磁感应强度

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

其中 μ_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^{II}

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

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

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

^{II}表达式证明可见本人量子力学笔记.

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

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

故 $B_j(a) \doteq \frac{a}{3}(j+1)$ 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 $a \gg 1$, $B_j(a) \doteq 1$

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

能量和比热

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

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, Pурсell 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

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

熵

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

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

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

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^{III}

只有满足以上条件, 划分才有意义.

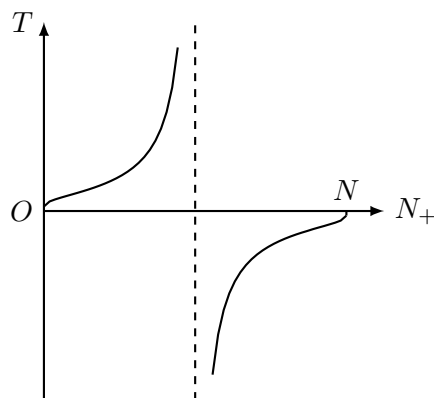


图 6 $T - N_+$ 图像

^{III}对于 LiF 晶体, 前者为 10^{-5} s, 后者为 5 min.

6 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

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

则

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

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

物态方程

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

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

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

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

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

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 α

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

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

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

比热

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

物态方程

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

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

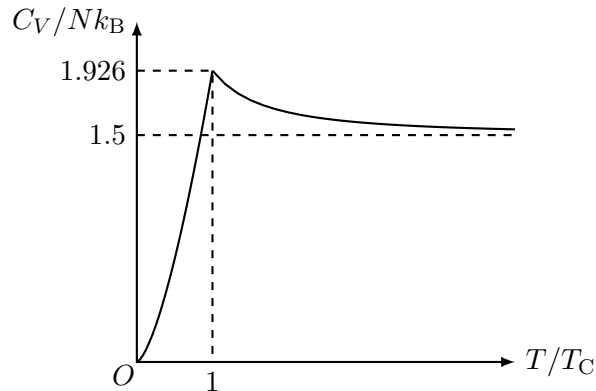


图 7 热容 C_V 随温度的变化

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 ~ 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 λ , 故称 λ 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^{IV}. 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 α

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

^{IV} 广义上来说, 赋予光子以质量是可以发生 BEC 的.

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

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

高频低温极限，变成 Wein 定律

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

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

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

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

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

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

$$G = F + pV = 0, \quad \Rightarrow \quad \mu = 0.$$

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 ν , 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

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

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 $y \ll 1$

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

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

低温极限 $y \gg 1$, 可认为

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{5y^3}.$$

$$C_V = 3Nk_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \propto T^3. \quad (6.29)$$

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, ε 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 ε_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 ε_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 ε_F 附近的粒子可能是跳到高能级态上:

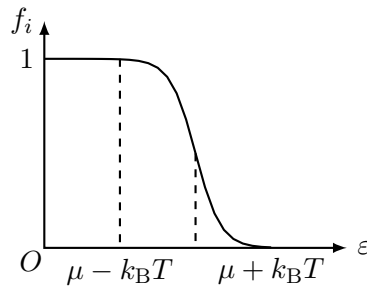


图 8 强简并 Fermi 气粒子分布

定性估计比热 C_V : 相对 $T = 0$ 时, 能量增量

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

比热

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

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 $-\beta\mu \rightarrow -\infty$

$$\begin{aligned} Q_\ell &\doteq - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{v^{(n)}(\mu)}{n! \beta^n} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta^n e^\eta}{(e^\eta + 1)^2} d\eta \\ &= - \left[v(\mu) + \frac{v''(\mu) \pi^2}{2\beta^2} \frac{1}{3} + \cdots \right]. \end{aligned}$$

故

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

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

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 μ

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

不同于 Bose 气体, μ 可正可负.

宏观量用可观测量表示

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

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

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

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

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

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

7 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，粒子状态由广义坐标 q 与广义动量 p 描述，张成 μ 空间。而系统的微观状态由 Γ 空间描述

定义 7.1.1: Γ 空间

Γ 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 Γ 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, μ, 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 $\Omega_r(E_r)$

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

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， β 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 Γ_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

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

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 Γ 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

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

故

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

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

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

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

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

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

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

取对数^V

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

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

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

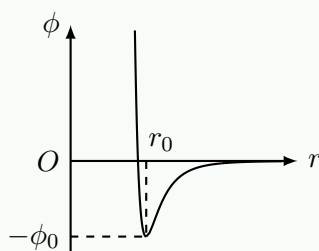


图 9 $\phi - r$ 图像

故

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

^V过程中一系列近似相当于

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

即结果并不会不严格.

又 $b = 4v_0 \ll v$

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

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

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

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

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

磁矩

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

不加外场时 $H = 0$, 有

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

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. 系统处于处粒子数为 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

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

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 Γ 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， Ξ 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 Ω_s 为 E_s 的简并度.

对于近独立粒子系统, 单粒子能级 ε_i , 简并度 ω_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 Ω_{a_i} 为 a_i 个粒子在 ε_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

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

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

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

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

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

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

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

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

8 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 Γ , 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 θ_{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 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:

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

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 θ, ϕ) 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 λ_1, λ_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

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

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 μ 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

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

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

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

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

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \cdot f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{v}_1 \sigma^2 d\Omega \cdot g dt \cos \theta = f f_1 \Lambda dt d\Omega d\mathbf{r} d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1.$$

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

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \iint (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1. \quad \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]. \quad (8.8)$$

得到 Boltzmann 输运方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}) f = \iint (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1. \quad (8.9)$$

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^{VI}, 如何截断该方程见 Huang §3.5.

^{VI}BBGKY: Hierarchy, Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon.

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。

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

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

碰撞项贡献

$$\int (1 + \ln f) (f'f'_1 - ff_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

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

$$= \frac{1}{2} \int (2 + \ln ff_1) (f'f'_1 - ff_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

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

$$= \frac{1}{2} \int (2 + \ln f'f'_1) (ff_1 - f'f'_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

二者相加除 2，得到

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int (\ln f'f'_1 - \ln ff_1) (f'f'_1 - ff_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v} \leq 0. \quad (8.12)$$

当且仅当 $ff_1 = f'f'_1$ 时取等号。

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^{VII};
 - 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 $\Delta H/\Delta t$.

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.^{VIII}
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.

^{VII}可通过 Boltzmann 关系推广 S 定义.

^{VIII}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.