

统计力学
Statistical Mechanics

Dait

目 录

第一部分 热力学	1
第一章 热力学基本定律	2
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
第二章 均匀物质的热力学性质	6
2.1 Maxwell 关系	6
第三章 复相系统的热力学性质	8
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
第二部分 统计物理	14
第四章 近独立粒子系统的统计分布	15
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
第五章 Boltzmann 分布	23
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
第六章 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	33
6.3 光子气体	36

6.4	声子气体	37
6.5	Fermi 气体	39
第七章	系综	42
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
第八章	非平衡态统计理论初步	52
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 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 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 $F(T, V), H(S, p), G(T, p)$

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

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

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

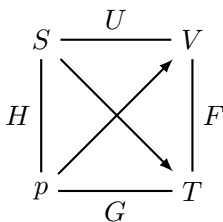


图 2.1: Good physicists Have Studied Under Very Fine Teachers.

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 λ 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 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

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

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： 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

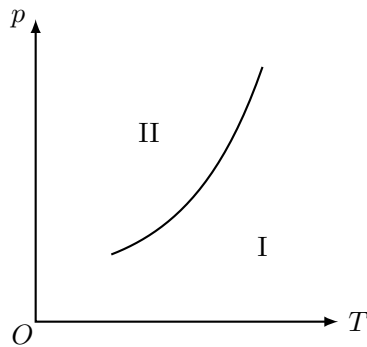


图 3.1: I 为高温相，II 为低温相

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

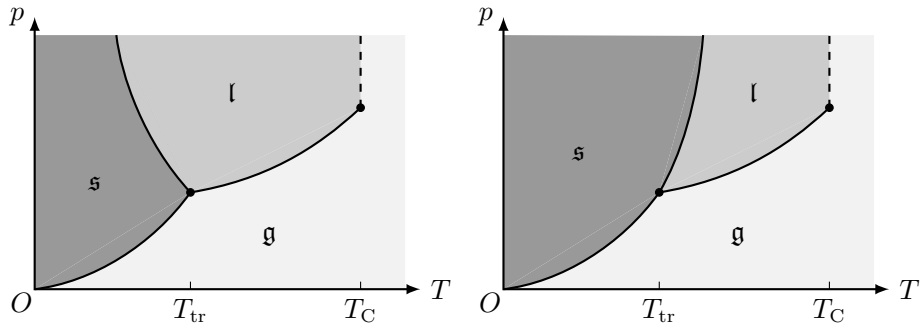
$$\ell := T(s_I - s_{II}).$$

得到

定理 3.2.1: Clapeyron 方程

凝固点 (或沸点) 随压强的变化:

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

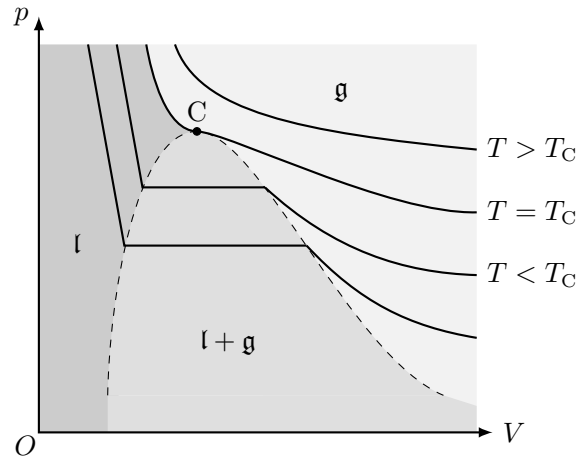
图 3.2: 水 (左) 和一般纯净物 (右) 的 $p - T$ 相图

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

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

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

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

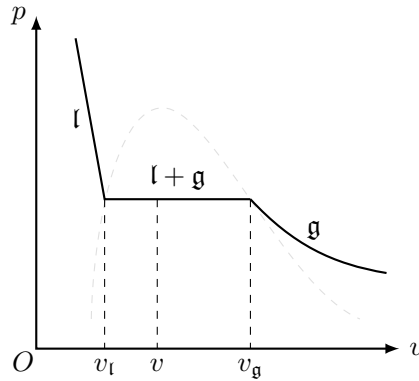


图 3.4: 杠杆原理

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 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

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

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

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

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 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 \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 ε_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 ω_i 中任一态

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

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 ω_i 中挑出 a_i 个粒子位

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

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 ε_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 α

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

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: 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

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

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 ε 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 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

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

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 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

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

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^I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

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

^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.

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, θ, ϕ) , 并对 θ, ϕ 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 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

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

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

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

^{II}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^{III}
只有满足以上条件, 划分才有意义.

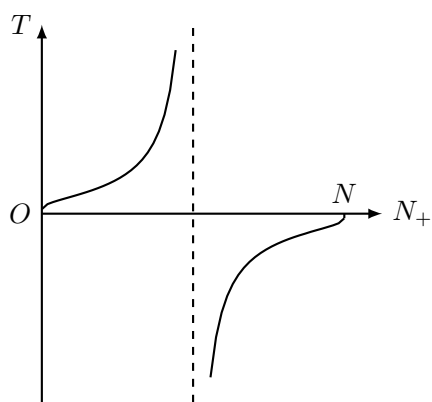


图 5.1: $T - N_+$ 图像

^{III}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 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

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

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

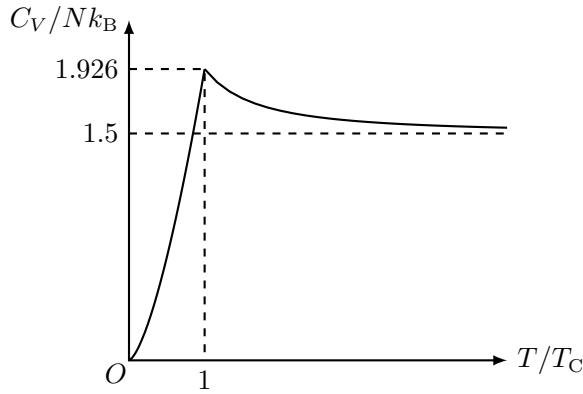


图 6.1: 热容 C_V 随温度的变化

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 ~ 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¹. 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

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

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

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

¹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 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

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

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, 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:

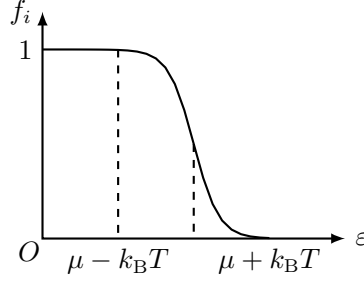


图 6.2: 强简并 Fermi 气粒子分布

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 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 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 $\Omega_r(E_r)$

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

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, 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

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

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 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

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

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¹

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

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

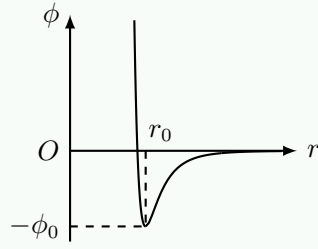
1930 年 London 证明瞬时电偶极矩之间力

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

¹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 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

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

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

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 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 \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 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

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

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 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

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

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¹, 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.

¹BBGKY: 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^{II};
 - 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 $\Delta H/\Delta t$.

^{II}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。^{III}

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.

^{III}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。