



PEKING UNIVERSITY

平衡态统计物理

期末复习笔记

Author

Deming Chen

June 26, 2021

Contents

1	粒子运动状态的描述	1
1.1	粒子运动状态的经典描述	1
1.2	粒子运动状态的量子描述	1
1.2.1	三维自由粒子	1
1.2.2	二维自由粒子	2
1.2.3	一维自由粒子	2
1.2.4	极端相对论性三维粒子	3
1.2.5	线性谐振子	3
1.2.6	转子	3
2	统计系综	4
2.1	微正则系综	4
2.1.1	微正则分布	4
2.1.2	微正则系综的热力学公式	4
2.2	正则系综	5
2.2.1	正则分布	5
2.2.2	正则系综的热力学公式	6
2.2.3	用正则系综计算经典单原子理想气体	7
2.2.4	用正则系综计算极端相对论情形下单原子理想气体	8
2.3	巨正则系综	8
2.3.1	巨正则分布	8
2.3.2	巨正则系综的热力学公式	9
2.3.3	用巨正则系综计算经典单原子理想气体	11
3	近独立粒子的平均分布	12
3.1	非简并情形	12
3.2	简并情形	13
3.3	玻色分布和费米分布的涨落	14

3.4	近独立粒子系的热力学公式	14
3.4.1	压强	14
3.4.2	普适压强-内能 ($p - E$) 关系式	16
3.4.3	内能和熵	16
4	弱简并量子气体	17
4.1	弱简并理想玻色气体	17
4.2	弱简并理想费米气体	18
5	理想玻色气体的玻色-爱因斯坦凝聚	20
5.1	问题的引入	20
5.2	强简并玻色气体的热力学公式	21
6	热辐射和光子气体	23
7	强简并理想费米气体	24
7.1	温度 $T = 0$ 的情形	24
7.2	有限温度 $T > 0$ 情形	25
8	固体的热容	27
8.1	爱因斯坦的固体热容理论	27
8.2	德拜 (Debye) 的固体热容理论	28
8.3	附注: 子系配分函数	30
9	多原子气体和经典非理想气体	32
9.1	双原子气体	32
9.2	经典非理想气体	32
9.2.1	梅耶 (Mayer) 函数与第二位力系数	32
9.2.2	Lennard-Jones 势与 van der Waals 气体	34
9.2.3	球势阱 (Spherical Potential Well)	34
10	二能级系统与伊辛模型	36
10.1	二能级系统	36
10.2	伊辛模型	36
10.2.1	伊辛模型	36
10.2.2	平均场近似	37
10.2.3	无外场 $\mathcal{B} = 0$ 情形	38
10.2.4	有外场 $\mathcal{B} \neq 0$ 情形	38
11	涨落理论	39

Chapter 1

粒子运动状态的描述

1.1 粒子运动状态的经典描述

单个自由粒子的能量即是动能：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m}. \quad (1.1)$$

线性谐振子圆频率 $\omega = \sqrt{k/m}$, 能量是动能加势能:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (1.2)$$

三维转子势能 $V = 0$, 动能即拉格朗日量

$$L = \varepsilon = \frac{1}{2}(r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2), \quad (1.3)$$

关于 θ 和 ϕ 的共轭动量

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta}, p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}, \quad (1.4)$$

故转子动能

$$\varepsilon = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2), \quad (1.5)$$

其中 $I = mr^2$ 是粒子的转动惯量.

1.2 粒子运动状态的量子描述

1.2.1 三维自由粒子

在一个边长为 L 的容器中, 在 x 方向允许的德布罗意波波矢

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad (1.6)$$

在 x 方向上粒子的动量：

$$p_x = \hbar k_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x = \frac{h}{L} n_x. \quad (1.7)$$

类似的, 在 y,z 方向上粒子动量为

$$p_y = \hbar k_y = \frac{h}{L} n_y, \quad p_z = \hbar k_z = \frac{h}{L} n_z. \quad (1.8)$$

粒子的能量

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (1.9)$$

从 (式1.7) 中可以得出, $dp_x = \frac{h}{L} dn_x$, x 方向动量处于 $p_x \sim p_x + dp_x$ 中的粒子微观状态数为

$$D(p_x) dp_x = dn_x = \frac{L}{h} dp_x. \quad (1.10)$$

在体积 V 中, 动量位于 $\mathbf{p} \sim \mathbf{p} + d\mathbf{p}$ 间粒子微观状态数为

$$dn_x dn_y dn_z = \frac{L^3}{h^3} dp_x dp_y dp_z \quad (1.11)$$

如果我们只考虑动量的大小, 可以采用球坐标, 这样动量位于 $p \sim p + dp$ 中的粒子微观状态数为

$$D(p) dp = \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi p^2 dp. \quad (1.12)$$

注意到粒子能量与动量之间的关系 $p = \sqrt{2m\varepsilon}$, 所以能量位于 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 中的粒子微观状态数为

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi 2m\varepsilon d\sqrt{2m\varepsilon} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (1.13)$$

1.2.2 二维自由粒子

设二维平面面积为 A, 动量位于 $p \sim p + dp$ 中的粒子微观状态数为

$$D(p) dp = \frac{A}{h^2} \cdot 2\pi p dp. \quad (1.14)$$

注意到粒子能量与动量之间的关系 $p = \sqrt{2m\varepsilon}$, 所以能量位于 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 中的粒子微观状态数为

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{A}{h^2} \cdot 2\pi \sqrt{2m\varepsilon} d\sqrt{2m\varepsilon} = \frac{2\pi Am}{h^2} d\varepsilon. \quad (1.15)$$

在二维情形下, $D(\varepsilon)$ 是一个常数, 与 ε 的大小无关.

1.2.3 一维自由粒子

直接从式 (1.7) 出发, 利用粒子能量与动量之间的关系 $p = \sqrt{2m\varepsilon}$, 得到能量位于 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 中的粒子微观状态数为

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon. \quad (1.16)$$

1.2.4 极端相对论性三维粒子

在极端相对论条件下, 粒子的动量和能量满足关系 $p = \varepsilon/c$, 代入式 (1.12), 得到能量位于 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 中的粒子微观状态数为

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V \varepsilon^2}{h^3 c^3} d\varepsilon. \quad (1.17)$$

1.2.5 线性谐振子

圆频率为 ω 的线性谐振子, 能量可能的取值为

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.18)$$

线性谐振子的自由度为 1, 能级是等间距的, 相邻两能级的能量差为 $\hbar\omega$.

1.2.6 转子

设转子的角动量为 L , 其转动动能为

$$\varepsilon = \frac{L^2}{2I}, \quad (1.19)$$

其中 I 是转子的转动惯量. 在量子理论中, L^2 只能取分立值:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (1.20)$$

故在量子理论中, 转子的能量也是分立的:

$$\varepsilon_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (1.21)$$

能级 ε_l 是简并的, 其简并度为 $2l+1$, 这是因为对于给定的 l , 角动量在其本征方向 (不妨设为 z 轴) 的投影 L_z 只能取分立的值:

$$L_z = m\hbar, \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (1.22)$$

共 $2l+1$ 个可能值.

Chapter 2

统计系综

2.1 微正则系综

2.1.1 微正则分布

由等概率原理：处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的。设孤立系统具有粒子数 N ，体积为 V ，系统能量为 E 。系统能量处于某个小的能量区间 $E + \Delta E$ 中，则对于可能的微观状态 (q, p) ，其出现的概率

$$\rho = \begin{cases} \text{常数} & E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E \\ 0 & H(q, p) < E \text{ 或 } H(q, p) > E + \Delta E \end{cases} \quad (2.1)$$

另外，按照朗道《统计物理学 I》中的描述， $\rho = \text{常数} \cdot \delta(E - E_0)$ 。

2.1.2 微正则系综的热力学公式

一个处于平衡态的孤立系统，粒子数为 N ，系统能量为 E ，体积为 V ，其微观状态数是 $\Omega(N, E, V)$ 。把这个系统拆成两个子系统 1 和 2，他们的微观状态数分别为 $\Omega_1(N_1, E_1, V_1)$ 和 $\Omega_2(N_2, E_2, V_2)$ 。那么系统的微观状态数可以表示为

$$\Omega_0(N_1, E_1, V_1, N_2, E_2, V_2) = \Omega_1(N_1, E_1, V_1) \cdot \Omega_2(N_2, E_2, V_2) \quad (2.2)$$

我们先假设这两个子系统保持各自的体积和粒子数恒定，但可以通过热接触来交换能量。设粒子总能量是 $E_0 = E_1 + E_2$ 。则

$$\Omega_0(E_0) = \Omega_0(E_1, E_2) = \Omega_0(E_1, E_0 - E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1) \quad (2.3)$$

根据等概率原理, 当 Ω_0 最大时, 系统出现相应宏观状态的概率最大. 设 $E_1 = \overline{E_1}$ 时, Ω_0 取得最大值 (当然也是极大值). 对于宏观系统, Ω_0 在极大值附近非常陡, 以至于我们可以认为 $\overline{E_1}, \overline{E_2} = E_0 - \overline{E_1}$ 即是子系统 1 和 2 的平均能量, 即内能.

下面推求 $\overline{E_1}, \overline{E_2}$. Ω_0 的极大值满足条件:

$$\frac{\partial \Omega_0}{\partial E_1} = 0 \quad (2.4)$$

代入式 (2.3), 得到:

$$\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E_2) + \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \Omega_1(E_1) = 0 \quad (2.5)$$

注意到 $\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$, 故

$$\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E_2) = \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \Omega_1(E_1) \quad (2.6)$$

即

$$\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \quad (2.7)$$

上式即处于平衡态的孤立系统的两个子系统之间的关系. 在热力学中, 我们已经知道, 处于平衡态的孤立系统的两个子系统之间满足关系:

$$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T} \quad (2.8)$$

比较可知, $S \propto \ln \Omega$, 即

$$S = k \ln \Omega \quad (2.9)$$

亦即

$$\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = \beta \quad (2.10)$$

其中 $\beta = \frac{1}{kT}$.

2.2 正则系综

2.2.1 正则分布

考虑系统和一个温度为 T 的大热源接触, 大热源足够大, 以至于在和系统交换能量时温度变化可以忽略不计. 设系统能量为 E , 大热源的能量为 E_r , 复合系统的总能量是 $E_0 = E + E_r$.

给定系统的一个微观状态 s , 其对应能量是 E_s , 此时热源的能量是 $E_r = E_0 - E_s$, 热源可以有 Ω_r 个微观状态与之对应. 系统和热源组成的大系统可以看成是一个孤立系

统, 根据等概率原理, 系统微观状态 s 出现的概率 $\rho_s \propto \Omega_r$. 复合系统处于平衡状态时, 必然对应 Ω_r 的极大值. 由于大热源很大 Ω_r 极大, 所以我们可以考察 $\ln \Omega_r$, 并且认为 $E_s/E_0 \ll 1$. 将 $\ln \Omega_r$ 做幂级数展开, 保留线性项:

$$\begin{aligned}\ln \Omega_r(E_0 - E_s) &= \ln \Omega_r(E_0) - \left. \frac{\partial \ln \Omega_r(E)}{\partial E} \right|_{E_s} E_s \\ &= \ln \Omega_r(E_0) - \beta E_s.\end{aligned}\quad (2.11)$$

考虑到给定复合系统后, $\ln \Omega_r(E_0)$ 是一个常数, 故

$$\rho_s \propto \Omega_r \propto e^{-\beta E_s} \quad (2.12)$$

定义配分函数 $Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$, 则

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}. \quad (2.13)$$

2.2.2 正则系综的热力学公式

在正则系综中, 系统的内能是各个状态能量 E 的加权平均值, 即

$$\begin{aligned}U = \overline{E} &= \frac{1}{Z} \sum_s E e^{-\beta E_s} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.\end{aligned}\quad (2.14)$$

设系统的广义力是 Y , 广义位移是 y . 系统的广义力可以表示为

$$\begin{aligned}Y = \overline{\frac{\partial E}{\partial y}} &= \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_s \left(-\frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta E_s} \\ &= -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial y} \sum_s e^{-\beta E_s} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z.\end{aligned}\quad (2.15)$$

下面求系统的熵. 在正则系综中, 配分函数看做温度 T (或 β) 与广义位移 y 的函数. $\ln Z$ 的全微分表达式为

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy = -U d\beta - \beta Y dy \quad (2.16)$$

变换得到:

$$d(\ln Z + U\beta) = \beta(dU - Y dy) \quad (2.17)$$

在热力学中, 我们知道

$$dS = \frac{1}{T}(dU - Y dy) \quad (2.18)$$

对比两式, 得到正则系综中熵 S 的表达式:

$$S = k(\ln Z + U\beta) = k(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) \quad (2.19)$$

由熵的表达式 (2.19) 还可知: $TS = Tk \ln Z + U$, 系统的亥姆霍兹自由能定义为 $F = U - TS$, 故在正则系综中,

$$F = -kT \ln Z \quad (2.20)$$

正则分布中系统和大热源接触交换能量, 内能 U 是系统的平均能量. 正则系综还可以计算系统的能量涨落, 用能量的方差来表示:

$$\begin{aligned} \overline{(E - \bar{E})^2} &= \bar{E}^2 - \bar{E}^2 \\ &= \frac{1}{Z} \sum E^2 e^{-\beta E} - \bar{E}^2 \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \bar{E}^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

注意到 $\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -ZU$, 所以

$$\begin{aligned} \overline{(E - \bar{E})^2} &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (ZU) - \bar{E}^2 \\ &= -\frac{1}{Z} (U \frac{\partial Z}{\partial \beta} + Z \frac{\partial U}{\partial \beta}) - \bar{E}^2 \\ &= -\frac{\partial U}{\partial \beta} \\ &= T^2 k C_V \end{aligned} \quad (2.22)$$

2.2.3 用正则系综计算经典单原子理想气体

理想气体的哈密顿量 $H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$, 正则配分函数

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} dp dq \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2} dp \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^{3N} \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta h^2}} \right)^{3N} \end{aligned} \quad (2.23)$$

定义系统分子的热波长 $\lambda_T = \sqrt{\frac{\beta h^2}{2m\pi}} = \sqrt{\frac{h^2}{2m\pi kT}}$, 所以配分函数可以写成

$$Z = \frac{V^N}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}}. \quad (2.24)$$

理想气体的内能:

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{3N}{2} \ln \frac{1}{\beta} \right) = \frac{3N}{2} kT. \quad (2.25)$$

理想气体的压强:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = kT \frac{N}{V}, \quad (2.26)$$

从上式可以看出, 比例系数 k 就等于玻尔兹曼常数 k_B .

在 N 很大时, $\ln N! \approx N \ln N - N$, 计算理想气体的熵:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln Z + \frac{U}{T} \\ &= k_B (N \ln V - N \ln N + N - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln \frac{2m\pi}{\beta}) + \frac{3Nk_B}{2} \\ &= Nk_B (\ln n - 3 \ln h + \frac{3}{2} \ln \frac{2m\pi}{\beta} + \frac{5}{2}) \\ &= Nk_B \ln \left[\frac{n}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \right] + \frac{5N}{2} k_B \end{aligned} \quad (2.27)$$

单原子理想气体的化学势 (这里定义的化学势表示单个粒子的平均吉布斯自由能, 如果定义为单位物质的量的平均吉布斯自由能, 只需乘上阿伏伽德罗常数 N_A 即可):

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right) \bigg|_V \\ &= -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \\ &= k_B T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2 \beta}{2m\pi} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (2.28)$$

2.2.4 用正则系综计算极端相对论情形下单原子理想气体

2.3 巨正则系综

2.3.1 巨正则分布

考虑系统和一个温度为 T , 化学势为 μ 的大热源和粒子源接触, 源足够大, 以至于在和系统交换能量与粒子时温度及粒子数变化可以忽略不计. 设系统能量为 E , 源的能量

为 E_r , 复合系统的总能量是 $E_0 = E + E_r$; 系统的粒子数为 N , 源的粒子数为 N_r , 复合系统的总粒子数为 $N_0 = N + N_r$.

给定系统的粒子数 N 与微观状态 s , 其对应能量是 E_s , 此时源的能量是 $E_r = E_0 - E_s$, 粒子数为 $N_r = N_0 - N$. 源可以有 Ω_r 个微观状态与之对应. 系统和源组成的大系统可以看成是一个孤立系统, 根据等概率原理, 系统微观状态 s 出现的概率 $\rho_s \propto \Omega_r$. 复合系统处于平衡状态时, 必然对应 Ω_r 的极大值. 由于源很大, Ω_r 也非常大, 所以我们可以考察 $\ln \Omega_r$, 并且认为 $E_s/E_0 \ll 1, N/N_0 \ll 1$. 将 $\ln \Omega_r$ 做幂级数展开, 保留线性项:

$$\begin{aligned}\ln \Omega_r(E_0 - E_s, N_0 - N) &= \ln \Omega_r(E_0, N_0) - \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E} E_s - \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N} N \\ &= \ln \Omega_r(E_0, N_0) - \beta E_s - \alpha N.\end{aligned}\quad (2.29)$$

其中 $\alpha = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T}$.

考虑到给定复合系统后, $\ln \Omega_r(E_0, N_0)$ 是一个常数, 故

$$\rho_s \propto \Omega_r \propto e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad (2.30)$$

定义配分函数 $\Xi = \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}$, 则

$$\rho_s = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}. \quad (2.31)$$

2.3.2 巨正则系综的热力学公式

系统的粒子数应视为不同微观状态粒子数的系综平均值:

$$\bar{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,s} N e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi. \quad (2.32)$$

系统的内能 U 应视为不同微观状态能量的系综平均值:

$$U = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,s} E_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi. \quad (2.33)$$

系统受到的广义力是 Y , 广义位移是 y , 那么:

$$\begin{aligned}Y &= \frac{\partial E}{\partial y} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,s} \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\alpha N - \beta E_s} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N,s} \left(-\frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial}{\partial y} e^{-\alpha N - \beta E_s} \\ &= -\frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial}{\partial y} \sum_{N,s} e^{-\alpha N - \beta E_s} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi.\end{aligned}\quad (2.34)$$

下面求系统的熵. 在巨正则系综中, 配分函数看做温度 T (或 β), 化学势 μ (或 α) 与广义位移 y 的函数. $\ln Z$ 的全微分表达式为

$$d \ln \Xi = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha = -U d\beta - \beta Y dy - N d\alpha. \quad (2.35)$$

变换得到:

$$d(\ln \Xi + U\beta + N\alpha) = \beta(dU - Y dy - \mu dN) \quad (2.36)$$

在热力学中, 我们知道

$$dS = \frac{1}{T}(dU - Y dy - \mu dN) \quad (2.37)$$

对比两式, 得到正则系综中熵 S 的表达式:

$$S = k_B(\ln \Xi + U\beta + N\alpha) = k_B(\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi). \quad (2.38)$$

在巨正则系综里, 系统和大源接触交换能量和粒子, 内能 U 是系统的平均能量, 粒子数 \bar{N} 其实也是平均粒子数. 巨正则系综还可以计算系统的粒子数涨落, 用粒子数的方差来表示:

$$\begin{aligned} \overline{(N - \bar{N})^2} &= \bar{N}^2 - \bar{N}^2 \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum N^2 e^{-\alpha N - \beta E} - \bar{N}^2 \\ &= \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \alpha^2} - \bar{N}^2 \\ &= \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \alpha} (-\Xi \bar{N}) - \bar{N}^2 \\ &= -\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} - \frac{\bar{N}}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \alpha} - \bar{N}^2 \\ &= -\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} \end{aligned} \quad (2.39)$$

由巨热力势全微分 $dJ = -S dT - p dV - N d\mu$ 得:

$$d\mu = -s dT + v dp - \frac{1}{N} d(J + pV) \quad (2.40)$$

其中 $s = S/N, v = V/N$ 分别表示单位粒子的熵与所占体积, 故

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T / \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \quad (2.41)$$

注意到 $v = V/\bar{N}$, 在 V 保持不变, \bar{N} 变化时, 上式可以改写为

$$v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = -\frac{\bar{N}^2}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}} \right)_{T,V} \quad (2.42)$$

即 $\frac{1}{\bar{N}^2} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -\frac{\bar{N}}{V^2} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V} \kappa_T$, 其中 κ_T 表示系统的等温压缩系数. 代入式 (2.39), 得到系统的粒子数相对涨落:

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T. \quad (2.43)$$

2.3.3 用巨正则系综计算经典单原子理想气体

Chapter 3

近独立粒子的平均分布

近独立粒子系中, 系统总能量可以表示成各个粒子能量之和. 粒子可分为费米子 (Fermion) 和玻色子 (Boson), 近独立粒子系可分为费米系统和玻色系统.¹

设系统的能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. 每个能级 ε_l 上有 ω_l 个简并度, 共分布有 a_l 个粒子. 对于每个 l , a_l 都可以独立地取各种可能值. 下面先讨论非简并情形 ($\omega_l = 1$), 再讨论非简并情形 (ω_l 可取任意值).

3.1 非简并情形

系统总粒子数和总能量分别为 $N = \sum_l a_l, E = \sum_l a_l \varepsilon_l$. 设各个能级上粒子分布为 $\{a_1, a_2, a_3 \dots\}$ (简记为 $\{a_l\}$). 系统的巨正则配分函数:

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{\{a_l\}} e^{-\alpha \sum_l a_l - \beta \sum_l a_l \varepsilon_l} \\ &= \sum_{\{a_l\}} \prod_l e^{-\alpha a_l - \beta a_l \varepsilon_l} \\ &= \sum_{\{a_l\}} \prod_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} \\ &= \prod_l \sum_{a_l} l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l}\end{aligned}\tag{3.1}$$

¹在本章中, 凡出现 \pm 或 \mp , 费米-狄拉克分布采用上面的符号, 玻色-爱因斯坦分布采用下面的符号

定义第 l 个能级的巨正则配分函数 $\Xi_l = \sum_{a_l} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l}$, 则 $\Xi = \prod_l \Xi_l$. 第 l 个能级平均粒子数

$$\begin{aligned}\bar{a}_l &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N,s} a_l e^{-\alpha N + \beta \varepsilon_s E_s} \\ &= \frac{1}{\Xi} \left[\sum_{a_l} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l} \right] \prod_{m \neq l} \left[\sum_{a_m} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_m)a_m} \right] \\ &= \frac{1}{\Xi_l} \sum_{a_l} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l} \\ &= \frac{1}{\Xi_l} \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \Xi_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l\end{aligned}\quad (3.2)$$

从上面推导可以看到, 近独立粒子系各个能级是独立的.

对于费米系统, a_l 只能取 0,1 两个值, 故

$$\Xi_l = 1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}, \quad (3.3)$$

费米系统的平均粒子数

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln(1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}) = \frac{1}{1 + e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}}. \quad (3.4)$$

对于玻色系统, a_l 可以取遍所有自然数, 故

$$\Xi_l = \sum_{k=0}^{+\infty} e^{-k(\alpha+\beta\varepsilon_l)} = \frac{1}{1 - e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}} = \frac{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}, \quad (3.5)$$

玻色系统的平均粒子数

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln\left(\frac{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}}{1 - e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}}\right) = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}. \quad (3.6)$$

3.2 简并情形

简并设第 l 个能级的简并度为 ω_l , 可以证明, 费米系统和玻色系统的配分函数为

$$\Xi_l^{FD} = \omega_l (1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}), \quad \Xi_l^{BS} = \frac{\omega_l e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1} \quad (3.7)$$

据此, 费米系统和玻色系统的平均粒子数分别为:

$$\bar{a}_{l,Fermi} = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + 1}, \quad \bar{a}_{l,Bose} = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}. \quad (3.8)$$

退化到经典情形 ($\mu \ll \varepsilon_l$, 即 $e^{\beta(\varepsilon_l - \mu)} \ll 1$), 此时费米-狄拉克分布和玻色-爱因斯坦分布都退回到经典的麦克斯韦-玻尔兹曼分布. 它的配分函数

$$\Xi_{MB} = \prod_l \exp[\omega_l e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}]. \quad (3.9)$$

能级 ε_l 上的平均粒子数为

$$\bar{a}_l = \omega_l e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}. \quad (3.10)$$

3.3 玻色分布和费米分布的涨落

根据公式 (2.39), 近独立粒子系粒子数涨落 (方差) 为

$$\begin{aligned}\overline{(a_l - \bar{a}_l)^2} &= -\frac{\partial \bar{a}_l}{\partial \alpha} \\ &= \frac{\omega_l e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1)^2} \\ &= \bar{a}_l \mp \frac{\bar{a}_l^2}{\omega_l} = \bar{a}_l \left(1 \mp \frac{\bar{a}_l}{\omega_l}\right)\end{aligned}\quad (3.11)$$

此外, 我们还可以计算不同能级间的涨落关联. 考虑两个能级 ε_l 和 ε_k ,

$$\begin{aligned}\overline{a_l \cdot a_k} &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N,s} a_l a_k e^{-\alpha N + \beta \varepsilon E_s} \\ &= \frac{1}{\Xi} \left[\sum_{a_l} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} \right] \left[\sum_{a_k} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) a_k} \right] \prod_{m \neq l, m \neq k} \left[\sum_{a_m} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_m) a_m} \right] \\ &= \frac{1}{\Xi_l} \frac{1}{\Xi_k} \sum_{a_l} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} \sum_{a_k} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) a_k} \\ &= \bar{a}_l \cdot \bar{a}_k.\end{aligned}\quad (3.12)$$

这再次说明近独立粒子系中各个能级是统计独立的. 当然, 我们还可以得到

$$\overline{(a_l - \bar{a}_l) \cdot (a_k - \bar{a}_k)} = \overline{a_l \cdot a_k} - \bar{a}_l \cdot \bar{a}_k = 0, \quad (3.13)$$

说明不同能级上, 近独立粒子系的涨落是互不关联的.

3.4 近独立粒子系的热力学公式

在巨正则系综中, 巨热力势可以表示为 $J = -k_B T \ln \Xi$. 另一方面, 由热力学我们知道: $J = -pV$, 故近独立粒子系满足关系

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \Xi. \quad (3.14)$$

特别地, 对于费米系统与玻色系统, 有

$$\frac{pV}{k_B T} = \pm \sum_l \omega_l \ln(1 \pm e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l)}). \quad (3.15)$$

3.4.1 压强

如果系统 T, V, μ 相同, 根据数学公式

$$\ln \frac{1}{1-x} > x > \ln(1+x), \quad (3.16)$$

得到

$$\ln \Xi_{BE} > \ln \Xi_{MB} > \ln \Xi_{FD} \quad (3.17)$$

系统的压强表现出:

$$p_{BE} > p_{MB} > p_{FD}. \quad (3.18)$$

对上述关系可以这样理解: 在系统 T, V, μ 相同时, 玻色气体间有相互“吸引”的作用, 费米气体间有相互“排斥”的作用, 粒子数 $N_{BE} > N_{MB} > N_{FD}$ (这一点当然也可以通过简单的计算得出), 所以不同系统粒子撞击器壁的频率就不同, 以至于表现出来压强不同.

如果系统的 T, V, N 相同, 那么在麦克斯韦-玻尔兹曼系统中,

$$\bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi_{MB}}{\partial \alpha} = \sum_l \omega_l e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l)} = \ln \Xi_{MB}. \quad (3.19)$$

这当然也证实了经典理想气体的状态方程 $pV = Nk_B T$.

由数学公式

$$\ln(1+x) > \frac{x}{1+x}, \quad \ln(1-x) > \frac{x}{x-1} \quad (3.20)$$

得到

$$\begin{aligned} \sum_l \omega_l \ln(1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l)}) &> \sum_l \frac{\omega_l e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l)}}{1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l)}}, \\ -\sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l)}) &> \sum_l \frac{\omega_l e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l)}}{1 - e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l)}}, \end{aligned} \quad (3.21)$$

即

$$\ln \Xi_{FD} > \bar{N}_{FD}, \quad \ln \Xi_{BE} > \bar{N}_{BE}. \quad (3.22)$$

在 $\bar{N}_{FD} = \bar{N}_{MB} = \bar{N}_{BE} = \bar{N}$ 的条件下, 自然有

$$\ln \Xi_{FD} > \ln \Xi_{MB} > \ln \Xi_{BE} \quad (3.23)$$

所以系统压强满足关系:

$$p_{FD} > p_{MB} > p_{BE}. \quad (3.24)$$

对上述关系可以这样理解: 在系统 T, V, N 相同时, 玻色气体间的相互“吸引”的作用减轻了粒子撞击器壁的里, 而费米气体间的相互“排斥”的作用增强了粒子撞击器壁的力以至于表现出来压强关系 $p_{FD} > p_{MB} > p_{BE}$.

3.4.2 普适压强-内能 ($p - E$) 关系式

3.4.3 内能和熵

设费米系统和玻色系统每个量子态上平均粒子数为 $f_l = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1}$, 则 $e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} = \frac{1 \mp f_l}{f_l}$. 计算系统的熵:

$$\begin{aligned} S &= k_B(\ln \Xi - \beta U - \alpha \bar{N}) \\ &= k_B \sum_l \left(\pm \omega_l \ln(1 \pm e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}) + \frac{\beta \omega_l \varepsilon_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1} + \frac{\alpha \omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1} \right) \\ &= k_B \sum_l \omega_l \left(\pm \ln \frac{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}} + \frac{\alpha + \beta \varepsilon_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1} \right) \\ &= k_B \sum_l \omega_l \left(\pm \ln \frac{1}{1 \mp f_l} - f_l \ln \frac{1 \mp f_l}{f_l} \right) \\ &= -k_B \sum_l \omega_l [f_l \ln f_l \pm (1 \mp f_l) \ln(1 \mp f_l)] \end{aligned} \tag{3.25}$$

Chapter 4

弱简并量子气体

在弱简并条件下, 虽然化学势 $\mu \rightarrow -\infty$, 但化学势仍然小于 0; 粒子数也较少, 即 $n\lambda_T^3 \ll 1$. 下面分别考虑弱简并的理想玻色气体和理想费米气体.

4.1 弱简并理想玻色气体

根据式 (3.7), 玻色系统的配分函数满足

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l)}), \quad (4.1)$$

在温度较高时, $\Delta \varepsilon \ll k_B T$, 对量子态的求和可以用积分代替. 根据式 (1.13), 得:

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \int_0^{+\infty} \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon)}) d\varepsilon \\ &= - \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^{+\infty} x^{\frac{1}{2}} \ln(1 - e^{-(\alpha + x)}) dx \\ &= - \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^{+\infty} (-1) \cdot x^{\frac{1}{2}} \left(\sum_{k=1}^{+\infty} \frac{e^{-k(\alpha + x)}}{k} \right) dx \\ &= \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{e^{-k\alpha}}{k} \int_0^{+\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-kx} dx \\ &= \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\pi^{\frac{1}{2}} e^{-k\alpha}}{2k^{\frac{5}{2}}} \\ &= \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(e^{-\alpha}), \end{aligned} \quad (4.2)$$

其中热波长 $\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}}$, 函数

$$g_m(z) = \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{z^k}{k^m} = z + \frac{z^2}{2^m} + \frac{z^3}{3^m} + \cdots. \quad (4.3)$$

气体的压强为

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{1}{\beta \lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(e^{-\alpha}), \quad (4.4)$$

气体的内能为

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3}{2} \frac{V}{\beta \lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(e^{-\alpha}). \quad (4.5)$$

气体的平均粒子数为:

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(e^{-\alpha}) \quad (4.6)$$

这里用到了函数 $g_m(z)$ 的性质: $zg'_m(z) = g_{m-1}(z)$. 从这里可以看出, 弱简并的玻色气体已不再满足经典的理想气体状态方程 $pV = Nk_B T$.

为计算弱简并玻色气体的状态方程, 我们记 $x = e^{-\alpha}$, $y = n\lambda_T^3$. 由式 (4.6), $y = n\lambda_T^3 = g_{\frac{3}{2}}(e^{-\alpha}) = g_{\frac{3}{2}}(x)$. x, y 间满足关系:

$$\begin{aligned} y &= x + \frac{x^2}{2^{3/2}} + o(x^2) \\ x &= y - \frac{y^2}{2^{3/2}} + o(y^2) \end{aligned} \quad (4.7)$$

所以,

$$\frac{pV}{\bar{N}k_B T} = \frac{g_{\frac{5}{2}}(x)}{g_{\frac{3}{2}}(x)} = \frac{x + \frac{x^2}{2^{5/2}} + o(x^2)}{x + \frac{x^2}{2^{3/2}} + o(x^2)} = 1 - \frac{y}{2^{3/2}} + o(y). \quad (4.8)$$

当 y 较小时, 可以忽略 $o(y)$ 项.

4.2 弱简并理想费米气体

根据式 (3.7), 费米系统的配分函数满足

$$\ln \Xi = \sum_l \omega_l \ln(1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l)}), \quad (4.9)$$

在温度较高时, $\Delta \epsilon \ll k_B T$, 对量子态的求和可以用积分代替. 考虑到费米子一个动量有 2 个自旋态, 所以:

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= 2 \int_0^{+\infty} \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \epsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon)}) d\epsilon \\ &= 2 \cdot \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^{+\infty} x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-(\alpha + x)}) dx \\ &= 2 \cdot \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^{+\infty} x^{\frac{1}{2}} \left(\sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{k-1} e^{-k(\alpha + x)}}{k} \right) dx \\ &= 2 \cdot \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{k-1} \pi^{\frac{1}{2}} e^{-k\alpha}}{2k^{\frac{5}{2}}} \\ &= \frac{2V}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(e^{-\alpha}), \end{aligned} \quad (4.10)$$

其中函数

$$f_m(z) = \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{k-1} z^k}{k^m} = z - \frac{z^2}{2^m} + \frac{z^3}{3^m} - \cdots, \quad (4.11)$$

它与 $g_m(z)$ 的关系是:

$$-f_m(z) = g_m(-z). \quad (4.12)$$

弱简并费米气体的压强为:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{2}{\beta \lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(e^{-\alpha}), \quad (4.13)$$

气体的内能为:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = 3 \cdot \frac{V}{\beta \lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(e^{-\alpha}). \quad (4.14)$$

气体的平均粒子数为:

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{2V}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}(e^{-\alpha}) \quad (4.15)$$

这里用到了函数 $f_m(z)$ 的性质: $zf'_m(z) = f_{m-1}(z)$. 从这里可以看出, 弱简并的费米气体也已不再满足经典的理想气体状态方程 $pV = Nk_B T$.

为计算弱简并费米气体的状态方程, 我们记 $x = e^{-\alpha}$, $y = \frac{1}{2}n\lambda_T^3$. 由式 (4.15), $y = \frac{1}{2}n\lambda_T^3 = f_{\frac{3}{2}}(e^{-\alpha}) = f_{\frac{3}{2}}(x)$. x, y 间满足关系:

$$\begin{aligned} y &= x - \frac{x^2}{2^{3/2}} + o(x^2) \\ x &= y + \frac{y^2}{2^{3/2}} + o(y^2) \end{aligned} \quad (4.16)$$

所以,

$$\frac{pV}{\bar{N}k_B T} = \frac{f_{\frac{5}{2}}(x)}{f_{\frac{3}{2}}(x)} = \frac{x - \frac{x^2}{2^{5/2}} + o(x^2)}{x - \frac{x^2}{2^{3/2}} + o(x^2)} = 1 + \frac{y}{2^{3/2}} + o(y). \quad (4.17)$$

当 y 较小时, 可以忽略 $o(y)$ 项.

Chapter 5

理想玻色气体的玻色-爱因斯坦凝聚

5.1 问题的引入

在第4章中, 我们讨论了弱简并玻色气体, 推知玻色系统的化学势 $\mu \leq 0$. 理想玻色气体粒子数为: $\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{1}{\lambda_T^3} V g_{\frac{3}{2}}(e^{-\alpha})$. 如果保持粒子数 N 不变, 降低温度时, λ_T 增大, 必须有 μ 增大, 才能保证 $x = e^{-\alpha}$ 增大. 当温度降至一临界温度 T_c 时, $x = e^{-\alpha}$ 增大 1, 此时 $\mu = 1, x$ 到达最大可能值 (当然, 从式 (4.3) 也可以看出, 在 x 大于 1 时, 级数不收敛, $g_m(x)$ 没有很好的定义). 再继续降温时, x 会保持为 1, 那么 $\bar{N} > \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(e^{-\alpha})$.

问题出在什么地方呢? 回忆式 (4.2), 我们用 $D(\varepsilon) \propto \varepsilon^{\frac{1}{2}}$ 描述态密度, 并用积分代替求和. 基态能级 $\varepsilon_0 = 0$, 此时 $D(\varepsilon_0) = 0$, 我们把它忽略了, 但在温度降低时, $\alpha \rightarrow 0$, 此时基态能级的贡献凸显出来, 所以计算时我们需要重新将其加回来, 也就是说,

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= -\ln(1 - e^{-\alpha}) - \int_{\varepsilon_1}^{+\infty} D(\varepsilon) \ln(1 - e^{-(\alpha+\beta\varepsilon)}) d\varepsilon \\ &= -\ln(1 - e^{-\alpha}) - \int_0^{+\infty} D(\varepsilon) \ln(1 - e^{-(\alpha+\beta\varepsilon)}) d\varepsilon \\ &= -\ln(1 - e^{-\alpha}) + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(e^{-\alpha}). \end{aligned} \quad (5.1)$$

在 $T < T_c$ 时, 系统的粒子数:

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(e^{-\alpha}) = \frac{x}{1 - x} + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(x) = \bar{N}_0 + \bar{N}_{exc}. \quad (5.2)$$

这里 \bar{N}_0 表示基态 (处于凝聚相) 粒子数, \bar{N}_{exc} 表示激发态的粒子数. 上式是在全部温度范围内的严格方程. 当 $T \rightarrow 0$ 时, $\frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(x) \rightarrow 0$, 故

$$\bar{N}_0 = \frac{x}{1 - x} \rightarrow N, \quad T \rightarrow 0 \quad (5.3)$$

也就是说,

$$z = \frac{N}{1+N} = 1 - O\left(\frac{1}{N}\right). \quad (5.4)$$

在热力学极限 (保持 $n = V/N$ 不变, 取 $N \rightarrow +\infty, V \rightarrow +\infty$) 下, 只要 $T < T_c$, 就有 $x = 1$; 在 $N \sim 10^{23}$ 时, $T < T_c$ 时 x 与 1 的差距很小, 可以近似的认为 $x = 1$.

结合以上论述, 可以计算出:

$$\frac{\bar{N}_{exc}}{N} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (5.5)$$

即在 $T < T_c$ 时, 激发态上粒子数正比于 $T^{\frac{3}{2}}$. 当 $T = 0$ 时, $\bar{N}_{exc} = 0$, 粒子全部处于基态 (凝聚相).

5.2 强简并玻色气体的热力学公式

由于式 (5.1) 相比式 (4.2) 中增添的一项只与 α 有关, 所以在 $T < T_c$ 时, 压强和内能表达式不变:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{1}{\beta \lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(1), \quad (5.6)$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3}{2} \frac{V}{\beta \lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(1). \quad (5.7)$$

下面考虑系统的熵. 由巨正则系综热力学公式 (2.38),

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{5}{2n\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(x) - \frac{1}{N} \ln(1-x) - \ln x. \quad (5.8)$$

上式第二项 $\frac{1}{N} \ln(1-x)$ 随 T 减小而减小, 当 T 接近 0 时, $x = \frac{N}{1+N} = 1 - \frac{1}{N+1}$, 当粒子数 N 很大时,

$$\frac{1}{N} \ln(1-x) = \frac{1}{N} \ln \frac{1}{1+N} = -\frac{\ln(1+N)}{N} \approx 0, \quad (5.9)$$

可以忽略这一项. 于是得到:

$$\frac{S}{Nk_B} = \begin{cases} \frac{5}{2n\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(1), & T < T_c; \\ \frac{5}{2n\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(x) - \ln x, & T \geq T_c. \end{cases} \quad (5.10)$$

由 $T \leq T_c$ 的表达式可以看出, 当温度 $T \rightarrow 0$ 时, $S \propto T^{\frac{3}{2}} \rightarrow 0$, 这也与热力学第三定律相符. 由式 (5.5) 知, 当温度 $T \rightarrow 0$ 时, 粒子全部处于凝聚相, 所以处于凝聚相的粒子熵为 0. 如果 T 从高温端接近 T_c , 此时平均每个粒子的熵

$$s_c = \frac{5k_B}{2n\lambda_{T_c}^3} g_{\frac{5}{2}}(1) = \frac{5k_B}{2} \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)}. \quad (5.11)$$

下面再来考虑气体的等容热容. 当 $T < T_c$ 时

当 $T \gg T_c$ 时

综上所述, 得:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \begin{cases} \frac{15}{4} k_B \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(1), & T < T_c; \\ \frac{15}{4} k_B \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(x), & T \geq T_c. \end{cases} \quad (5.12)$$

当 $T < T_c$ 时, $C_V \propto T^{\frac{3}{2}}$, 当 $T \rightarrow 0$ 时, $C_V \rightarrow 0$, 这也与热力学第三定律相符. 当 $T = T_c$ 时, C_V 连续, 且取得最大值, 但在 T_c 附近 C_V 的导数不连续, 所以玻色-爱因斯坦凝聚是三级相变. 当 $T \gg T_c$ 时, 我们可以回到弱简并的情形, 即式 (4.6)

$$\bar{N} = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(e^{\frac{\mu}{k_B T}})$$

保持 N 不变时, $V/\lambda_T^3 \propto T^{\frac{3}{2}}$, 必有 $g_{\frac{3}{2}}(e^{\frac{\mu}{k_B T}}) \ll 1$, 即 $e^{\frac{\mu}{k_B T}} \ll 1$, 故当 $T \rightarrow +\infty$ 时, $\mu/k_B T \rightarrow -\infty$.

Chapter 6

热辐射和光子气体

Chapter 7

强简并理想费米气体

在第4章中, 我们讨论了弱简并情形下的理想费米气体. 对于金属中的自由电子气等强简并费米气体, 如金属铜, 在室温下 $n\lambda_T^3 \approx 10^3$, 化学势大于零, 由式 (4.11) 知函数 f_m 不收敛, 所以我们不能再利用它来讨论强简并理想费米气体, 而应该寻求其他方法.

7.1 温度 $T = 0$ 的情形

我们先讨论零温情形. 由式 (3.8) 知, 每个量子态上的平均粒子数为

$$f = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (7.1)$$

在温度 $T \rightarrow 0$ 时, 设化学势 $\mu = \mu_0$, 此时

$$f = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu_0; \\ 0, & \varepsilon > \mu_0. \end{cases} \quad (7.2)$$

可以理解为, 在零温时, 由于泡利不相容原理, 费米子从基态开始填充, 一直填充到 μ_0 . 此时利用态密度公式 (1.13) 计算粒子数:

$$N = 2 \int_0^{+\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon = \frac{8\pi V (2m\mu_0)^{\frac{3}{2}}}{3h^3}. \quad (7.3)$$

计算时应注意电子有两个自旋态. 从中反解出零温时化学势:

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}, \quad (7.4)$$

从中可以看出, μ_0 依赖于系统的体积 V (或者说粒子数密度 $n = N/V$). 我们称 μ_0 为该费米系统的费米能级, 也记为 ε_F .

令 $\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$, 得:

$$p_F \stackrel{def}{=} \sqrt{2m\mu_0} = h \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = \hbar(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}, \quad (7.5)$$

我称之为费米动量. 同样, 我们可以定义费米速率:

$$v_F \stackrel{def}{=} \frac{p_F}{m} = \frac{h}{m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}, \quad (7.6)$$

定义费米温度:

$$T_F \stackrel{def}{=} \frac{\mu_0}{k_B} = \frac{h^2}{2mk_B} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}, \quad (7.7)$$

例如金属铜, 其费米温度 $T_F = 8.2 \times 10^5 K$, 远高于室温, 所以室温下也可以认为是低温强简并情形.

费米气体的内能:

$$U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{3h^3} \cdot \frac{2\mu_0^{5/2}}{5} = \frac{3}{5} N \mu_0, \quad (7.8)$$

也就是说, 在零温时, 理想费米气体平均每个粒子具有能量 $3\varepsilon_F/5$.

由3.4.2小节推出的普适压强-内能公式, 计算零温时理想费米气体的压强:

$$p_0 = \frac{2U}{3V} = \frac{2}{5} n \mu_0. \quad (7.9)$$

该压强也可称作费米气体的简并压. 在金属铜中, 简并压是 $p_0 = 3.8 \times 10^8 Pa$, 是一个非常大的数值.

7.2 有限温度 $T > 0$ 情形

下面我们考察温度大于 0 的情形. 通过上面的分析可知, 室温对于理想费米气体来说, 仍然可以视为低温, 此时 $\mu \gg k_B T$.

我们先计算费米气体粒子数:

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}, \quad (7.10)$$

为计算该积分, 我们先考虑一个较为一般的积分:

$$I = \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}, \quad (7.11)$$

其中函数 $\eta(\varepsilon)$ 在 $\varepsilon \rightarrow 0$ 时解析, 在 $\varepsilon \rightarrow +\infty$ 时至多代数增长. 令 $y = (\varepsilon - \mu)/k_B T$, 则 $\varepsilon = \mu + yk_B T$, 代入上式:

$$\begin{aligned} I &= k_B T \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^{+\infty} \frac{\eta(\mu + yk_B T) dy}{e^y + 1} \\ &= k_B T \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^0 \frac{\eta(\mu + yk_B T) dy}{e^y + 1} + k_B T \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + yk_B T) dy}{e^y + 1} \\ &= k_B T \int_0^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{\eta(\mu - yk_B T) dy}{e^{-y} + 1} + k_B T \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + yk_B T) dy}{e^y + 1} \end{aligned} \quad (7.12)$$

注意到 $\frac{1}{e^{-y} + 1} = 1 - \frac{1}{1 + e^y}$, 得:

$$\begin{aligned} I &= k_B T \left(\int_0^{\frac{\mu}{k_B T}} \eta(\mu + yk_B T) dy - \int_0^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{\eta(\mu - yk_B T) dy}{e^y + 1} + \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + yk_B T) dy}{e^y + 1} \right) \\ &= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + k_B T \left(- \int_0^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{\eta(\mu - yk_B T) dy}{e^y + 1} + \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + yk_B T) dy}{e^y + 1} \right) \end{aligned}$$

注意到上式第二项积分的被积函数的分母是指数增长的, 而分子是代数增长的, 在 $\mu \gg k_B T$ 条件下, 可以将积分上限改为 $+\infty$. 于是

$$I = k_B T \left(\int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\frac{\mu}{k_B T}}^{+\infty} \frac{\eta(\mu + yk_B T) - \eta(\mu - yk_B T)}{e^y + 1} dy \right). \quad (7.13)$$

由于 $\mu \gg k_B T$, 我们可以将第二项被积函数的分子在 $y = 0$ 附近做泰勒展开, 得:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + 2(k_B T)^2 \eta'(\mu) \int_0^{+\infty} \frac{y dy}{e^y + 1} + \frac{1}{3} (k_B T)^4 \eta'''(\mu) \int_0^{+\infty} \frac{y^3 dy}{e^y + 1} + \dots \\ &= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \eta'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \eta'''(\mu) + \dots \end{aligned} \quad (7.14)$$

通常在计算时保留前两项即可.

让我们回到式 (7.10), 令 $\eta(\varepsilon) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}$, 得

$$N = AV \left[\frac{2}{3} \mu^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{6} \frac{(k_B T)^2}{2\sqrt{\mu}} \right] = \frac{2}{3} AV \mu^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (7.15)$$

其中常数 $A = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}}$.

将上式整理得:

$$\mu = \left(\frac{3N}{2AV} \right)^{\frac{2}{3}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}} = \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}. \quad (7.16)$$

当 $\mu \gg k_B T$ 时, μ 与 μ_0 非常接近, 可以用 μ_0 代替上式右端的 μ :

$$\mu = \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}. \quad (7.17)$$

Chapter 8

固体的热容

8.1 爱因斯坦的固体热容理论

在经典模型中, 按照能均分定理, N 个原子的固体热容是 $3Nk_B T$, 这只在高温时与实验符合, 低温时实验发现, 固体热容随温度趋于零而趋于零 (当然热力学第三定律也要求这样). 为解释这一现象, 爱因斯坦提出了新的理论模型.

爱因斯坦认为, 固体中原子的热运动可以看成 $3N$ 个振子做同频率振动. 以 ω 表示振子的圆频率, 振子的能级为

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.1)$$

振子遵从玻尔兹曼分布, 对于给定的 n , ε_n 所占频率为

$$\rho(\varepsilon_n) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}}{\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}} = e^{-\beta\hbar\omega n} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}), \quad (8.2)$$

于是固体总的内能是:

$$\begin{aligned} U &= 3N \sum_{n=0}^{+\infty} \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\beta\hbar\omega n} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \\ &= \frac{3N\hbar\omega}{2} + \hbar\omega(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \sum_{n=0}^{+\infty} n e^{-\beta\hbar\omega n} \end{aligned} \quad (8.3)$$

记 $S = \sum_{n=0}^{+\infty} n e^{-\beta\hbar\omega n}$, 则

$$e^{\beta\hbar\omega} S = \sum_{n=1}^{+\infty} n e^{-\beta\hbar\omega(n-1)} = \sum_{n=0}^{+\infty} (n+1) e^{-\beta\hbar\omega n} \quad (8.4)$$

相减, 得:

$$(e^{\beta\hbar\omega} - 1)S = \sum_{n=1}^{+\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n-1)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (8.5)$$

即

$$S = \frac{1}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})(e^{\beta\hbar\omega} - 1)}. \quad (8.6)$$

于是

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \hbar\omega(1 - e^{-\beta\hbar\omega})S = U_0 + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (8.7)$$

固体的热容:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (8.8)$$

当 $t \rightarrow 0$, 即 $\beta \rightarrow +\infty$ 时, $C_V \rightarrow 0$; 当 $t \rightarrow +\infty$, 即 $\beta \rightarrow 0$ 时, $C_V \rightarrow 3Nk_B$, 与经典理论相符. 然而更准确的实验表明, 温度接近 0 时, $C_V \propto T^3$, 但爱因斯坦的理论计算的热容下降得过快. 所以, 我们还需要更好的理论.

8.2 德拜 (Debye) 的固体热容理论

Debye 的理论仍然将固体看做 $3N$ 个振子的振动. 由理论力学课程的内容知, 这 $3N$ 个振子做某种线性组合后, 可以看成是 $3N$ 个独立的振子, 称为简正模. 这 $3N$ 个简正模的能量是量子化的:

$$E = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (8.9)$$

其中 n_i 是描述第 i 个简正模的量子数. 系统的正则配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \sum_s e^{-\beta E_s} = e^{-\beta\phi_0} \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta\phi_0} \sum_{\{n_i\}} \prod_{i=1}^{3N} e^{-\beta\hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta\phi_0} \prod_{i=1}^{3N} \sum_{n_i=0}^{+\infty} e^{-\beta\hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta\phi_0} \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_i/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}} \end{aligned} \quad (8.10)$$

系统的内能为

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} \quad (8.11)$$

其中 $U_0 = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2}$ 是固体的结合能.

为了具体的求出式 (8.11), 需要知道 ω_i 的分布. 如果假设所有的频率都相同, 就得到了爱因斯坦的模型¹.

Debye 将固体看成连续弹性介质, $3N$ 个振动是弹性介质的基本波动. 固体中传播的弹性波动有 2 种, 分别为纵波和横波. 其中纵波传播速率为 v_l , 没有偏振; 横波传播速率为 v_t , 有两种基本的偏振态. 类似第6章的推导, 可得在 ω 到 $d\omega$ 范围内振动数为:

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega. \quad (8.12)$$

令 $B = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)$, 则 $D(\omega) d\omega = B\omega^2 d\omega$. 注意到固体中共有 $3N$ 个振子, 所以

$$\int_0^{\omega_D} B\omega^2 d\omega = 3N, \quad (8.13)$$

其中 ω_D 称为德拜截止频率. 由上式解得:

$$\omega_D^3 = \frac{9N}{B}. \quad (8.14)$$

代回式 (8.11),

$$U = U_0 + B \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (8.15)$$

记 $y = \beta\hbar\omega$, $x = \beta\hbar\omega_D = \frac{\theta_D}{T}$, 其中 θ_D 称为德拜温度, 于是

$$U = U_0 + \frac{9Nk_B T}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}. \quad (8.16)$$

令

$$\mathcal{D}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}, \quad (8.17)$$

称之为德拜函数. 则 $U = U_0 + 3k_B T \mathcal{D}(x)$.

在高温极限下, $x \ll 1$, 由于 $\lim_{x \rightarrow 0} \mathcal{D}(x) = 1$, 所以

$$U = U_0 + 3Nk_B T, \quad (8.18)$$

此时

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B. \quad (8.19)$$

回到了经典情形.

在低温极限下, $x \gg 1$, 这时德拜函数中积分上限可以近似地改写为 $+\infty$, 于是

$$\mathcal{D}(x) \approx \frac{3}{x^3} \int_0^{+\infty} \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = \frac{3}{x^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4}{5x^3}, \quad (8.20)$$

¹这里用正则系综推导, 并未用到任何分布, 而上一小节中的推导用到了麦克斯韦-玻尔兹曼分布. 这其中更深层的原因, 我目前还没有想明白

所以

$$U = U_0 + 3Nk_B T \frac{\pi^4 T^4}{5\theta_D^3}, \quad (8.21)$$

此时

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (8.22)$$

此式就是著名的德拜 T^3 定律, 它与低温下的原子晶体实验结果符合得很好.

8.3 附注: 子系配分函数

我们换一种办法来计算式 (8.3). 记

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \quad (8.23)$$

则

$$U = \frac{3N}{Z} \sum_{n=0}^{+\infty} \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = -\frac{3N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (8.24)$$

于是可以很简单地计算出:

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (8.25)$$

我们再来看看玻尔兹曼分布的一般情形。设体系的每一个粒子可以占据的能级是 $\varepsilon_n (n = 0, 1, 2, \dots)$, 这样第 n 能级上的粒子数正比于 $e^{-\beta\varepsilon_n}$. 记

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} \quad (8.26)$$

则第 n 个能级上的粒子数为

$$a_n = \frac{N}{Z} e^{-\beta\varepsilon_n} \quad (8.27)$$

体系的内能为

$$U = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n \varepsilon_n = \sum_{n=0}^{+\infty} \varepsilon_n e^{-\beta\varepsilon_n} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}. \quad (8.28)$$

可以看出, Z 非常类似于正则配分函数, 上述过程也非常类似于正则系综的计算过程。 Z 与正则配分函数, 巨正则配分函数起到了相似的作用。其一, 他们都是各个子系所占频率或概率之和, 可以作为频率或概率的归一化系数 (当然, 真正的归一化系数是其倒数); 其二, 利用 Z (上述 Z 或者正则配分函数) 或 Ξ , 可以简单地计算出系统的内能与其他热力学参数, 且计算公式非常类似。我们姑且称之为子系配分函数。

不过, 子系配分函数与正则、巨正则配分函数仍有区别。子系配分函数是一个给定玻尔兹曼分布的系统中不同能级上粒子所占频率的归一化系数, 表示粒子的平均值; 而

正则配分函数与巨正则配分函数是所有分布中不同系统所出现概率的归一化系数，表示系综平均值。子系配分函数只用于玻尔兹曼系统，而正则配分函数与巨正则配分函数可以适用于任何分布，更准确地，它们并不依赖于分布的具体形式。

Chapter 9

多原子气体和经典非理想气体

9.1 双原子气体

9.2 经典非理想气体

9.2.1 梅耶 (Mayer) 函数与第二位力系数

实际气体分子之间都有相互作用, 所以并不是严格的近独立粒子系. 近似地我们认为分子间的相互作用都是两体间的相互作用, 则系统的哈密顿量可以表示成:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(r_{ij}), \quad (9.1)$$

其中 ϕ 是两个分子间的相互作用势, r_{ij} 表示 i, j 两分子的距离. 于是系统的正则配分函数为:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^3} \iint \cdots \int e^{-\beta(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(r_{ij}))} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_n \\ &= \frac{1}{N!\lambda_T^3} \iint \cdots \int e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(r_{ij})} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \\ &= \frac{1}{N!\lambda_T^3} \iint \cdots \int \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\beta \phi(r_{ij})} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n. \end{aligned} \quad (9.2)$$

记 $Q_N(\beta, V) = \iint \cdots \int \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\beta \phi(r_{ij})} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n$, 称为位形积分. 又记 $f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-\beta \phi(r_{ij})} - 1$, 称为梅耶 (Mayer) 函数, 它满足性质:

$$\begin{aligned} f &\rightarrow -1, \text{ 当 } r \rightarrow 0; \\ f &\rightarrow 0, \text{ 当 } r \rightarrow +\infty. \end{aligned} \quad (9.3)$$

这样, 我们可以近似地计算 $Q_N(\beta, V)$:

$$\begin{aligned}
Q_N(\beta, V) &= \iint \cdots \int \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \\
&= \iint \cdots \int (1 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \\
&= V^N + \iint \cdots \int \sum_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \\
&= V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \iint f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.
\end{aligned} \tag{9.4}$$

注意到 f 是短程力, 在 1,2 两个粒子距离小于一个较小的 r^* 时才不为零, 所以

$$\iint f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int d\mathbf{r}_1 \int f_{12} d\mathbf{r}_2 = V \int f(r) d\mathbf{r}. \tag{9.5}$$

所以:

$$Q_N(\beta, V) = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} \int f(r) d\mathbf{r} = V^N \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int f(r) d\mathbf{r} \right). \tag{9.6}$$

由正则系综热力学公式, 可以求出系统的压强:

$$\begin{aligned}
p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left[N \ln V + \ln \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int f(r) d\mathbf{r} \right) \right] \\
&\approx k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left(N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int f(r) d\mathbf{r} \right) \\
&= k_B T \left(\frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} \int f(r) d\mathbf{r} \right)
\end{aligned} \tag{9.7}$$

对比物态方程的位力展开式¹:

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left(B_1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \cdots \right) \tag{9.8}$$

得第二位力系数为:

$$B_2 = -\frac{N}{2} \int f(r) d\mathbf{r}. \tag{9.9}$$

¹该式是林宗涵《热力学与统计物理学》中的公式, 马中水讲义中的公式是 $p = k_B T (B_1 n + B_2 n^2 + B_3 n^3 + \cdots)$, 其中 $n = N/V$. 对应的第二位力系数为:

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int f(r) d\mathbf{r}$$

9.2.2 Lennard-Jones 势与 van der Waals 气体

如果我们把分子相互作用势取为伦纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 势:

$$\phi(r) = \begin{cases} +\infty, & r < r_0; \\ -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & r \geq r_0. \end{cases} \quad (9.10)$$

代入式 (9.9), 得:

$$B_2 = -\frac{2}{N} \left[-\int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr + 4\pi \int_{r_0}^{+\infty} \left(e^{\beta \left(\frac{r_0}{r}\right)^6} - 1 \right) r^2 dr \right] \quad (9.11)$$

在高温下, $\phi_0 \ll k_B T$, 所以

$$\begin{aligned} B_2 &= -\frac{2}{N} \left[-\frac{4\pi r_0^3}{3} + 4\pi \int_{r_0}^{+\infty} \beta \frac{r_0^6}{r^4} dr \right] \\ &= \frac{2\pi N r_0^3}{3} (1 - \beta \phi_0) \\ &= Nb - \frac{Na}{k_B T}, \end{aligned} \quad (9.12)$$

其中 $b = \frac{2\pi r_0^3}{3}$, $a = \frac{2\pi r_0^3 \phi_0}{3}$. 在 Lennard-Jones 势中, r_0 恰好表示钢球分子的直径, 则 b 恰好为所有分子总体积的 4 倍. 回到式 (9.7):

$$\begin{aligned} p &= \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} \right) \\ &= \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} - \frac{Na}{k_B T V} \right) \\ &= \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V^2} \\ &\approx \frac{Nk_B T}{V \left(1 - \frac{Nb}{V} \right)} - \frac{N^2}{V^2} \end{aligned} \quad (9.13)$$

化简得:

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T, \quad (9.14)$$

此即 van der Waals 气体物态方程².

9.2.3 球势阱 (Spherical Potential Well)

下面再考虑另一种相互作用势的形式:

$$\phi(r) = \begin{cases} +\infty, & r < a; \\ -\varepsilon, & a \leq r \leq a(1 + \delta); \\ 0, & r > a(1 + \delta). \end{cases} \quad (9.15)$$

²从上面的推导可以看出, Lennard-Jones 势 $r \geq r_0$ 时的反比例系数 6 其实并不影响 van der Waals 气体物态方程的基本形态, 也不影响参数 b , 只会影响参数 a 的系数.

代入式 (9.9), 得:

$$\begin{aligned} B_2 &= 2N\pi \int_0^a r^2 dr - 2\pi \int_a^{a(1+\delta)} (e^{\beta\varepsilon} - 1)r^2 dr \\ &= \frac{2\pi Na^3}{3} [1 - (e^{\beta\varepsilon} - 1)(\delta^3 + 3\delta^2 + 3\delta)] \end{aligned} \quad (9.16)$$

在高温下, $\varepsilon \ll k_B T$, 所以

$$B_2 \approx -\frac{2\pi Na^3}{3} [-1 + \beta\varepsilon(\delta^3 + 3\delta^2 + 3\delta)]. \quad (9.17)$$

代到式 (9.7):

$$\begin{aligned} p &= \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} \right) \\ &= \frac{Nk_B T}{V} \left[1 - \frac{2\pi a^3 N}{3V} (-1 + \beta\varepsilon(\delta^3 + 3\delta^2 + 3\delta)) \right] \\ &= \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{2\pi a^3 N}{3V} \right) - \frac{\xi N^2 a}{V^2} \end{aligned} \quad (9.18)$$

其中 $\xi = \frac{2\pi^3 k_B T}{3} \beta\varepsilon(\delta^3 + 3\delta^2 + 3\delta)$.

Chapter 10

二能级系统与伊辛模型

10.1 二能级系统

10.2 伊辛模型

10.2.1 伊辛模型

伊辛 (Ising) 模型是描述磁系统最简单的模型。设有 N 个自旋, 处于点阵的格点上, 每个自旋只能取向上或向下两个态。点阵可以是一维, 二维, 三维或更高维。为了简单, 设只有邻近的自旋有相互作用。系统的哈密顿量为

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu \mathcal{B} \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (10.1)$$

其中 σ_i 是第 i 个格点的自旋, 取值只能为 $+1$ 或 -1 , 分别对应自旋向上或向下; $\langle i,j \rangle$ 表示邻近的自旋, $\sum_{\langle i,j \rangle}$ 表示对一切邻近的自旋求和。这里我们研究铁磁系统, $J > 0$ 。

系统的正则配分函数为

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H}. \quad (10.2)$$

如果求出了配分函数 Z , 就能求出系统的亥姆霍兹自由能 F 和磁化强度 \mathcal{M} :

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (10.3)$$

$$\mathcal{M} = N\mu\bar{\sigma} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{B}}\right)_T. \quad (10.4)$$

10.2.2 平均场近似

重新整理系统的哈密顿量¹²:

$$\begin{aligned}
 H &= - \sum_{i=1}^N \mu \sigma_i \left(\mathcal{B} + \frac{J}{\mu} \sum_j' \sigma_j \right) \\
 &= - \sum_{i=1}^N \mu \sigma_i (\mathcal{B} + b_i) \\
 &= - \sum_{i=1}^N \mu \sigma_i \mathcal{B}_{eff}
 \end{aligned} \tag{10.5}$$

其中我们记 $\mathcal{B}_{eff} = \mathcal{B} + b_i$, $b_i = \frac{J}{\mu} \sum_j' \sigma_j$; \sum_j' 表示对所有邻近格点求和.

注意到上式仍未做任何近似。平均场近似是在忽略涨落的条件下, 用 $\bar{\sigma}$ 代替 σ_i . 具体来说:

$$\bar{b} = \frac{J}{\mu} \sum_j' \bar{\sigma} = \frac{Jz}{\mu} \bar{\sigma} \tag{10.6}$$

z 称为配位数, 由系统维数和晶格具体结构决定。于是系统哈密顿量近似为:

$$H_{MF} = - \sum_{i=1}^N \mu (\mathcal{B} + \bar{b}) \sigma_i. \tag{10.7}$$

这样有相互作用的体系便化为了近独立体系, 体系的正则配分函数为:

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta \sum_{i=1}^N \mu (\mathcal{B} + \bar{b}) \sigma_i} = \prod_{i=1}^N \sum_{\sigma_i} e^{\beta \mu (\mathcal{B} + \bar{b}) \sigma_i}. \tag{10.8}$$

因为 σ_i 只能取 +1 和 -1 两个值, 所以

$$\sum_{\sigma_i} e^{\beta \sum_{i=1}^N \mu (\mathcal{B} + \bar{b}) \sigma_i} = 2 \cosh[\beta \mu (\mathcal{B} + \bar{b})], \tag{10.9}$$

于是

$$Z = [2 \cosh(\beta \mu \mathcal{B} + \beta J z \bar{\sigma})]^N. \tag{10.10}$$

据此, 我们可以求出系统的亥姆霍兹自由能:

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T [\ln 2 + \ln \cosh(\beta \mu \mathcal{B} + \beta J z \bar{\sigma})] \tag{10.11}$$

¹此式第一行后一项为何少了一个 $\frac{1}{2}$, 我也不是很清楚.

²我现在明白为什么了——2021.6.26

以及系统的磁化强度:

$$\mathcal{M} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{B}} \right)_T = N\mu \tanh \beta\mu\mathcal{B} + \beta J z \bar{\sigma} = N\mu\bar{\sigma}. \quad (10.12)$$

从上式我们可以求解 $\bar{\sigma}$

$$\bar{\sigma} = \tanh \left(\frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T} + \frac{zJ}{k_B T} \bar{\sigma} \right). \quad (10.13)$$

10.2.3 无外场 $\mathcal{B} = 0$ 情形

在外场 $\mathcal{B} = 0$ 时, 式 (10.13) 化为:

$$\bar{\sigma} = \tanh \left(\frac{zJ}{k_B T} \bar{\sigma} \right) = \bar{\sigma} = \tanh \left(\frac{T_c}{T} \bar{\sigma} \right), \quad (10.14)$$

其中 $T_c = \frac{zJ}{k_B}$.

当 $T > T_c$ 时, 方程 (10.14) 只有一个解: $\bar{\sigma} = 0$, 对应 $\mathcal{M} = 0$, 表明系统没有显磁性。

当 $T < T_c$ 时, 方程 (10.14) 有三个解: $\bar{\sigma} = 0$, $\bar{\sigma} = \sigma_0$ 或 $\bar{\sigma} = -\sigma_0$, 分别对应 $\mathcal{M} = 0$, $\mathcal{M} = \mathcal{M}_0$ 或 $\mathcal{M} = -\mathcal{M}_0$. 更详细的计算表明, $\mathcal{M} = 0$ 时亥姆霍兹自由能在 $\mathcal{M} = \pm\mathcal{M}_0$ 而不是 $\mathcal{M} = 0$ 时取最小值, 即热力学平衡态时系统会发生自发磁化。

10.2.4 有外场 $\mathcal{B} \neq 0$ 情形

Chapter 11

涨落理论