

第四次课知识回顾

玻尔兹曼统计及其应用：

- 1、如何计算遵循玻尔兹曼分布的系统的宏观性质
公式推导：内能、物态方程、熵、自由能等
- 2、如何利用上述知识求得实际系统的宏观性质
单原子理想气体：内能、物态方程、熵等

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

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

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

$$S = Nk_B \cdot \left(\ln \frac{eZ}{N} - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

$$F = -Nk_B T \ln Z$$

$$F = -Nk_B T \ln \frac{eZ}{N}$$

$$\alpha(\mu, T) = -\frac{\mu}{k_B T}; \quad \beta(T) = \frac{1}{k_B T}$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

量子力学计算

玻尔兹曼分布函数

实验数据

能级和简并度

能级和简并度

定义配分函数 Z

由 Z 表示的内能

由 Z 表示的广义力

(利用热力学第一定律和第二定律)

由 Z 表示熵, 与微观态数目有关

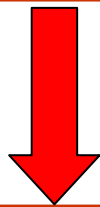
$$F=U-TS$$

$$F=U-TS$$

由 Z 表示的自由能 F , 与系统微观状态数目有关

玻尔兹曼统计应用的具体过程

作一些基本假设，求出系统的配分函数 Z



确定系统在平衡态时的性质



系统的内能 $U(T, V)$
物态方程 $P(T, V)$
自由能 $F(T, V)$
化学势 $\mu(T, V)$
熵 $S(T, V)$ 等等



根据热力学函数关系，求出系统的其他宏观物理量



第五次课的主要内容

我们主要来看一下利用玻尔兹曼统计可以解决的一些问题，以及玻尔兹曼统计存在的一些缺陷。

- 1、麦克斯韦速度分布律
- 2、能量均分定理及其应用
- 3、理想气体的内能和热容量（双原子分子）
- 4、固体热容量的**Einstein**（理论）模型
- 5、顺磁性固体
- 6、负温度状态（核自旋系统）

量子统计、半经典统计、经典统计

量子统计：

粒子服从量子力学规律，利用量子数描述其运动状态；

粒子具有**全同性**和**统计特性**；

能量分立（能级、简并度）；

玻尔兹曼、玻色、费米分布。

满足准经典条件时：能量可以看作准连续。此时，能级的简并度可以用态密度代替，而且对能级的求和变为积分。

经典统计：

粒子服从牛顿力学规律，可以利用 μ 空间描述其运动状态；

粒子可以区分，遵循玻尔兹曼分布。借用准经典近似条件下量子粒子的态密度的求法后，同定域系统的玻尔兹曼分布很类似（ h, h_0 ）。

半经典统计：

在经典极限条件下的量子统计

统计特性被忽略，玻尔兹曼分布
粒子具有**全同性**，能量分立

满足准经典条件时：能量可以看作准连续。能级的简并度可用态密度代替，对能级的求和变为积分。

1、麦克斯韦速度分布率

根据玻尔兹曼分布研究分子质心的平移运动，导出气体分子的速度分布定律。

假设气体含有N个分子，体积为V，满足经典极限条件，遵从玻尔兹曼分布。在宏观大小的容器内运动时，分子的平动能量可以看作是准连续的变量。因此，量子统计理论和经典统计理论给出相同的结果。为明确起见，我们利用经典统计理论进行讨论。

玻尔兹曼分布的经典表达式为：

$$\alpha_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \cdot \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$$

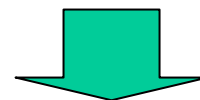
在没有外场时，分子质心运动能量的经典表达式是：

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

1、麦克斯韦速度分布率

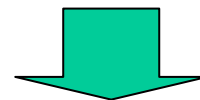
气体分子的平移运动可以看作是三维的粒子运动。在体积V内，在动量为 $dp_x dp_y dp_z$ 的范围内，分子质心平动的状态数目为：

$$\frac{V}{h_0^3} dp_x dp_y dp_z$$



在体积V内，质心平动动量在 $dp_x dp_y dp_z$ 的范围内的分子数目为：

$$\left(\frac{V}{h_0^3} dp_x dp_y dp_z \right) \cdot e^{-\alpha - \frac{1}{2mk_B T} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}$$

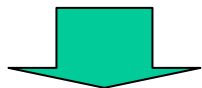


参数 α 可以由下式求出：

$$\frac{V}{h_0^3} \cdot \iiint e^{-\alpha - \frac{1}{2mk_B T} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = N$$

1、麦克斯韦速度分布率

$$\frac{V}{h_0^3} \cdot \iiint e^{-\alpha - \frac{1}{2mk_B T}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = N$$



$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h_0^2}{2\pi mk_B T} \right)^{3/2}$$

在体积V内，质心平动动量在 $dp_x dp_y dp_z$ 的范围内的分子数目为：



$$N \left(\frac{1}{2\pi mk_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{1}{2mk_B T}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

1、麦克斯韦速度分布率

令 $n = N/V$ 表示单位体积内的分子数。则在单位体积内，速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 内的分子数目为：

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

这就是麦克斯韦速度分布律。

函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 满足下面的约束条件：

$$\iiint f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n$$

1、麦克斯韦速度分布率

利用球极坐标可以得到气体的速率分布函数。
在单位体积内，速率在 dv 范围内的分子数目为：

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

它应当满足下面的约束条件：

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{3/2}}$$

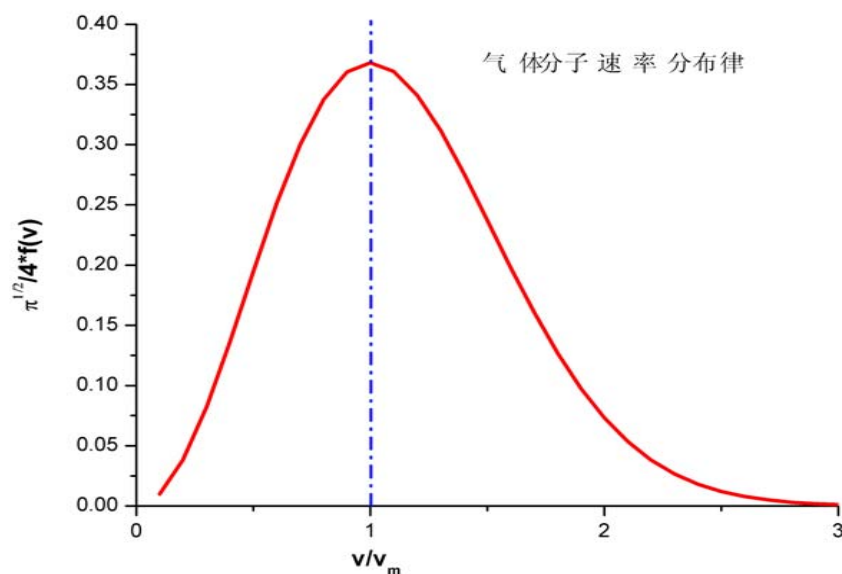
$$\int_0^\infty f(v)dv = n \Rightarrow 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \cdot v^2 dv = n$$

速率分布函数有一个极大值。使得速率分布函数取得极大值的速率为最概然速率(v_m)。它可以由下式求出：

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

1、麦克斯韦速度分布率

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



利用球极坐标可以得到气体的速率分布函数。

1、麦克斯韦速度分布率

根据速率分布函数还可以求出分子的平均速率和方均根速率

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$v_s^2 = \frac{1}{n} \cdot \int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) dv = \frac{3k_B T}{m} \Rightarrow v_s = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

气体分子的方均根速率、平均速率和最概然速率的比值为：

$$v_s : \bar{v} : v_m = 1.225 : 1.128 : 1$$

麦克斯韦速度分布率的应用之一：碰壁数的计算

根据麦克斯韦速度分布率，可以求出单位时间内碰到单位面积器壁上的分子数目，称为碰壁数。

如图示： dA 是器壁上的一个单位面积元，其法线方向沿着 x 轴。以 $d\tau dA dt$ 表示在时间 dt 内碰到面积 dA 上的速率在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数。这分子数就是位于以 dA 为底， $v(v_x, v_y, v_z)$ 为轴线，以 $v_x dt$ 为高的柱体内，速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数。

柱体的体积为： $v_x dt dA$ ，所以：

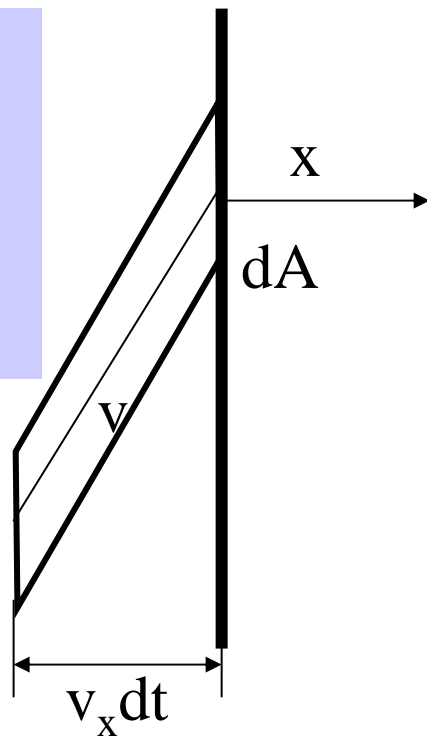
$$d\tau \cdot dA dt = f \cdot dv_x dv_y dv_z \cdot v_x dA dt$$

$$d\tau = f v_x \cdot dv_x dv_y dv_z$$

单位时间内碰到单位器壁面积上的分子数目为：

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \cdot \int_0^{+\infty} v_x f \cdot dv_x$$

$$\Gamma = n \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$$



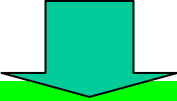
2、 能量均分定理

根据经典玻尔兹曼分布导出一个重要的定理 – 能量均分定理，并利用能量均分定理讨论一些物质系统的热容量。

能量均分定理：对于处在温度为T的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个平方项的平均值为 $1/2k_B T$ 。

由经典力学知道，粒子的能量是势能和动能的和。动能可以表示为右式。其中系数 a_i 都是正数，有可能是广义坐标的函数，但与动量无关。

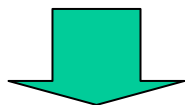
$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_i a_i p_i^2$$


$$\begin{aligned} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 &= \frac{1}{N} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \cdot \frac{dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r}{h_0^r} \\ &= \frac{1}{Z} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\beta \varepsilon} \cdot \frac{dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r}{h_0^r} \end{aligned}$$

2、能量均分定理

由分步积分得到，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} \cdot dp_1 = \left[-\frac{p_1}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} \right] \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0$$
$$+ \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} dp_1$$



$$\frac{1}{2} a_1 p_1^2 = \frac{1}{2\beta} \cdot \frac{1}{Z} \cdot \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r}{h_0^3}$$
$$= \frac{1}{2} k_B T$$

同样地，对于动能中的其他平方项，可以得到类似的结果。

2、能量均分定理

假如势能中有一部分可以写成平方项，如下。其中， b_i 都是正数，有可能是 $q_{r'+1}, \dots, q_r$ 的函数，并且动能中的系数 a_i 也只是 $q_{r'+1}, \dots, q_r$ 的函数，与 $q_1, \dots, q_{r'}$ 无关。

$$\varepsilon_q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{r'} b_i q_i^2 + \varepsilon'_q(q_{r'+1}, \dots, q_r)$$

同样地可以证明：

$$\overline{\frac{1}{2} b_1 q_1^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

这样，就证明了，能量的表达式中的每一个平方项的平均值都是 $1/2k_B T$ ：能量均分定理。

利用能量均分定理，可以很方便地求出一些物质系统的内能和热容量。

能量均分定理的应用之一：单原子分子

单原子分子只有平动，其能量表达式为：

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

根据能量均分定理，温度为T时单原子分子的平均能量为：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T$$

单原子分子组成的理想气体的内能为：

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

单原子分子理想气体的定容比热为：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B$$

根据热力学公式，可以求出定压比热为：

$$C_p = C_V + N k_B$$

同时得到了定压和定容比热的比值 γ 。

$$C_p = \frac{5}{2} N k_B \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} \approx 1.667$$

能量均分定理的应用之一：单原子分子

γ 的理论结果为1.667，与实验结果相比较，符合得很好。

有一个需要注意得问题是，在这些讨论中，我们并没有考虑原子内电子的运动的贡献。也就是说，（问题一）原子内的电子对热容量没有贡献。为什么？目前，我们不能回答。

气体	温度（K）	γ 数值
氦气（He）	291	1.660
	93	1.673
氖气（Ne）	292	1.642
氩气（Ar）	288	1.650
	93	1.690
氪气（Kr）	292	1.689
氙气（Xe）	292	1.666
钠（Na）	750—926	1.680
钾（K）	660—1000	1.640
汞（Hg）	548—629	1.666

能量均分定理的应用之二：双原子分子

双原子分子的能量可以表述为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2M} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) + \frac{1}{2\mu} p_r^2 + u(r)$$

在式中，第一项为分子的平动能， M 为分子的质量；第二项是分子的转动能， I 是转动惯量；第三项是分子中两原子相对运动的能量。其中 $\frac{1}{2\mu} p_r^2$ 是相对运动的动能， $u(r)$ 是相对运动的势能。 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 是约化质量。

如果不考虑两原子间的相对运动，则能量中包含5个平方项。所以，双原子分子的平均能量为：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} k_B T$$

为什么可以不考虑原子间的相对运动？

能量均分定理的应用之二：双原子分子

那么，双原子分子气体的内能和热容量分别为：

$$U = \frac{5}{2} N k_B T$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{5}{2} N k_B$$

$$C_p = C_V + N k_B = \frac{7}{2} N k_B$$

定压和定容比热的比值为：

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.40$$

气体	温度 (K)	γ 数值
氢气 (H ₂)	289	1.407
	197	1.453
	92	1.597
氮气 (N ₂)	293	1.398
	92	1.419
氧气 (O ₂)	293	1.398
	197	1.411
	92	1.404
CO	291	1.396
	93	1.417
NO	288	1.38
	228	1.39
	193	1.38
HCl	290-373	1.40

能量均分定理的应用之二：双原子分子

气体	温度 (K)	γ 数值
氢气 (H_2)	289	1.407
	197	1.453
	92	1.597
氮气 (N_2)	293	1.398
	92	1.419
氧气 (O_2)	293	1.398
	197	1.411
	92	1.404
CO	291	1.396
	93	1.417
NO	288	1.38
	228	1.39
	193	1.38
HCl	290-373	1.40

对于双原子分子，除了在低温之下的氢气外，理论结果和实验结果符合得很好。

在这些讨论中，我们忽略了分子中原子的相互运动，忽略了原子中电子的运动的贡献。如果考虑分子中原子的相对运动，比较合理的假设是两个原子保持一定的距离而作相对振动。这样，能量公式中有 7 个平方项。据此得出的结论同实验结果不符合。

问题二：为什么分子中原子的相对运动可以忽略？

能量均分定理的应用之三：固体的比热

固体中的原子可以看作是在其平衡位置附近作微振动。假设各个原子的振动是相互独立的简谐振动。原子在一个自由度上的能量为：

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

上式中有两个平方项。而每个原子有三个自由度。根据能量均分定理，在温度为T时，固体中每个原子的平均能量为：

$$\bar{\varepsilon} = 3k_B T$$

则固体的内能和定容比热等可以计算出为：

$$U = 3Nk_B T \Rightarrow C_V = 3Nk_B$$

这个结果与1818年杜隆、珀蒂的实验发现符合。

能量均分定理的应用之三：固体的比热

根据热力学公式将 C_V 换算成 C_p 后，同实验结果比较：室温下和高温时符合得好。但在低温时不符合。

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{K_T}$$

实验中发现，固体得热容量随着温度降低得很快。在温度接近于绝对零度时，热容量也趋近与零。显然，利用经典理论不能解释。

另外，金属中存在着自由电子，如果考虑将能量均分用于自由电子，则自由电子的热容量与离子振动的热容量差不多。这就与实验结果不符合：在3K以上，自由电子的热容量很小，可以忽略不计。

问题三：固体的热容量为什么跟温度有关？

问题四：高温和室温下自由电子的热容量为什么可以被忽略？

经典统计的缺陷：

问题一：气体分子中原子内的电子为什么对热容量无贡献？

问题二：分子中原子的相对运动对热容量的贡献为什么可以被忽略？

问题三：固体的热容量为什么跟温度有关？

问题四：低温下氢的热容量与实验不符合？

上述问题利用经典统计显然不能解释。所以，必须考虑量子统计。

A short break, \sim 5 minutes

3、理想气体的内能和热容量

前面根据经典统计的能量均分定理讨论了理想气体的内能和热容量，得到的结果和实验事实大致相符。但是有几个问题没能得到解释。

问题一：气体分子中原子内的电子为什么对热容量无贡献？

问题二：分子中原子的相对运动对热容量的贡献为什么可以被忽略？

问题三：固体的热容量为什么跟温度有关？

问题四：低温下氢的热容量与实验不符合。

这些问题需要量子理论才能够解释。下面以双原子分子为例讲述理想气体的内能和热容量的量子统计理论。

3、理想气体的内能和热容量

暂时不考虑原子电子的运动，在一定的近似条件下，双原子分子的能量可以看作是平动能、振动能和转动能的和：

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^t + \mathcal{E}^v + \mathcal{E}^r$$

假设平动、振动和转动的能级简并度分别为： ω^t 、 ω^v 、 ω^r ，则系统的配分函数为：

$$\begin{aligned} Z &= \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_{t,v,r} \omega^t \omega^v \omega^r \cdot e^{-\beta (\varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r)} \\ &= \sum_t \omega^t \cdot e^{-\beta \varepsilon^t} \cdot \sum_v \omega^v \cdot e^{-\beta \varepsilon^v} \cdot \sum_r \omega_r \cdot e^{-\beta \varepsilon_r} \\ &= Z^t \cdot Z^v \cdot Z^r \end{aligned}$$

这样，配分函数Z可以分解成平动配分函数、振动配分函数和转动配分函数的乘积。

3、理想气体的内能和热容量

据此，双原子分子理想气体的内能可以计算为：

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z^t + \ln Z^v + \ln Z^r) \\ = U^t + U^v + U^r$$

因而，系统的定容比热可以计算为：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U^t}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U^v}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U^r}{\partial T} \right)_V \\ = C_V^t + C_V^v + C_V^r$$

也就是说，系统的内能和热容量可以表述成是平动、振动和转动等项的和。下面我们逐项进行讨论。

3、理想气体的内能和热容量：平动的贡献

首先讨论平动的贡献。前面我们已经知道，对平动项，有：

$$Z^t = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

注意：此时是 h ，而不是 h_0 。

我们也知道平动项对内能和热容量的贡献为：

$$U^t = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^t = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} Nk_B T$$

$$C_V^t = \left(\frac{\partial U^t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B$$

平动项的贡献与经典统计的能量均分定理得到的结果一致。为什么？

3、理想气体的内能和热容量：振动的贡献

在一定的近似下，双原子分子中两原子的相对振动可以看作是线性谐振子。以 ω 表示谐振子的频率，振子的能级为：

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

由于一维线性谐振子的能级简并度为1，所以振动的配分函数可以计算为：

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

利用公式，得到：

$$1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots = \frac{1}{1 - x} \quad (x < 1)$$

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

3、理想气体的内能和热容量：振动的贡献

所以，振动对内能的贡献为：

$$U^v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^v = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

式中第一项为零点能，与温度无关。第二项是温度为T时N个振子的热激发能量。

据此，得到振动项对热容量的贡献如下：

$$C_V^v = \left(\frac{\partial U^v}{\partial T} \right)_V = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

3、理想气体的内能和热容量：振动的贡献

为了方便，我们引入特征振动温度 θ_v ：

$$k_B \theta_v = \hbar \omega$$

系统的内能和热容量中的振动部分可以写成：

$$U^v = \frac{Nk_B \theta_v}{2} + \frac{Nk_B \theta_v}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1}$$
$$C_V^v = Nk_B \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1 \right)^2}$$

式子中引入的特征振动温度与分子的振动频率有关。

3、理想气体的内能和热容量：振动的贡献

下表中给出了一些分子的特征振动温度 θ_v 的数据。

分子	θ_v (10^3K)	分子	θ_v (10^3K)
H ₂	6.10	CO	3.07
N ₂	3.34	NO	2.69
O ₂	2.23	HCl	4.14

从表中可以看出，双原子分子的特征振动温度一般在 10^3 的量级，在常温下，远远大于温度： $\theta_v \gg T$
将这个条件带入振动部分的内能和热容量的表达式中，可以得到：

3、理想气体的内能和热容量：振动的贡献

$\theta_v \gg T$ 时:

右式指出，在常温范围内，振动自由度对热容量的贡献接近于零。

$$U^v \approx \frac{Nk_B \theta_v}{2} + Nk_B \theta_v e^{-\frac{\theta_v}{T}}$$
$$C_V^v \approx Nk_B \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \cdot e^{-\frac{\theta_v}{T}} \approx 0$$

(问题二被回答了)

在常温范围内，双原子分子的振动能级间距 $h\omega$ 远远大于 $k_B T$ 。由于能级分立，振子最少必须获得 $h\omega$ 的能量才能够跃迁到激发态。在 $T \ll \theta_v$ 的情况下，振子获取该能量跃迁到激发态的概率是很小的。因此，平均来讲，振子基本上被冻结在基态。当温度升高时，并不吸收能量。因此，对热容量的贡献可以被忽略。

3、理想气体的内能和热容量：转动的贡献

在讨论转子时，需要区分双原子分子是同核（ H_2 ）还是异核（ CO ）两种不同的情况。首先考虑异核的情况。其转动能级为：

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

式中， l 为转动量子数。能级的简并度为： $2l+1$ 。所以转动配分函数为：

$$Z^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\beta \cdot \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}}$$

引入转动特征温度 θ_r ，使得：

$$k_B \theta_r = \hbar^2 / 2I$$

3、理想气体的内能和热容量：转动的贡献

转动的配分函数可以改写为：

$$Z^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\frac{\theta_r}{T} \cdot l(l+1)}$$

转动特征温度 θ_r 取决于分子的转动惯量 I 。如下表示。

分子	θ_r (K)	分子	θ_r (K)
H₂	85.4	CO	2.77
N₂	2.86	NO	2.42
O₂	2.70	HCl	15.1

从表中可以看出，转动特征温度 θ_r 在常温下远远小于温度 T ：
 $\theta_r \ll T$

3、理想气体的内能和热容量：转动的贡献

在 $\theta_r \ll T$ 成立时，当 l 改变时， $\theta_r l(l+1)/T$ 可以近似看成是连续变量。因此，配分函数中的求和可以改成积分形式。令：

$$x = l(l+1)\frac{\theta_r}{T} \Rightarrow dx = (2l+1)\frac{\theta_r}{T} [dl = 1]$$



$$Z^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)} = \frac{T}{\theta_r} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta \hbar^2}$$

系统的
内能和
热容量
则为：

$$U^r = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^r = Nk_B T$$

$$C_V^r = \left(\frac{\partial U^r}{\partial T} \right)_V = Nk_B$$

这与经典的能量均分定理给出的结果一致。因为常温下转动能级的间隔远远小于 $k_B T$ ，所以转动能量可以看成准连续。量子、经典统计结果相同

3、理想气体的内能和热容量：转动的贡献

对于同核的双原子分子：

必须考虑微观粒子的全同性对转动状态的影响。在此只讨论氢的情况。氢分子的转动与两个氢核的自旋状态有关：假如两个氢核的自旋是平行的，则 l 只能取奇数，称为正氢状态；如果自旋反平行，则 l 只能取偶数，称为仲氢状态。两种状态相互转变的几率很小。在通常条件下，正氢占 $3/4$ ，仲氢占 $1/4$ 。两者的配分函数分别为：

$$Z_o^r = \sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$$

← 正氢的配分函数

$$Z_p^r = \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$$

← 仲氢的配分函数

3、理想气体的内能和热容量：转动的贡献

则氢的配分函数为：

$$\ln Z^r = \frac{3}{4} \ln Z_o^r + \frac{1}{4} \ln Z_p^r$$

从前面的表格中知道，氢的特征转动温度为：85.4K。当 $T \gg \theta_r$ 时，氢分子可以处在1较大的转动状态上。则下式成立：

$$\sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}} = \sum_{l=0,2,\dots}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$$
$$\approx \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$$

利用积分代替求和，仍然有：
与经典统计的能量均分定理给出的结果一样。

$$C_V^r = Nk_B$$

3、理想气体的内能和热容量：转动的贡献

对于氢分子，由于它的惯性质量小，转动特征温度较其他气体为高，约84.5K。因此在低温下（如92K），能量均分定理就不对了。因此，需要按照级数（而不是积分）求出配分函数，再求出转动内能和转动热容量。照此办理，理论与实验结果符合得相当好。

这样，就回答了前面经典统计不能回答的问题（问题四）：利用经典的能量均分原理得到的低温时的氢的热容量与实验不符合。原因在于氢的转动特征温度较高。

再看问题一：原子内电子的运动对热容量没有贡献。主要是因为原子内电子的激发态与基态的能量差值大体在1~10eV左右，即 $10^{-19} \sim 10^{-18}$ J 的量级，相应的特征温度约为 $10^4 \sim 10^5$ K。因此，在一般温度下很难把电子激发到激发态。即：电子基本上被冻结在基态，所以对热容量没有贡献。

3、理想气体的内能和热容量

对于异核的双原子分子，在两个条件： $\theta_v \gg T$; $\theta_r \ll T$ 下，有：

$$U = U^t + U^v + U^r = \frac{3}{2} Nk_B T + \frac{1}{2} Nk_B \theta_v + Nk_B T$$

$$C_V = C_V^t + C_V^v + C_V^r = \frac{3}{2} Nk_B + Nk_B = \frac{5}{2} Nk_B$$

这些结果，特别是热容量的结果与从经典的能量均分定理获得的结果是一致的。

在玻尔兹曼分布下，如果两个相邻的能级的间隔远远小于热运动的能量 $k_B T$ ，则粒子的能量就可以看成是准连续的变量。由量子统计和经典统计得到的内能和热容量的结果是相同的。（为什么？）

理想气体的熵

在上一节课上已经讲过。

经典统计给出的理想气体的熵是不对的。此时需要考虑粒子的全同性。因为：理想气体系统是非定域系统。

理想气体的化学势是负的。上节课已经推导过了。

4、固体热容量的Einstein理论

前面讨论的理想气体是非定域系统，在满足经典极限条件下遵循玻尔兹曼分布。下面讨论定域系统。首先，固体的热容量的Einstein模型。

能量均分定理给出的固体的热容量为常数 $3Nk_B$ ，在常温和高温下与实验符合。但在低温下与实验不符合。经典统计理论不能解释。Einstein利用量子理论分析固体热容量，成功地解释了固体的热容量随着温度下降而减小的事实。

如前所述，固体中原子的热振动可以看成是 $3N$ 个振子的振动。Einstein假设这 $3N$ 个振子的频率都相等。以 ω 表示振子的圆频率。振子的能级为：

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

4、固体热容量的Einstein理论

由于每个振子都定域在其平衡位置附近振动，所以振子是可以分辨的，遵从玻尔兹曼分布。其配分函数为：

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

则固体的内能为：
右式中第一项为 $3N$ 个振子的零点能，与温度无关。

$$U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = 3N \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{3N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

第二项为 $3N$ 个振子的热激发能量。

定容比热为：

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

4、固体热容量的Einstein理论

引入Einstein特征温度 θ_E , $k_B \theta_E = \hbar \omega$ 热容量表述为:

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2}$$

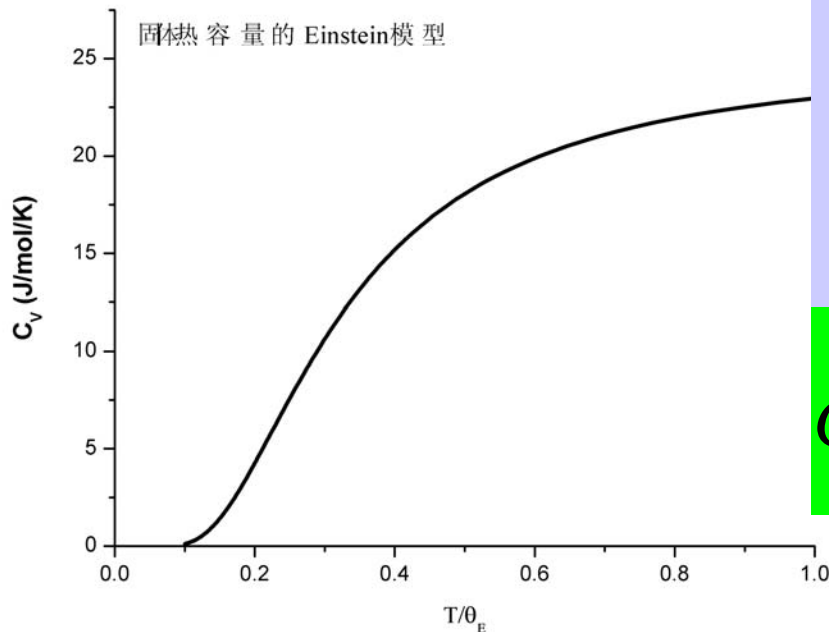
根据Einstein的理论, 固体的热容量随着温度降低而减小。而且 C_V 作为 θ_E/T 的函数是一个普适函数。

当温度 $T \gg \theta_E$ 时, 热容量近似等于 $3Nk_B$, 与能量均分定理给出的结果相同。此时能级准连续。

当温度 $T \ll \theta_E$ 时, 公式给出

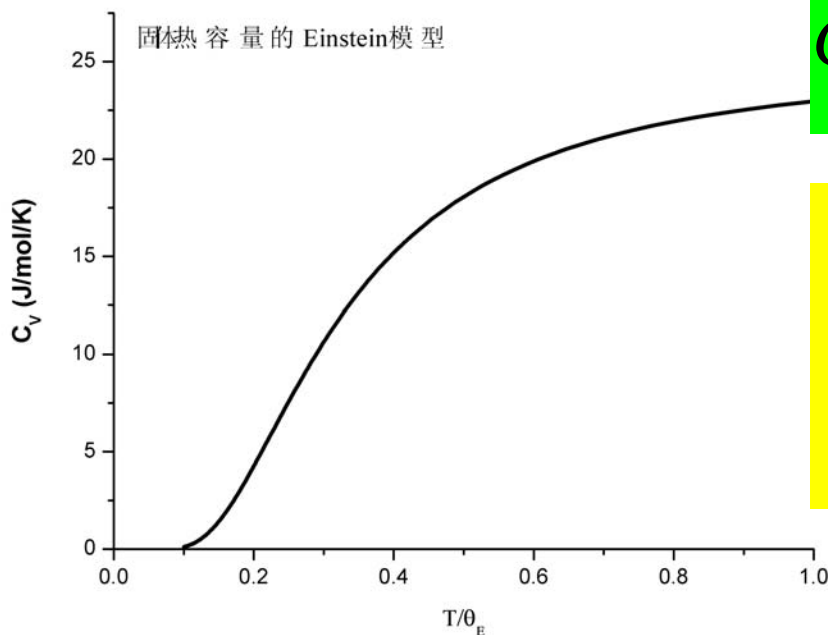
$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \cdot e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

当温度趋于零时, C_V 趋于零。



4、固体热容量的Einstein理论

Einstein的固体热容量理论在低温时预言，固体的热容量随着温度降低趋于零。这与实验结果定性相同。这是因为，在低温时振子被冻结在基态，对热容量无贡献。但是，实验测量的结果表明，固体的热容量随着温度的降低比Einstein模型缓慢。这是因为该模型过分简化。同时也说明统计物理学的困难。



$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \cdot e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

Einstein模型回答了前面的第三个问题：为什么固体的热容量随着温度下降而减小。

5、顺磁性固体

顺磁性固体的理论模型是：磁性离子定域在晶体的特定格点上，彼此足够远，相互作用可以忽略。因此，顺磁性固体是由定域的、近独立的磁性离子组成的系统，遵循玻尔兹曼分布。

只考虑最简单的情况，假设磁性离子的总角动量量子数为 $1/2$ ，其磁矩大为 $\mu = -e\hbar/2m$ ，在磁场中的可能取值由两个： $\pm \mu B$ ，（+：逆磁场，-：沿磁场）。配分函数为：

$$Z = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}$$

顺磁性固体的磁化强度（单位体积内的磁矩）为：

N 表示单位体积内的磁性离子数。 $B = \mu_0 H$ 。带入右式，有：

$$m = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z$$

$$\begin{aligned} m &= N \mu \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \\ &= N \mu \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

5、顺磁性固体

在弱场或者高温极限下 ($\mu B/k_B T$) $\ll 1$, 得到居里定律。
下式中磁化率 $\chi = m/H = N\mu^2 \mu_0/k_B T$ 。

$$e^{\pm \mu B / k_B T} \approx 1 \pm \mu B / k_B T \Rightarrow m \approx \frac{N\mu^2}{k_B T} B = \chi H$$

在强场或者低温极限下 ($\mu B/k_B T$) $\gg 1$, 得到 $m = N\mu$ 。此时意味着所有的自旋磁距都沿着外磁场方向, 磁化达到饱和。顺磁性固体的内能和熵分别为:

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \mu B \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) = -mB$$

$$S = Nk_B \left[\ln 2 + \ln \cosh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) - \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \cdot \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right]$$

5、顺磁性固体

在弱场或者高温极限下 ($\mu B/k_B T$) $\ll 1$:

$$S = Nk_B \left[\ln 2 + \ln \cosh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) - \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \cdot \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right] \approx Nk_B \ln 2$$

所以, $S = k_B \ln 2^N$ 。这意味着, 系统的微观状态数目为: 2^N : 在弱场或者高温极限下, 磁距沿着磁场或者逆着磁场的几率相等。由于每个磁距各有2个可能的状态, 整个系统的状态为 2^N 。

在强场或者低温极限下 ($\mu B/k_B T$) $\gg 1$, $S \approx 0$, 说明系统的状态数目为1: 此时所有的磁距均沿着磁场的方向。

上述理论可以推广到磁性离子的总角动量量子数 J 为任意正数或者半整数的情形, 而且同样也适用于核自旋系统。

6、负温度状态

根据热力学基本方程，系统的温度 T 与参量 y 保持不变时熵随着内能的变化率之间存在着以下的关系：

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_y$$

在一般系统中，内能愈高时系统可能的微观状态数目愈多，即：熵随着内能的增大单调增加。这样的系统的温度恒正。但是，也存在一些系统，其熵函数不是随着内能单调地增加。当系统内能增加时，熵反而减小，系统处于负温度状态。核自旋就是一个典型的例子。

把核自旋系统考虑为孤立系统。以粒子数 N 、能量 E 和外磁场 B 作为变量。假设核自旋的量子数为 $1/2$ ，在外磁场下其能量具有2个可能值： $\pm B\epsilon\hbar/2M$ ，简记为： $\pm\epsilon$ 。以 N 表示系统总的核磁距数， N_+ 和 N_- 表示能量为 $+\epsilon$ 和 $-\epsilon$ 的核磁距数。

6、负温度状态

$$N = N_+ + N_-; \quad E = (N_+ - N_-)\varepsilon$$



$$N_+ = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right); \quad N_- = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right)$$

系统的熵为：

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{N!}{N_+! N_-!}$$



$$\begin{aligned} S &= k_B [N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-] \\ &= N k_B \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \right] \end{aligned}$$

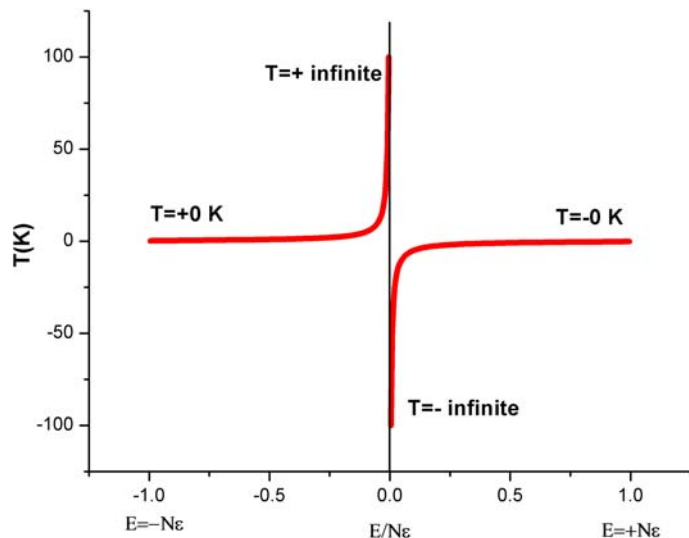
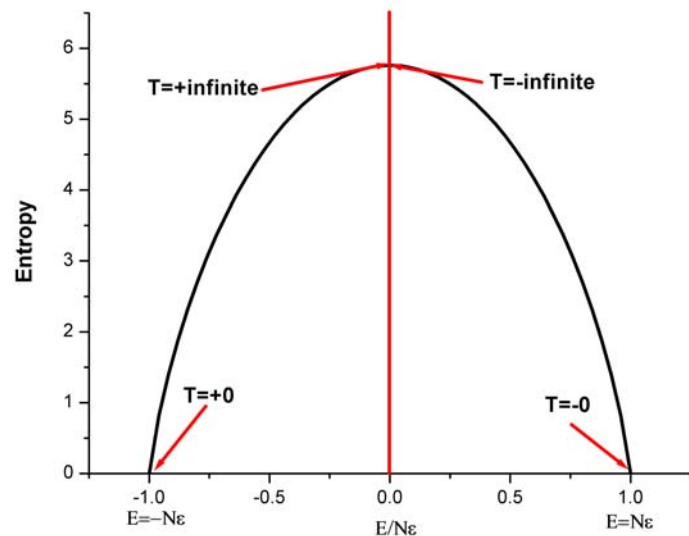
6、负温度状态

所以系统的温度为：

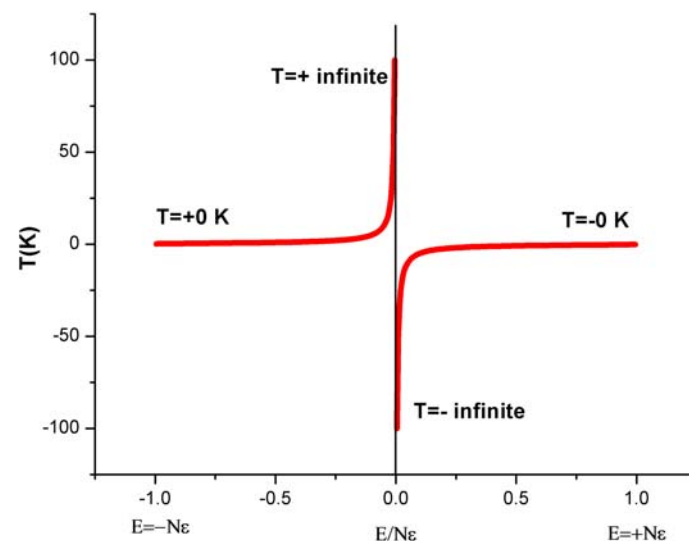
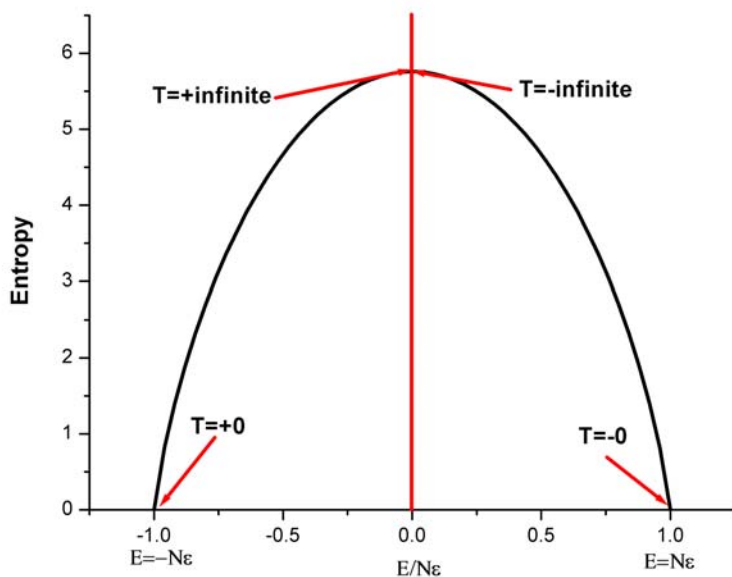
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_B = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E}$$

由图中可以看出， S 是 E 的偶函数。在 E 为负值时， T 为正值；在 E 为正值时， T 为负值。

随着系统能量的增加，系统的熵逐渐增大，到达极值后又逐渐减小；温度则从 $+0$ K升高到 $+\infty$ ，然后又从 $-\infty$ 变化到 -0 K。

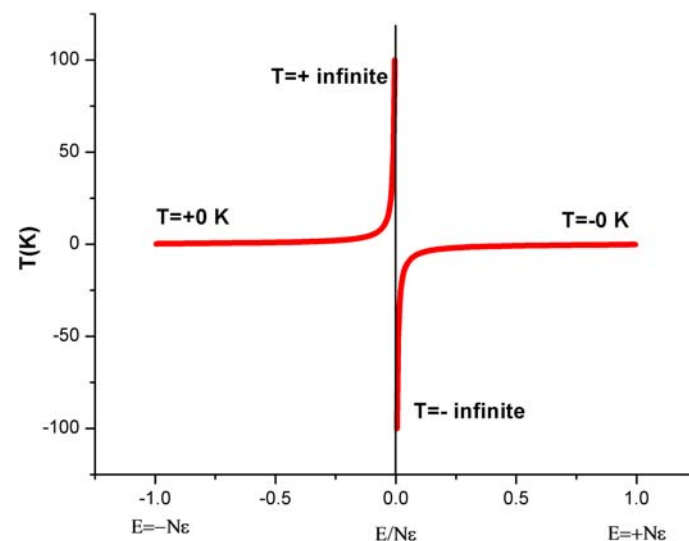
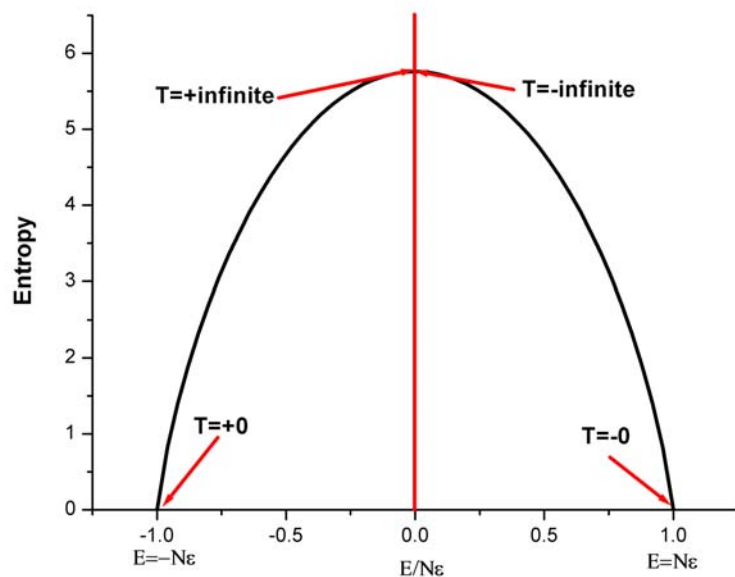


6、负温度状态



正温度范围内的图象容易理解。在 $T = +0$ 时， N 个磁距沿着磁场方向。每一个磁距的能量均为 $-\epsilon$ ，整个系统的能量为 $-N\epsilon$ 。由于系统的微观状态确定，所以熵为零。随着温度升高，磁距反向（能量为 $+\epsilon$ ）的数目增加，系统的内能和熵也随着增加。到 $T = +\infty$ 时，磁距沿着和逆着磁场方向的数目相等，均为 $N/2$ ，熵达到最大值。

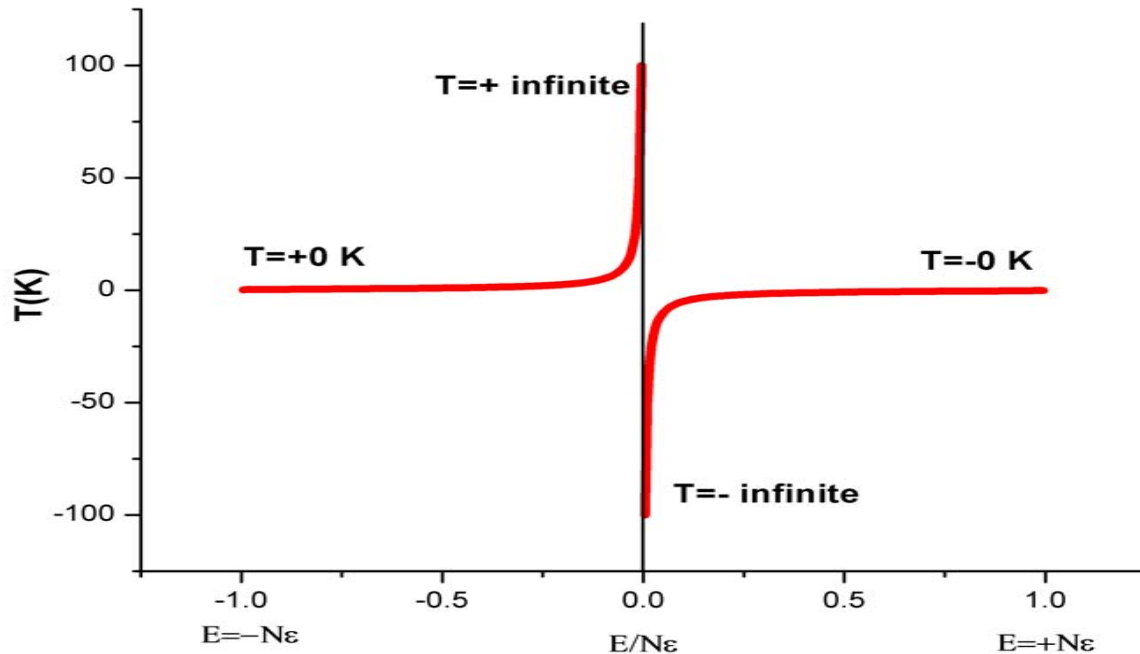
6、负温度状态



当反向磁距大于 $N/2$ 时，能量取正值，但是系统的可能微观状态数目减少，因而熵也减少。当能量增加到 $N\epsilon$ 时， N 个磁距都逆着磁场方向，熵减少到零。相当于温度从 $-\infty$ 变到 -0 。

这说明：处于负温度状态下的系统的能量高于正温度系统的能量。两者接触时，热量从负温度系统传向正温度系统。

6、负温度状态



这说明：负温较正温为“热”。从“冷”到“热”的次序为： $+0K$ ， $+\infty K$ ， $-\infty K$ ， $-0K$ 。

如果令两个处在 $\pm 300K$ 的系统接触，最后的温度应该为 $\pm\infty K$ 而不是 $0K$ 。 $\pm\infty K$ 是相同的温度。

6、负温度状态

从上面的讨论知道，负温度下核自旋系统的磁化强度与外磁场相反。如果晶体中核自旋作用的驰豫时间 t_1 远远小于核自旋与晶格相互作用的驰豫时间 t_2 ，这种负温度状态是可以实现的。

例如：将晶体置于强磁场下，令磁场迅速反向，如果磁场的方向速度足够快，使得核自旋不能跟随磁场反向，则经过驰豫时间 t_1 后，核自旋系统就达到内部平衡而处于负温度状态。这时晶格处于正温度状态。在LiF晶体中， t_1 约为 10^{-5} 秒， t_2 约为5分钟，因此核自旋系统可以处于负温度状态达数分钟之久。

系统处于负温度状态的条件严格：（1）粒子的能级有上限；（2）系统必须与任何正温度系统隔绝，系统达到平衡的驰豫时间 t_1 远远小于与任何正温系统达到平衡的驰豫时间 t_2 。

一个系统不可能经过准静态过程由正温变成负温状态。