



量子力学与统计物理

Quantum mechanics and
statistical physics

光电科学与工程学院 王智勇

玻尔兹曼统计

(2学时)

玻尔兹曼统计理论

(一) 分布函数

1. 费米分布函数

对于费米子构成的开放体系，现考虑一个单粒子态，可用占据数和能量 (N, E_s) 进行描述。可能的微观态只有两个：

微观态 (N, E_s) : $(0, 0)$, $(1, \varepsilon)$

吉布斯因子 $\exp(-\alpha N - \beta E_s)$: 1 , $\exp(-\alpha - \beta\varepsilon)$

巨配分函数


$$\xi = 1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon), \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

巨配分函数

$$\xi = 1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon), \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

每个量子态上的平均粒子数为

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \xi = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon} + 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}$$


$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} \leq 1$$

上式称为费米分布函数，其意义是：费米系统处于平衡态时，各单粒子态（能量为 ε ）的平均占据数都小于等于1。

2. 玻色分布函数

玻色子系统含有众多的单粒子态。现考虑其中一个单粒子态，当一个粒子占据时，系统的能量为 ε ，当 n 个粒子占据时，系统的能量为 $n\varepsilon$ 。其微观态可用占据数和能量 (N, E) 进行描述。可得

$$(N, E_s) : (0, 0), (1, \varepsilon), (2, 2\varepsilon), \dots, (n, n\varepsilon), \dots$$

$$e^{-\alpha N - \beta E_s} : 1, e^{-\alpha - \beta\varepsilon}, e^{-2\alpha - 2\beta\varepsilon}, \dots, e^{-n\alpha - n\beta\varepsilon}, \dots$$


巨配分函数

$$\xi = 1 + \exp[-(\alpha + \beta\varepsilon)] + \exp[-2(\alpha + \beta\varepsilon)] + \dots = \frac{1}{1 - \exp[-(\alpha + \beta\varepsilon)]}$$

$$\text{using: } 1 + x + x^2 + \dots = (1 - x)^{-1}$$

每个单粒子态上的平均粒子数为

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \xi = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} - 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1}$$


$$f_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} \in (0, +\infty)$$

上式称为玻色分布函数，其意义是：玻色系统处于平衡态时，各单粒子态（能量为 ε ）上的平均占据数无限制。

3. 玻尔兹曼分布函数

当各单态能级上的平均占据数都远远小于1时，能级非简并(非简并理想气体)，此时，费米分布和玻色分布应趋于相同：

$$\because f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] \pm 1} \ll 1$$

$$\Rightarrow \exp[(\varepsilon - \mu)/kT] \gg 1$$

$$\Rightarrow \exp[(\varepsilon - \mu)/kT] \pm 1 \approx \exp[(\varepsilon - \mu)/kT]$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] \pm 1} &\approx \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT]} \\ &= \exp[(\mu - \varepsilon)/kT] = f_B(\varepsilon) \end{aligned}$$

$$f_B(\varepsilon) = \exp(-\alpha - \beta\varepsilon) = \exp[(\mu - \varepsilon)/kT] \ll 1$$

上式称为玻尔兹曼分布函数。费米分布和玻色分布考虑了全同量子粒子体系的简并问题。玻尔兹曼分布处理的是非简并全同粒子体系，因此是经典的。

经典分布是量子分布在单粒子态的平均占据数远远小于1时，能级非简并情况下的一种极限。

4. 经典条件：非简并条件

态数目

在能壳 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 范围内的状态数目为（即简并度）

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon$$



简并度

总粒子数目计算:

$$N = \int dN = \int \underbrace{f(\varepsilon)}_{\text{态的占据数}} \underbrace{\Omega(\varepsilon)d\varepsilon}_{\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon \text{ 区间内态的数目}}$$

态的占据数

$\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon$ 区间内态的数目

总能计算

$$U = \bar{E} = \int \underbrace{\varepsilon}_{\text{粒子能量}} \underbrace{dN}_{\text{粒子数目}} = \int f(\varepsilon)\Omega(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon$$

粒子能量

粒子数目

非简并条件： $\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] \gg 1 \Rightarrow e^{-\mu/kT} = e^\alpha \gg 1$

总粒子数：

$$N = \int f_B(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon$$
$$= V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\alpha}$$



$$f_B(\varepsilon) = e^{-\alpha} e^{-\varepsilon/kT} = e^{\mu/kT} e^{-\varepsilon/kT},$$
$$\Omega(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{4} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$



$$e^\alpha = e^{-\mu/kT} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{1}{n} \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \right)^3 \gg 1$$

粒子数密度： $n = N/V$

经典分布适用条件（非简并条件）：粒子质量大，温度高，粒子数密度小的体系。

分子热运动的德布罗意波长（简称为热波长）：

$$\varepsilon \sim \pi kT \quad \longrightarrow \quad p = \sqrt{2m\varepsilon} = \sqrt{2m\pi kT}$$

$$\longrightarrow \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{1}{n} \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^3 = \frac{1}{n} \frac{1}{\lambda^3} \gg 1$$

经典极限条件： $e^{\alpha} \gg 1 \Leftrightarrow n\lambda^3 \ll 1$

$\Leftrightarrow \lambda \ll n^{-1/3} \rightarrow$ 分子之间的平均距离

物理意义： 满足经典极限条件时，气体分子间的平均距离远大于气体分子的热波长，从而量子效应可忽略。

路德维希·玻尔兹曼（**Ludwig Boltzmann**，1844年2月20日－1906年9月5日，[奥地利物理学家](#)，[热力学](#)和[统计力学](#)的奠基人之一。玻尔兹曼[1844年](#)出生于[奥地利维也纳](#)，[1866年](#)获得[维也纳大学](#)博士学位。

玻尔兹曼的贡献主要在热力学和统计物理方面。1869年，他将[麦克斯韦速度分布律](#)推广到保守力场作用下的情况，得到了[麦克斯韦-玻尔兹曼分布](#)。1872年，玻尔兹曼建立了[玻尔兹曼方程](#)（又称[运输方程](#)），用来描述气体从非平衡态到平衡态过渡的过程。1877年他又提出了著名的波兹曼熵公式： $S = k_b \log W$ 概率 $1/W$

后来[普朗克](#)将其改写现在的形式： $S = k_b \ln \Omega$

← 简并度，态数目



玻尔兹曼博士其间的工作是试图从纯力学角度证明热力学第二定律，结果失败。转而进入麦克斯韦的研究领域，成为欧洲大陆科学家中第一位接受英国科学家麦克斯韦电磁学理论的人，并最终成就一个大家。

这件事在当时的欧洲有着非常重要的历史意义：打破了英国科学家和欧洲科学家之间曾就微积分是牛顿还是莱布尼兹[德]发明的问題而形成的长达200年之久的封锁局面。

玻尔兹曼给学生的印象：身材不高，体格健壮，是一位天才的雄辩者和演讲家，讲课思路简单清晰，从不照本宣读。为人无拘无束，多愁善感，得到自己的美女学生艾根特拉的垂青而结婚。妻子常称他为“胖胖的甜心”，因为心地柔软的玻尔兹曼每当不得不离开她去开会时，总是泪水难抑。

玻尔兹曼理论以分子原子假说为基础（有 h ），受到了同事马赫和奥斯特瓦尔德等人的强烈攻击。“假说” \leftrightarrow “实证主义”？
“原子论” \leftrightarrow “唯能论”？ \rightarrow 上吊自杀！

例1：求经典自由粒子（理想气体分子或者金属中的自由电子）在体积为 V 的空间中运动时的态密度（简并度）

解：由经典力学中自由粒子的哈密顿量，可得：

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

这是动量空间中半径为 $R = \sqrt{2m\varepsilon}$ 的球面

$$d\Omega(q, p) = \frac{1}{h^3} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (\text{准经典描述})$$

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{h^3} \int dx dy dz \int dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{h^3} V \int dp_x dp_y dp_z$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} V \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{1}{6\pi^2\hbar^3} V (2m\varepsilon)^{3/2}$$

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{V}{4\pi^2\hbar^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

例3：求一维经典谐振子（分子内原子的热振动）的态密度

解：由经典力学哈密顿量可得：

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\omega^2 x^2 = \varepsilon \Rightarrow \frac{p^2}{(\sqrt{2m\varepsilon})^2} + \frac{x^2}{(\sqrt{2\varepsilon/m\omega^2})^2} = 1$$

两半轴分别为 $a = \sqrt{2m\varepsilon}$ 和 $b = \sqrt{2\varepsilon/m\omega^2}$ 的椭圆

$$d\Omega(q, p) = \frac{1}{h} dx dp$$

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{1}{h} \int dx dp = \frac{1}{h} \pi ab$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \pi \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} \times \sqrt{2m\varepsilon} = \frac{1}{\hbar\omega}$$

(二) 玻尔兹曼分布下的配分函数

$$N = \int f_B(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon \quad \longleftarrow f_B(\varepsilon) = e^{-\alpha} e^{-\varepsilon/kT}$$

$$= e^{-\alpha} \int e^{-\varepsilon/kT} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = e^{-\alpha} Z_1$$

$$\Rightarrow e^{-\alpha} = N/Z_1$$



$$f_B(\varepsilon) = \frac{N}{Z_1} e^{-\varepsilon/kT} = N \rho^{(1)}$$

已知单粒子体系的正则分布为

$$\rho^{(1)} = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta\varepsilon}, \quad Z_1 = \sum_l e^{-\beta E_l} \quad (\text{求和表示对所有量子态求和})$$

$$Z_1 = \sum_l e^{-\beta E_l} = \int e^{-\varepsilon/kT} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\Rightarrow e^{-\alpha} = N/Z_1$$

单粒子配分函数准经典计算

$$Z_1 = \int e^{-\varepsilon/kT} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$= \int e^{-\beta\varepsilon} d\Omega(\varepsilon) \quad \longleftarrow \text{定义于量子数的态密度}$$

$$= \int e^{-\beta\varepsilon(q,p)} \frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_r dp_1 dp_2 \cdots dp_r}{h^r}$$

$$= \frac{V}{h^r} \int e^{-\beta\varepsilon(p)} dp_1 dp_2 \cdots dp_r$$

系统的配分函数

量子条件下的配分函数

$$Z = (Z_1)^N$$

但是， N 量子系统的一个微观态对应经典 N 系统的 $N!$ 个态，因此玻尔兹曼(定域)体系有吉布斯校正因子 $1/N!$ (源于量子力学全同性原理)，即

$$\Omega_{BE} \approx \Omega_{FD} \approx \frac{\Omega_B}{N!}$$

于是玻尔兹曼配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N$$

自由能:

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

内能:

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

熵:

$$S = \frac{U - F}{T}$$

压强:

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

玻尔兹曼统计应用实例

(一) 导出理想气体物态方程

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

- 单原子分子：无内部结构的质点（没有转动等自由度）。
- 理想气体：分子之间没有相互作用。
- 考虑无外场，因此分子运动看作是在容器内的自由运动

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

$$\Rightarrow Z_1 = \int e^{-\beta\varepsilon} d\Omega = \int e^{-\beta \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

$$= \frac{V}{h^3} \int e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT} dp_x dp_y dp_z$$

$$= \frac{V}{h^3} \int e^{-p_x^2/2mkT} dp_x \int e^{-p_y^2/2mkT} dp_y \int e^{-p_z^2/2mkT} dp_z$$

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} = Ne^{\alpha} \Rightarrow e^{\alpha} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$\rightarrow Z = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{V^N}{N!} (kT)^{3N/2} \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2}$$

$$\beta = 1/kT$$

$$\ln N! \approx N(\ln N - 1)$$

$$\ln Z = N \ln V + \frac{3}{2} N \ln kT + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right) - \ln N!$$

自由能: $F = -kT \ln Z = -kT \left[N \ln V + \frac{3}{2} N \ln kT + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right) - \ln N! \right]$

内能: $U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$ (n 是摩尔数, R 是摩尔常数)

熵: $S = \frac{U - F}{T} = Nk \left[\ln \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right]$

压强: $P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{\beta} \frac{1}{V} = NkT \frac{1}{V}$



物态方程:

$$PV = NkT = nRT$$

(二) 导出Maxwell分布

Maxwell分布着重处理系统按不同力学量（能量、速率、速度等）的分布，因此在实际工作中，有广泛应用

1. 能量分布函数

总粒子数：

$$\begin{aligned} N &= \int f_B(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \int A e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \end{aligned}$$

$$f_B(\varepsilon) = e^{-\alpha} e^{-\varepsilon/kT},$$

$$\Omega(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$$dN(\varepsilon) = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi(kT)^3}} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$f(\varepsilon) = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi(kT)^3}} e^{-\varepsilon/kT}$$

2. 速度分布函数

总粒子数:

$$N = \int f_B(\varepsilon) d\Omega$$

$$= \int A e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$



$$f_B(\varepsilon) = e^{-\alpha} e^{-\varepsilon/kT},$$

$$d\Omega = \frac{1}{h^3} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

$$= \frac{m^3}{h^3} dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

3. 速率分布函数

经典理想气体的总粒子数：

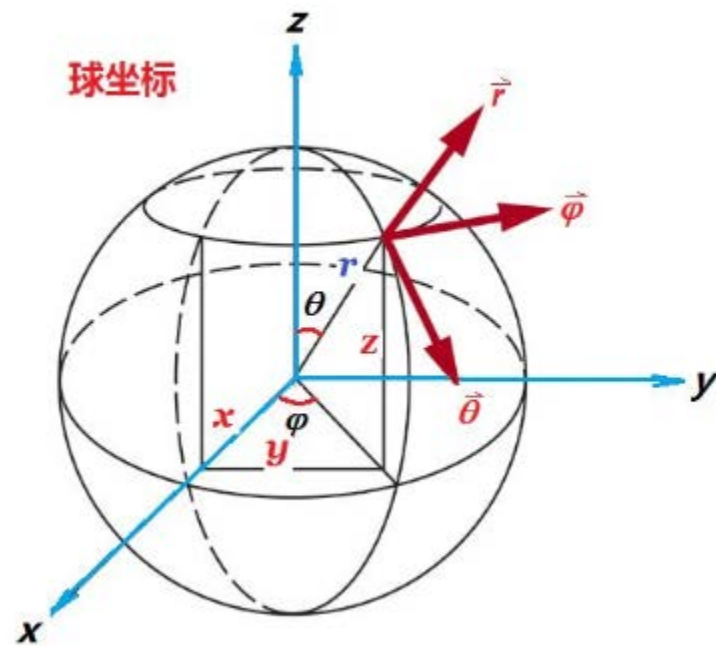
$$N = \int f_B(\varepsilon) d\Omega$$

$$= \int A e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$= \int A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

$$= \int 4\pi A e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv$$

$$f(v) = 4\pi A e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2$$



- 粒子的平均速度

$$\bar{v} = \int f(v) v dv = \int 4\pi A e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^3 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

- 最概然速率

$$\frac{df(v)}{dv} \Big|_{v=v_m} = 0, \quad \left(2 - \frac{mv^2}{kT}\right) \Big|_{v=v_m} = 0, \quad v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

- 方均根速率:

$$v_s^2 = \overline{v^2} = \int f(v) v^2 dv = \int 4\pi A e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^4 dv = \frac{3kT}{m}$$

$$v_s = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$v_s : \bar{v} : v_m = \sqrt{\frac{3}{2}} : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : 1$$

(三) 导出能量均分定理

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等于 $kT/2$ 。

1. 证明：

把能量中的平方项部分表示成：

$$\varepsilon = \sum_i^n c_i X_i^2, \quad X_i \text{ 为广义坐标或动量}$$

$$N = \int f_B(\varepsilon) d\Omega = \int A e^{-\varepsilon/kT} dX_1 dX_2 \dots dX_n$$

$$N = A \left[\int e^{-c_1 X_1^2/kT} dX_1 \right] \left[\int e^{-c_2 X_2^2/kT} dX_2 \right] \dots \left[\int e^{-c_n X_n^2/kT} dX_n \right]$$

$$N = A \left(\frac{\pi kT}{c_1} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi kT}{c_2} \right)^{1/2} \dots \left(\frac{\pi kT}{c_n} \right)^{1/2} = \underline{A(\pi kT)^{n/2} (c_1 \dots c_n)^{-1/2}}$$

$$\int e^{-\varepsilon/kT} dX_1 dX_2 \dots dX_n = (\pi kT)^{n/2} (c_1 \dots c_n)^{-1/2}$$

上式两边对 kT 求微分：

$$\frac{1}{(kT)^2} \int \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} dX_1 dX_2 \dots dX_n = \frac{n}{2} \frac{1}{kT} \underline{(\pi kT)^{n/2} (c_1 \dots c_n)^{-1/2}}$$

$$\frac{1}{N} \int \varepsilon A e^{-\varepsilon/kT} dX_1 dX_2 \dots dX_n = \frac{1}{2} nkT \Leftrightarrow \frac{1}{N} \int \varepsilon f_B(\varepsilon) d\Omega = \frac{1}{2} nkT$$

$$\frac{\bar{E}}{N} = \frac{1}{2} nkT \Rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} nkT$$

证毕！

2. 解释实验:

1. 单原子分子理想气体的热容量

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

$$\rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{n}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

$$\rightarrow U = \frac{3}{2}NkT$$

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

$$\rightarrow C_p = C_v + NK = \frac{5}{2}Nk$$

$$\rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1.667$$

实验: 1.660(氦291k)

把原子当作了质点, 理论和实验相互得这么好!

问题: 电子为什么没有贡献呢? 这需要量子论才能解释。

2. 双原子分子理想气体的热容量

$\varepsilon = \varepsilon_l + \varepsilon_r + \varepsilon_v$ = 整体平动动能+相互旋转动能+相对振动能量

$$= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2mr^2} (p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2) + (\frac{1}{2m} p_{x'}^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x'^2)$$

含7个平方项

$$\longrightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{7}{2} kT \quad \longrightarrow U = \frac{7}{2} NkT$$

$$\longrightarrow C_V = \frac{7}{2} Nk \quad \longrightarrow C_p = \frac{9}{2} Nk$$

$$\longrightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{9}{7} = 1.29 \quad \text{实验值: } 1.407 (H_2, 289K)$$

问题:

理论和实验不符, 特别是低温时氢气的 $C_v = \frac{3}{2} kT$, 为什么?

3. 固体的热容量

固体中的原子可以在其平衡位置附近作振动，假设各原子(共 N 个)的振动是相互独立的简谐振动，则可用 $3N$ 一维振子来描述。一维振子的能量为：

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

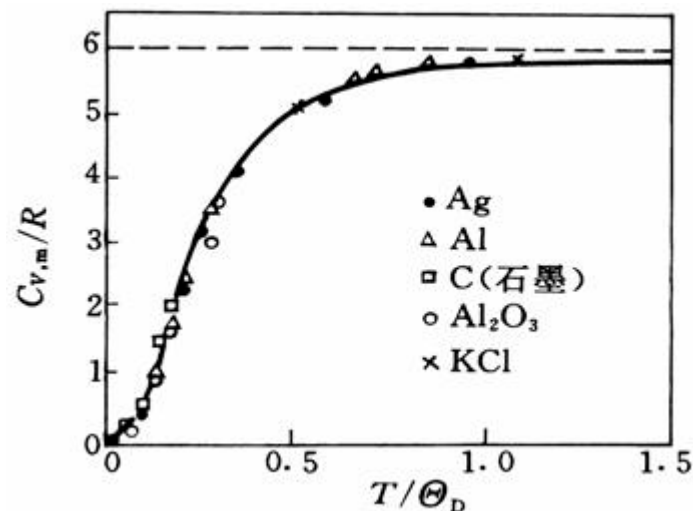
$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{2}kT = kT$$



$$U = 3NkT$$



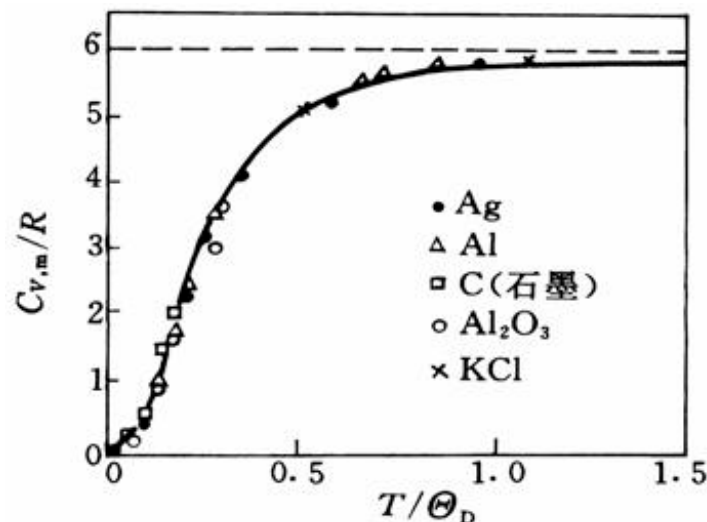
$$C_V = 3Nk$$



这个结果与1818年的杜隆-珀蒂实验结果相符合，称为杜隆-珀蒂定律。注意，在实验上固体的定容热容量不容易测量，但定压热容量容易测量，两者关系：

$$C_p = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

杜隆-珀蒂定律在室温和高温相当正确，但在低温下，和实验差别极大，低温下，定容热容量随着温度下降很快。



问题：

- (1) 低温下，为什么热容量反常？
- (2) 电子为什么不贡献热容量？

结论：在热容量方面，应引入量子化效应！

3. 量子化效应的引入

前面用能量均分定理讨论了固体的热容量，在常温和高范围内理论与实验相符，但低温不符合。爱因斯坦1907年首次用量子化效应解释了固体热容量随温度下降的实验事实！基本想法是：

固体中原子的振动可以看成 $3N$ 个一维振子的振动，Einstein 假设这个 $3N$ 个振子的固有振动频率都相同，以 ν 表示，但能量是量子化的。其能级（简并度为1）为：

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

每一个振子都定域在平衡位置附近振动，所以振子是可以分辨的，应遵从玻耳兹曼分布。

配分函数：

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} g(\varepsilon_n) e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)h\nu} \\ &= \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \end{aligned}$$

$$Z = (Z_1)^{3N} = \left(\frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right)^{3N}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = \frac{3N}{2} h\nu + \frac{3N h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk(\beta h\nu)^2 \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2}$$

每一个振子都定域在平衡位置附近振动，所以振子是可以分辨的，应遵从玻耳兹曼分布。此时无需吉布斯校正因子 $1/N!$

爱因斯坦引入一个特征温度 T_E ，描述最小能量量子 $kT_E = h\nu$

$$C_V = 3Nk \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2}$$

讨论：（1）高温时， $T \gg T_E$

分子取近似 $e^{T_E/T} \approx 1$ ，分母取近似 $e^{T_E/T} - 1 \approx T_E/T$

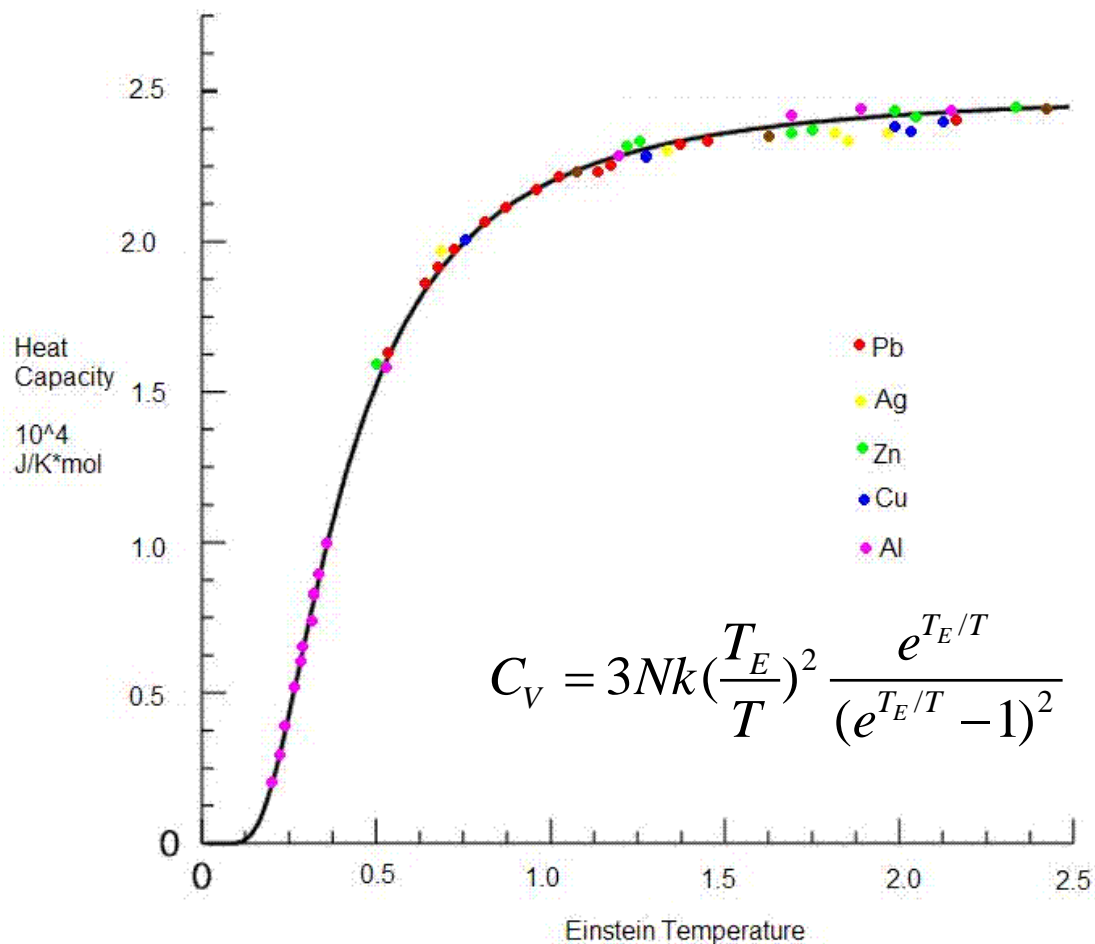
$$C_V = 3Nk \quad \text{与经典结果一致}$$

讨论：（2）低温时， $T \ll T_E$ ， $e^{T_E/T} - 1 \approx e^{T_E/T}$

$$C_V = 3Nk \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T}$$

$T \rightarrow 0K$ ， $C_V \rightarrow 0$ ，与实验结果定性相符！

定容比热 C_V ：体积给定时，温度每升高一度时所吸收的热量（能量）多少



- 高温时， T 很大，能级间距远小于 kT ，近似连续分布，量子化效应可忽略；
- 低温时， T 很小，能级间距远大于 kT ，热振动不能产生能级跃迁，所以量子化效应明显。温度升高一度不会带来能量变化，从而比热为零

结论

➤可以通过在玻尔兹曼统计中引入不确定关系（相空间离散化为相格）和能量量子化等特性，使其成为准量子化的统计理论。

➤但玻尔兹曼统计中粒子都是可分辨的，没有考虑到微观粒子的全同性和泡利不相容原理的影响。计算时就算增加一个吉布斯校正因子，也只能应用于简并度极低的情况。

因此玻尔兹曼统计基本不能应用于量子体系

例题：氢原子基态能级 $E_1=-13.6\text{eV}$ ，第一激发态能级 $E_2=-3.4\text{eV}$ ，求出在室温 $T=27^\circ\text{C}$ 时原子处于第一激发态与基态的数目比。

解：原子处于能级 E_l 的数目 N_l ，与处于该能级的概率 ρ_l 成正比，由于

$$\rho_l \propto \exp(-\beta E_l) = \exp(-E_l/kT)$$

因此有

$$\begin{aligned}\frac{N_2}{N_1} &= e^{-(E_2-E_1)/kT} = e^{-10.2 \times 1.6 \times 10^{-16} / 1.38 \times 10^{-23} \times 300} \\ &= e^{-394.2} = 1.58 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

因此在室温下，氢原子几乎都处于基态。

习题： P 227 10.8