

# 热力学与统计物理学笔记

程嘉杰

2023 年 7 月 1 日

## 目录

<b>第一章 热力学基本定理、方程</b>	<b>1</b>
1.1 四大定律 . . . . .	1
1.1.1 热力学温标 . . . . .	1
1.1.2 状态方程 . . . . .	2
1.1.3 做功 . . . . .	4
1.1.4 热容量 . . . . .	6
1.1.5 理想气体的能量变化 . . . . .	6
1.1.6 Carnot 循环 . . . . .	8
1.1.7 熵的计算 . . . . .	11
1.2 特性函数 . . . . .	13
1.2.1 Legendre 变换 . . . . .	13
1.2.2 热力学函数 . . . . .	14
1.2.3 Jacobi 行列式 . . . . .	15
1.2.4 Maxwell 关系 . . . . .	16
1.2.5 绝对熵 . . . . .	17
1.2.6 绝热过程 . . . . .	18
1.2.7 节流过程 . . . . .	18
<b>第二章 不同的体系</b>	<b>21</b>
2.1 理想气体 . . . . .	21
2.2 Van der Waals 气体 . . . . .	22
2.3 磁介质系统 . . . . .	24
2.4 光子气体 . . . . .	25
2.4.1 热量传递 . . . . .	27
2.4.2 黑洞热力学 . . . . .	28
2.5 等离子体 . . . . .	29
2.6 液体系统 . . . . .	30

<b>第三章 平衡与相变</b>	<b>32</b>
3.1 平衡判据和稳定判据 . . . . .	32
3.2 化学/相平衡 . . . . .	33
3.3 相图、相变 . . . . .	35
3.4 一阶相变 . . . . .	37
3.4.1 气液流体相变 . . . . .	37
3.4.2 临界指数 . . . . .	39
3.4.3 亚稳平衡：过冷/过热现象 . . . . .	41
3.4.4 Clapeyron 方程 . . . . .	42
3.5 二阶相变 . . . . .	43
3.5.1 $\lambda$ 相变 . . . . .	43
3.5.2 连续相变的临界现象 . . . . .	44
3.5.3 Landau 二阶相变理论 . . . . .	44
3.6 常规超导体 . . . . .	46
3.6.1 Bardeen-Cooper-Schrieffer 理论 . . . . .	47
3.6.2 Ginzburg-Landau 理论 . . . . .	48
3.7 多组元平衡 . . . . .	49
3.7.1 特性函数 . . . . .	49
3.7.2 混合理想气体 . . . . .	51
3.7.3 多组元复相平衡 . . . . .	51
3.7.4 化学平衡 . . . . .	54
<b>第四章 经典统计理论</b>	<b>55</b>
4.1 统计思维基础 . . . . .	55
4.1.1 概率论 . . . . .	55
4.1.2 物理思维 . . . . .	56
4.2 近独立子系组成的系统 . . . . .	57
4.2.1 微观态的量子描述 . . . . .	57
4.2.2 三大分布 . . . . .	59
4.2.3 配分函数 . . . . .	61
4.2.4 热力学定律的统计意义 . . . . .	63
4.2.5 特征温度 . . . . .	66
4.3 理想经典气体 . . . . .	67
4.3.1 理想单原子气体 . . . . .	67
4.3.2 理想双原子气体 . . . . .	70
4.4 基本定律 . . . . .	74
4.4.1 Maxwell-Boltzmann 速度分布定律 . . . . .	75
4.4.2 能均分定理 . . . . .	76
4.5 固体 . . . . .	77
4.5.1 态密度 . . . . .	77

4.5.2 Debye/Einstein 模型 . . . . .	79
4.5.3 顺磁性固体 . . . . .	81
<b>第五章 量子统计理论</b>	<b>85</b>
5.1 巨配分函数 . . . . .	85
5.1.1 巨势及物理量 . . . . .	86
5.1.2 自由 Bose/Fermi 气体 . . . . .	88
5.2 经典 Bose 气体 . . . . .	89
5.2.1 弱简并理想气体 . . . . .	89
5.2.2 Bose-Einstein 凝聚 . . . . .	91
5.2.3 再谈光子/声子气体 . . . . .	95
5.3 经典 Fermi 气体 . . . . .	98
5.3.1 强简并 Fermi 气体 . . . . .	98
5.3.2 金属中电子 . . . . .	100
5.3.3 白矮星/中子星 . . . . .	103
<b>第六章 系综理论</b>	<b>108</b>
6.1 经典系综理论 . . . . .	108
6.1.1 Liouville 定理 . . . . .	109
6.2 量子系综理论 . . . . .	110
6.3 微正则系综 . . . . .	113
6.3.1 热力学特性函数: 熵 . . . . .	113
6.3.2 理想气体 . . . . .	114
6.3.3 谐振子系统 . . . . .	115
6.3.4 顺磁系统 . . . . .	116
6.4 正则系综 . . . . .	117
6.4.1 热力学特性函数: 自由能 . . . . .	117
6.4.2 理想气体 . . . . .	119
6.4.3 实际气体: 两体近似 . . . . .	119
6.4.4 谐振子系统 . . . . .	121
6.4.5 正则系统涨落: 能量涨落 . . . . .	122
6.4.6 铁磁-顺磁相变 . . . . .	123
6.5 巨正则系综 . . . . .	130
6.5.1 热力学特性函数: 巨热力学势 . . . . .	130
6.5.2 近独立粒子系统 . . . . .	132
6.5.3 理想气体 . . . . .	133
6.5.4 实际气体: Mayer 集团展开 . . . . .	133
6.5.5 巨正则系综涨落: 粒子数、能量涨落 . . . . .	137

<b>第七章 非平衡理论</b>	<b>140</b>
7.1 气体输运 . . . . .	140
7.1.1 粒子运动参数 . . . . .	140
7.1.2 输运/扩散方程 . . . . .	141
7.2 Boltzmann 方程 . . . . .	143
7.2.1 Boltzmann 积分微分方程 . . . . .	144
7.2.2 Boltzmann 方程弛豫时间近似 . . . . .	145
7.2.3 电导率/热导率 . . . . .	146
7.3 $H$ -定理 . . . . .	150
7.3.1 细致平衡原理 . . . . .	151
7.3.2 $H$ -定理和熵函数 . . . . .	152
7.3.3 守恒定律/流体力学方程 . . . . .	152
7.4 涨落理论 . . . . .	154
7.4.1 涨落的广义系综理论 . . . . .	154
7.4.2 涨落的空间/时间相关性 . . . . .	157
7.4.3 Brown 运动 . . . . .	163
7.4.4 Fokker–Planck 方程 . . . . .	167
<b>附录 A 考试题目</b>	<b>172</b>
<b>附录 B 数学物理知识</b>	<b>172</b>
B.1 多重对数函数及化学势 . . . . .	173
B.2 声波/激波 . . . . .	176

# 第1章 热力学基本定理、方程

学科	模型	参数	规律
力学	质点, 刚体, 理想弹性体, 理想流体	位置 $\mathbf{r}$ , 速度 $\mathbf{v}$ , 力 $\mathbf{F}$ 加速度 $\mathbf{a}$ , 动量 $p$ 动能 $K$ 、势能 $U$ 哈密顿量 $H$ 压强 $p$	$\mathbf{r} = \mathbf{v} t$ $\mathbf{F} = m\mathbf{a} = \dot{\mathbf{p}}$ $E = K + U = C$ $\dot{\mathbf{p}} = -\partial_{\mathbf{r}} H$ $\dot{\mathbf{r}} = \partial_p H$
电磁学	点电荷, 磁偶极矩, 电磁介质	电量 $Q$ , 电流 $I$ , 磁矩 $\mathbf{M}$ 电磁场强度, 电位移矢量 电磁场能、动量 哈密顿量 $H$	库伦定律 Maxwell 方程 $E = \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}}{2} + \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{2}$ $\dot{\mathbf{p}} = -\partial_{\mathbf{r}} H$
化学	化学组元 $N_2, H_2$	物质的量, 摩尔数 $n_{N_2}, n_{H_2}$	化学反应式 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
热力学	热力学 平衡态、 准静态过程	温度 $T$ , 内能 $U$ , 熵 $S$ 自由能 $F$ , Gibbs 自由能 $G$ 化学势 $\mu$	状态方程 热力学三定律

对于不同的物理学科, 具有不同的参数表达, 在热力学中, 我们着重选取了状态参量, 例如  $(p, V, n)$  可以构成一个描述一个开放系统的状态的参数组, 他们在热学中可以用相图来表示。还可以更详细分为广延量、强度量见后文注 3.1。下面对一些基础的热力学基本定理、数学手段进行介绍。

## 1.1 四大定律

**定理 1.1** (热力学第零定律). Carathéodory, H.Fowler 指出, 两个系统若处于热平衡 (热接触后的长时间不再发生能量交换), 那么他们必定存在某个相等的热参量, 定义为温度。

由此, 我们可以推广到三个物体或者更多物体的热平衡。

### 1.1.1 热力学温标

经验温标的三要素: 测温物质及其属性、定标点 (常常选用相变点如水的三相点)、测温属性的函数关系 (常用线性关系)。

例如某种物质在温度  $t_1$  和  $t_2$  时的体积为  $V_1$  和  $V_2$ , 则可以定义温标为

$$t = \frac{V - V_1}{V_2 - V_1} (t_2 - t_1) + t_1 \quad (1.1)$$

将该公式写成  $V$  随温度变化形式, 得到

$$V = V_1 + \frac{V_2 - V_1}{t_2 - t_1} (t - t_1) \quad (1.2)$$

实验表明，对于理想气体（可以认为一般气体在压强极低时候近似于理想气体，因为分子距离较大相互作用能小），此时可以得到关系

$$V = \left( \frac{V_0}{273.15} \right) t + V_0 \quad (1.3)$$

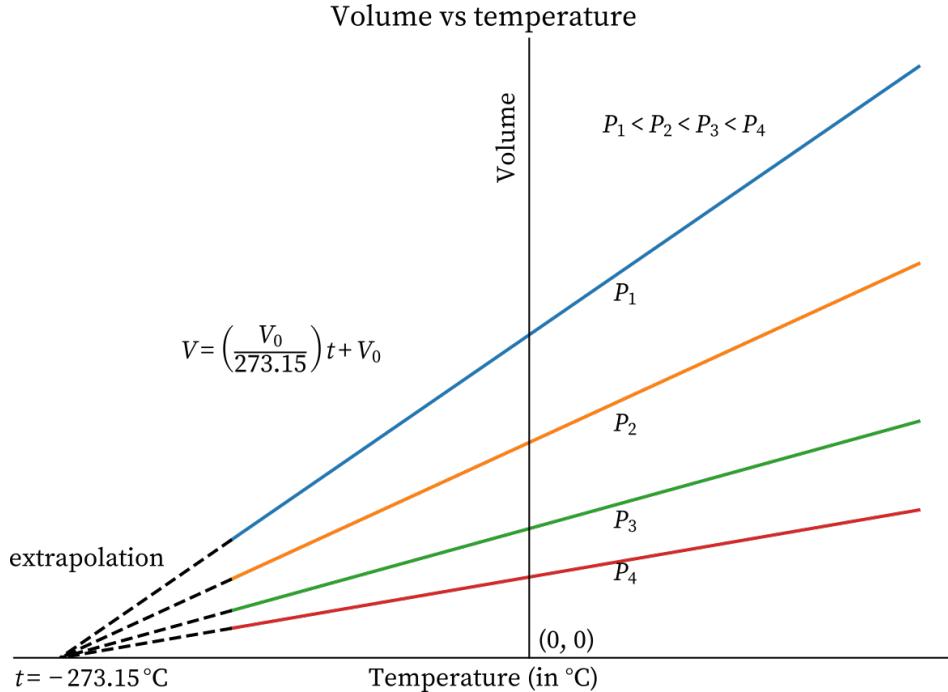


图 1: 理想气体温标

可以看到，在不同压强下体积趋近于 0，温度趋近于定值 (-273.15°C) 即绝对零度，将温度零点移动到这里后，理想气体满足

$$\frac{pV}{T} = \text{const.} \quad (1.4)$$

故热力学温标  $T$  定义为

$$T = t + 273.15 \quad (\text{K}) \quad (1.5)$$

也可以用水三相点定标，借助三相点的温度和体积，温度记为

$$T = \frac{V}{V_{tr}} T_{tr} \quad (1.6)$$

### 1.1.2 状态方程

状态方程描述：在热力学平衡条件下，系统的变量之间的一个函数关系，可以形式写作  $f(\text{几何、力学、电磁、化学、温度变量}) = 0$ ，具体形式将在第二章介绍，下面进行数学关系描述，可以将其写作

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0 \quad (1.7)$$

抽象出三个参数（假设其他参数在过程中不变），那么这个三个参数就互相依赖

$$f(x, y, z) = 0 \quad (1.8)$$

进行微分展开

$$\begin{aligned} x &= x(y, z), \quad dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \\ y &= y(x, z), \quad dy = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \end{aligned} \quad (1.9)$$

由此得到

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left[ \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz \quad (1.10)$$

于是比较微分的系数得到两个热力学中非常重要的微分关系

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1 \quad (1.11a)$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (1.11b)$$

其中，式 1.11a 可以应用于微分关系倒数计算，式 1.11b 用于三微分的交换。写成具体  $(p, V, T)$  系统

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \quad (1.12a)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1 \quad (1.12b)$$

从式 1.12b 出发，定义三个常用的状态方程测量相关的物理量

(1) 体膨胀系数  $\alpha_p$ ：

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.13)$$

$\alpha_p$  给出在等压过程中，温度升高或降低单位温度体积变化的比例。

(2) 压强系数  $\beta_V$ ：

$$\beta_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.14)$$

$\beta_V$  给出在等容过程中，温度升高或降低单位温度压强变化的比例。

(3) 等温压缩系数  $\kappa_T$ ：

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.15)$$

$\kappa_T$  给出在等温过程中，压强升高或降低单位压强体积变化的比例。

同样由式 1.12b，三个系数满足

$$\alpha_p = \kappa_T \beta_V p \quad (1.16)$$

测出这三个物理量可以用于反解状态方程。

**定理 1.2(热力学第一定律).** 热量、做功对内能的影响: 内部能量  $U$  的增加可以通过从外界吸热和外界做功得到, 由此热力学第一定律是能量守恒定律对非孤立系统的扩展。

由于做功的符号定义 (可假想一个膨胀的气缸), 外界对系统做功为  $-\Delta W$ , 吸热  $\Delta Q$ , 内能的改变为

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \text{ 或 } \Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (1.17)$$

对于无限小的元过程, 热力学第一定律可写成

$$dQ = dU + dW \quad (1.18)$$

其中,  $Q, W$  与具体过程有关, 用  $d$  表示, 而  $U$  只和状态有关, 用  $d$  表示变化量

### 1.1.3 做功

当我们讨论热力学过程时候, 由于严格可逆过程不存在, 我们希望在相图上给出一个热力学变化函数, 所以我们近似将中间过程看做平衡态 (此时系统各个参数是稳定均一的), 称为准静态过程, 这也是符合可逆过程的性质的。但是, 不可逆过程的中间态不是热平衡态, 无法在相图上用实线表达。做功有这样几个形式

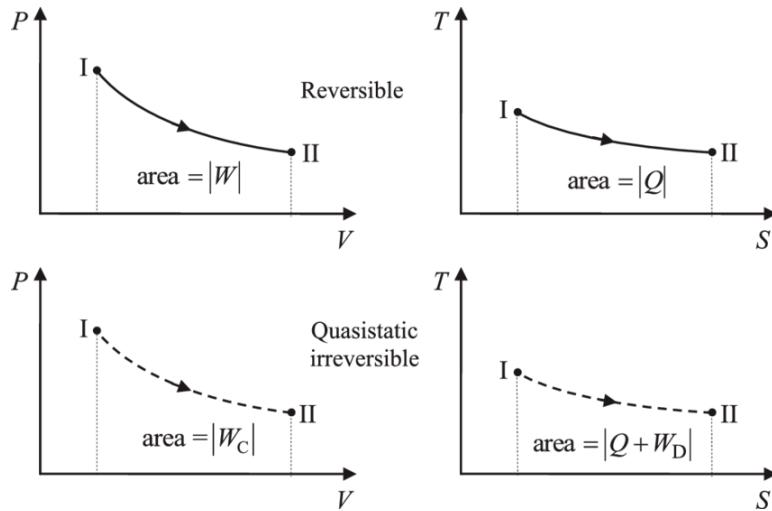


图 2: 准静态过程图示

(1) 气体膨胀对外做功:

$$dW = p dV, \quad \Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1.19)$$

(2) 弹性棒、绳受拉力对外做功

$$dW = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}, \quad \Delta W = - \int_{l_1}^{l_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} \quad (1.20)$$

(3) 液体表面膜对外做功

$$dW = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = -\sigma \cdot dA, \quad \Delta W = - \int_{A_1}^{A_2} \sigma \cdot dA, \quad (1.21)$$

其中,  $A$  为两倍液面膜的面积, 因为两侧都有表面张力牵拉

## (4) 电介质对外做功

$$dW = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n q_i \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \mathbf{E} \cdot d\mathbf{p}_i = -\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}, \quad \Delta W = - \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \quad (1.22)$$

其中，电偶极矩为  $\mathbf{p} = ql$ ，于是电极化强度

$$\mathbf{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \quad (1.23)$$

## (5) 磁介质对外做功，首先考虑感应电动势，

$$V = -\mathbf{B} \cdot \frac{dS}{dt} \quad (1.24)$$

由于磁矩为  $\mu_i = IS_i$ ，磁化强度（宏观磁矩）为

$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \mu_i \quad (1.25)$$

所以， $d\mathbf{M} = Id\mathbf{S} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n d\mu_i$  于是做功

$$dW = -VI \cdot dt = -\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \mathbf{B} \cdot d\mu_i = -\mathbf{B} \cdot d\mathbf{M}, \quad \Delta W = - \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{M} \quad (1.26)$$

(6) 电池 ( $V$  是电动势,  $q$  为电荷)

$$dW = -Vdq = -VI dt, \quad \Delta W = - \int -VI dt \quad (1.27)$$

(7) 粒子数交换的开放系统 ( $\mu$  为化学势)

$$dW = -\mu dN, \quad \Delta W = - \int \mu dN \quad (1.28)$$

一般化的，写成外界广义  $Y$  乘以广义位移  $y$  对系统做功做功，有

$$dW_{外} = Y dy, \quad dW = -Y dy, \quad \Delta W = - \int Y dy \quad (1.29)$$

表 1: 常见对外做功的广义力、广义位移

系统	$Y$	$y$	$dW$
气体	$-p$	$V$	$p dV$
弹性棒	$\mathbf{F}$	$\mathbf{l}$	$-\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}$
液体膜	$\sigma$	$\mathbf{A}$	$-\sigma \cdot d\mathbf{A}$
电介质	$\mathbf{E}$	$\mathbf{P}$	$-\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$
磁介质	$\mathbf{B}$	$\mathbf{M}$	$-\mathbf{B} \cdot d\mathbf{M}$
开放系统	$\mu$	$N$	$-\mu dN$

### 1.1.4 热容量

为了描述内能随温度的变化，引入热容，对某个特定过程  $x$ ，热容定义为单位温度的热量改变

$$C_x = \frac{dQ}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad \Delta Q = \int C_x dT \quad (1.30)$$

在最常见的等容热容，

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \quad (1.31)$$

以及等压热容为

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \left( \frac{d(U + pV)}{dT} \right)_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \quad (1.32)$$

引入一个态函数——焓  $H = U + pV$

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (1.33)$$

### 1.1.5 理想气体的能量变化

根据 Joule 定律，从气体的自由膨胀实验中得到气体的内能只与温度有关而与其体积无关，即理想气体内能仅是温度的函数

$$U = U(T) \quad (1.34)$$

下面讨论理想气体几种过程，统一的形式为  $pV^n = \text{const.}$

1. 等压过程:  $n = 0, p = \text{const.}$

$$\Delta W = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1) \quad (1.35)$$

系统做的功取自外界热源和系统内能的减少。

2. 等容过程:  $n = \infty, Vp^{1/n} = V = \text{const.}$

$\Delta W = 0$ , 故  $\Delta U = \Delta Q$ , 系统内能的增加等于系统从外界吸收的热量。

3. 等温过程:  $n = 1, pV \propto T, \quad U(T) = \text{const.}$  根据式 2.1 理想气体状态方程假设  $pV = nRT$

$$\Delta W = \int_1^2 p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.36)$$

理想气体在等温过程中内能不变，系统做的功取自外界热源。

4. 绝热过程:  $n = \gamma, pV^\gamma = \text{const.}$  这个式子成立原因如下：定义绝热指数（和气体自由度有关）

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (1.37)$$

以及利用关系

$$C_p - C_V = \frac{\partial(pV)}{\partial T} = nR \quad (1.38)$$

所以用绝热指数表达的等容热容、等压热容

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \quad (1.39)$$

绝热过程中， $dQ=0$ ，没有与外界的热量交换，

$$dU = C_V dT = -pdV \quad (1.40)$$

由于  $T = \frac{pV}{nR} = \frac{pV}{C_p - C_V}$ ，将其展开成  $(p, V)$  微分

$$dT = \frac{1}{C_V} \frac{1}{\gamma-1} (pdV + Vdp) \quad (1.41)$$

代回到式 1.40，得到

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (1.42)$$

于是给出理想气体的绝热状态方程

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (1.43)$$

绝热过程还满足

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}, \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const.} \quad (1.44)$$

再利用功能关系式 1.40，热容式 1.39，得到绝热过程的理想气体做功

$$\begin{aligned} \Delta W &= -\Delta U = -C_V \Delta T = -C_V (T_2 - T_1) \\ &= \frac{nR}{1-\gamma} (T_2 - T_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma} \end{aligned} \quad (1.45)$$

理想气体的绝热指数  $\gamma$  和分子的自由度  $f$  之间，近似有以下的关系：

$$\gamma = \frac{f+2}{f}, \quad f = \frac{2}{\gamma-1} \quad (1.46)$$

5. 多方过程:  $pV^n = \text{const.}$

根据  $pV^n = X$ ，则元功

$$dW = pdV = \frac{X}{V^n} dV \quad (1.47)$$

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_1^2 \frac{X}{V^n} dV = \frac{1}{1-n} \left( \frac{X}{V_2^{n-1}} - \frac{X}{V_1^{n-1}} \right) = \frac{1}{1-n} \left( \frac{XV_2}{V_2^n} - \frac{XV_1}{V_1^n} \right) \\ &= \frac{1}{1-n} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{nRT_2 - nRT_1}{1-n} \end{aligned} \quad (1.48)$$

内能计算参考绝热过程的式 1.45，得到

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = \int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \\ &= C_V (T_2 - T_1) = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma-1} \end{aligned} \quad (1.49)$$

故多方过程的热量变化

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = \left( \frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{n-1} \right) nR(T_2 - T_1) \quad (1.50)$$

当  $n=\gamma$  时，回到绝热过程的情形，无热量变化

### 1.1.6 Carnot 循环

这是一种法国物理学家 Sadi Carnot 在 1824 年提出的理想热力学循环，由两个等温、两个绝热过程组成，这四个过程均为可逆过程，利用卡诺循环可以驱动热机在高温热源  $T_1(T_H)$  和低温热源  $T_2(T_C)$  之间传递热量。

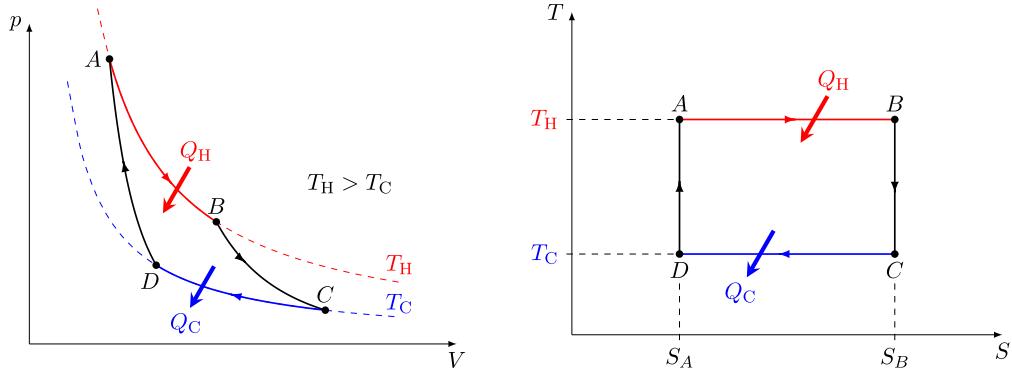


图 3: 卡诺循环的相图

卡诺循环的步骤拆解如下（假设是理想气体）

1. 等温膨胀 ( $A \rightarrow B$ ): 态  $1(p_1, T_1, V_1)$  到态  $2(p_2, T_1, V_2)$ , 满足等温 Boyle 定律

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_2}{p_1} \quad (1.51)$$

而且内能  $\Delta U_{12} = 0$ , 于是吸热等于对外做功

$$\Delta W_{12} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \Delta Q_{12} = \Delta W_{12} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.52)$$

2. 绝热膨胀 ( $B \rightarrow C$ ): 态  $2(p_2, T_1, V_2)$  到态  $3(p_3, T_2, V_3)$ , 满足绝热状态方程  $pV^\gamma = \text{const}$ . 在此过程中的热量不变  $\Delta Q_{23} = 0$ , 于是对外做功和内能

$$\Delta W_{23} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{1 - \gamma}, \quad \Delta U_{23} = -\Delta W_{23} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \quad (1.53)$$

3. 等温压缩 ( $C \rightarrow D$ ): 态  $3(p_3, T_2, V_3)$  到态  $4(p_4, T_2, V_4)$ , 同样满足等温 Boyle 定律  $\frac{V_3}{V_4} = \frac{p_3}{p_4}$ , 而且内能  $\Delta U_{34} = 0$

$$\Delta W_{34} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}, \quad \Delta Q_{34} = \Delta W_{34} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1.54)$$

4. 绝热压缩 ( $D \rightarrow A$ ): 态  $4(p_4, T_2, V_4)$  到态  $1(p_1, T_1, V_1)$ , 同样满足绝热状态方程  $pV^\gamma = \text{const}$ . 在此过程中的热量不变  $\Delta Q_{41} = 0$ , 于是对外做功和内能

$$\Delta W_{41} = \frac{nR(T_1 - T_2)}{1 - \gamma}, \quad \Delta U_{41} = -\Delta W_{41} = \frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \quad (1.55)$$

于是, Carnot 一圈循环的系统对外总做功为

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41} = \Delta W_{12} + \Delta W_{34} \\ &= nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \end{aligned} \quad (1.56)$$

给出热机效率的定义,

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{吸}}} = \frac{Q_{\text{吸}} - Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}} \quad (1.57)$$

根据绝热过程满足式 1.44,

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{r-1}}, \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (1.58)$$

于是可以计算 Carnot 循环的热机效率

$$\eta = \frac{W_{12} + W_{34}}{Q_{12}} = 1 + \frac{T_2 \ln(V_2/V_1)}{T_1 \ln(V_4/V_3)} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.59)$$

Carnot 循环的热机效率仅与温度有关。

如果要考虑从低温冷源取出热量同样有一个制冷系数  $\eta'$ , 定义为从低温热源取出的热量比上外界做功

$$\eta' = \frac{Q_{\text{放}}}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (1.60)$$

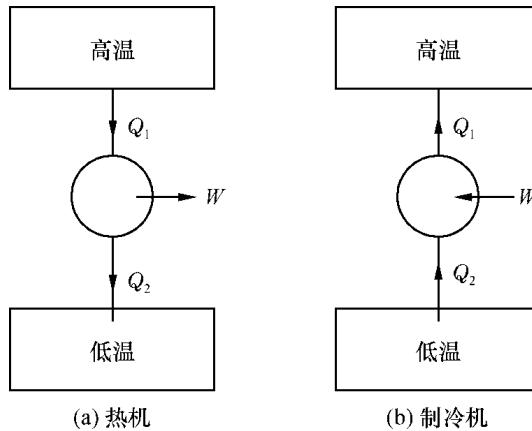


图 4: 热机、制冷机

值得注意的是, 体积比值关系式 1.58 蕴含着一个不变量, 由于

$$\frac{\Delta Q_{12}}{T_1} + \frac{\Delta Q_{34}}{T_2} = nR \ln \frac{V_2 V_4}{V_1 V_3} = 0 \quad (1.61)$$

于是对于一个完整的 Carnot 循环

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (1.62)$$

一个重要结论是: 任何可逆循环可以分解为无限多个 Carnot 微循环构成, 由此他们的  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$  均成立, 这是一个可逆循环不变量, 定义为态函数熵

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1.63)$$

**定理 1.3 (热力学第二定律).**

*Clausius* 表述: 在不引起其它变化前提下, 在不引起其它变化前提下, 不可能将热量从低温物体转移到高温物体;

*Kelvin* 表述: 在不引起其它变化前提下, 不可能从单一热源吸热全部用于做功。

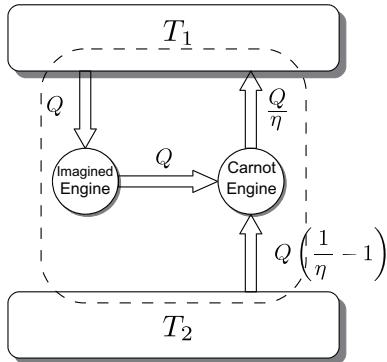


图 5: 证明 Clausius 表述和 Kelvin 表述等价性

热力学第二定律直接否定了第二类永动机存在的可能性。

接下来需要讨论效率的问题，什么热机的效率最高？这里引入 Carnot 定理

**定理 1.4 (Carnot 定理).** 所有工作于同温热源和同温冷源之间循环过程中可逆循环效率最大，而且工作于同温热源和同温冷源之间的可逆循环的效率均相同

$$\eta_R = \frac{W}{Q_1} \geq \eta \quad (1.64)$$

对此，我们在下面的热机图中给出证明 假设一不可逆热机，其热源为  $T_1$  及  $T_2$ ，其热效率为  $\eta$ ，此

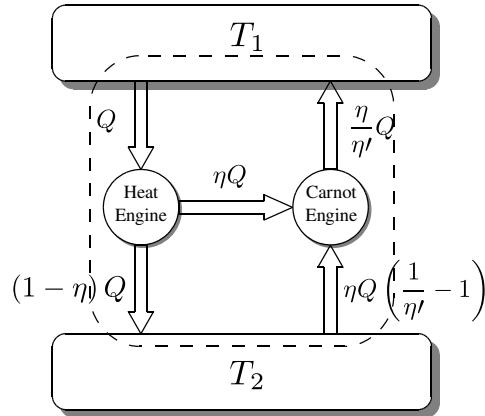


图 6: 反证法证明 Carnot 定理

热机和一个效率为  $\eta_R = \eta'$  的逆卡诺热机，依上的方式组合成一个热力学循环，不可逆热机产生的功为逆卡诺热机的工作来源。若  $\eta = \eta'$ ，则此热力学循环对系统没有任何影响，与不可逆性矛盾，因此不成立。若  $\eta > \eta'$ ，则此热力学循环可由低温热源  $T_2$  取出

$$\Delta Q = \eta Q \left( \frac{1}{\eta'} - 1 \right) - (1-\eta)Q = Q \left( \frac{\eta}{\eta'} - 1 \right) > 0 \quad (1.65)$$

的能量，将此能量释放到高温热源  $T_1$ ，且不引起其他变化，违反热力学第二定律，也无法成立。因此结论为  $\eta < \eta'$ ，不可逆热机的效率  $\eta$  较卡诺热机的效率  $\eta'$  低。

### 1.1.7 熵的计算

由于可逆卡诺循环的效率为

$$\eta_R = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.66)$$

对于任一循环的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1.67)$$

于是做功

$$\frac{T_2}{T_1} \leq \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (1.68)$$

将无限多个微循环叠加起来，得到

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (1.69)$$

等号代表着可逆循环

将一个不可逆过程 I 从 A 到 B, 而一个可逆过程 R 从 B 回到 A, 对此循环有

$$\oint_{H+I} \frac{dQ}{T} = \int_{A(I)}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B(R)}^A \frac{dQ}{T} < 0 \quad (1.70)$$

其中可逆过程可倒过来, 得

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{A(-R)}^B \frac{dQ}{T} > \int_{A(I)}^B \frac{dQ}{T} \quad (1.71)$$

上面两种情况合起来就可得到 (可逆取等号, 不可逆取大于号)

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (1.72)$$

对于孤立绝热系统, 右边一项为 0, 于是

$$S_f - S_i \geq 0, \quad d_i S \geq 0 \quad (1.73)$$

**定理 1.5 (熵增原理).** 热力学系统从一个平衡态到另一平衡态的过程中, 其熵永不减少: 若过程可逆, 则熵不变; 若不可逆, 则熵增加。

熵流、熵产生

可逆过程有

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1.74)$$

于是定义熵流  $d_e S$  (系统和外界交换的熵)

$$d_e S = \frac{dQ}{T} \quad (1.75)$$

不可逆过程有

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (1.76)$$

于是将多出来部分定义为熵产生 (系统内部的不可逆过程引起的熵增), 根据熵增定理 1.5, 熵产生总是大于零 (不可逆过程) 或等于零 (可逆过程). 对于任意一个不可逆过程, 既有熵流也有熵产生

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1.77)$$

下式常常省去了后一项, 因为可逆过程  $d_i S = 0$

$$dQ = T d_e S = T dS - T d_i S = dU + dW \quad (1.78)$$

### 考虑熵流后的计算

(1) 系统和大热源接触, 外界对系统做功  $W$  转化成热量  $Q$  传给大热源, 变成大热源的内能. 过程终了时系统状态无变化, 所以系统的熵不变

$$\Delta S(\text{系统}) = 0 \quad (1.79)$$

大热源的熵增加

$$\Delta S(\text{环境}) = \frac{+Q}{T} = \frac{W}{T} \quad (1.80)$$

我们把系统的熵变和环境的熵变之和称为宇宙的熵变, 所以

$$\Delta S(\text{宇宙}) = \Delta S(\text{系统}) + \Delta S(\text{环境}) = \frac{W}{T} \quad (1.81)$$

(2) 系统不和大热源接触, 与外界绝热在此过程中有能量损耗, 是一个不可逆过程. 外界对系统做的功  $W$  转化成热量, 变成系统的内能, 使系统的温度升高, 从  $T_i$  升至  $T_f$ . 假定保持压强不变. 为了计算此不可逆过程的熵产生, 可以选择一个等压可逆过程, 初态为  $(T_i, p)$ , 终态为  $(T_f, p)$ . 此过程的熵变为(假定  $C_p$  为常数)

$$\Delta S(\text{系统}) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (1.82a)$$

$$\Delta S(\text{环境}) = 0, \quad \Delta S(\text{宇宙}) = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (1.82b)$$

(3) 气体的自由膨胀过程, 在此过程中, 体积从  $V_i$  变到  $V_f$  由于理想气体自由膨胀过程温度不变, 所以  $T_i = T_f = T$ . 可用一个可逆等温过程来计算熵变

$$\Delta S(\text{系统}) = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dQ}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dU + dW}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dW}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (1.83)$$

这里用了理想气体的内能仅是温度的函数. 自由膨胀是绝热进行的, 所以

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{环境}) &= 0 \\ \Delta S(\text{宇宙}) &= nR \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned} \quad (1.84)$$

(4) 热传导过程: 热量  $Q$  从一个热源(温度为  $T_1$ )通过一个系统传给一个冷源(温度为  $T_2$ ), 系统保持不变. 在此不可逆过程中, 有

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{系统}) &= 0 \\ \Delta S(\text{热源}) &= -\frac{Q}{T_1} \\ \Delta S(\text{冷源}) &= +\frac{Q}{T_2} \\ \Delta S(\text{环境}) &= \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \end{aligned} \quad (1.85)$$

(5) 两种不同气体的互扩散: 一个容器的体积为  $2V$ , 中间用一个隔板把两种不同气体分开, 两种气体的温度均为  $T$ , 体积各为  $V$ , 然后把隔板抽掉, 互扩散后达到充分混合. 此不可逆过程可看成两个理想气体的自由膨胀. 设两种气体的质量均为  $1 \text{ mol}$ , 对每个气体的熵变为

$$\Delta S_1 = \Delta S_2 = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln 2 \quad (1.86)$$

总熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2R \ln 2 \quad (1.87)$$

但假如是同种气体，则总熵变化为 0，这是因为信息熵的存在。

(6) 热传导棒的熵变：一个初态是非平衡态而终态是平衡态的情况。一根长  $L$  的均匀金属棒，截面积为  $A$ ，两端分别与热库 ( $T_1$ ) 和冷库 ( $T_2$ ) 接触达到热稳定态。然后与热库和冷库脱离，这时棒与外界热绝缘，经过一段时间后，整根金属棒由于内部的热传导，最后达到平衡态，终温为  $T_f$ ，现计算此过程的熵变。

用局部平衡假设，虽然初态时棒处于非平衡态，但在  $x$  处的小体积元  $A dx$  可认为处在平衡态，这样对小体积元来说初态和终态均是平衡态。先计算小体积元的熵变，然后对整根金属棒积分就可得到热传导棒的熵变。设金属棒的密度为  $\rho$ ，小体积元的质量为  $\rho A dx$ ，材料的比热容  $C_p$  与温度无关，则小体积元的热容量为： $C_p \rho A dx$ 。小体积元的温度变化  $dT$  时，吸收(或放出)热量  $dQ = C_p \rho A dx dT$ 。小体积元从温度  $T_i$  变到  $T_f$  的熵变为  $dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T}$ ，其中

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad T_i = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{L} x \quad (1.88a)$$

$$dS = C_p \rho A dx \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_p \rho A dx \ln \frac{T_f}{T_i} = -C_p \rho dx \ln \left( \frac{T_1}{T_f} - \frac{T_1 - T_2}{LT_f} x \right) \quad (1.88b)$$

对棒积分得总熵变

$$\begin{aligned} \Delta S &= -C_p \rho A \int_0^L \ln \left( \frac{T_1}{T_f} - \frac{T_1 - T_2}{LT_f} x \right) dx \\ &= C_p \rho AL \left( 1 + \ln T_f + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln T_2 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} \ln T_1 \right) \end{aligned} \quad (1.89)$$

## 1.2 特性函数

根据热力学第一、第二定律，以及式 1.78 的讨论， $d_i S = 0$ ，

$$TdS = dU + dW \quad (1.90)$$

由于  $dW = Y dy$ ，对于气体系统可逆元过程  $Y = p$ ， $y = V$ ，则内能的微分表达式

$$dU = TdS - pdV \quad (1.91)$$

其中，温度  $T$  和熵  $S$ ，压强  $p$  和体积  $V$  是两对共轭变量，(还有化学势  $\mu$  和粒子数  $N$ ，应该如何改变函数形式，使得函数里包含的信息保持不变？)

### 1.2.1 Legendre 变换

对于一个函数  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n. \quad (1.92)$$

可简写为:  $df = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 + \cdots + y_n dx_n$ . 利用

$$d(xy) = x dy + y dx \Rightarrow y dx = -x dy + d(xy) \quad (1.93)$$

则有

$$d(x_1 y_1 + x_2 y_2 + \cdots + x_n y_n - f) = x_1 dy_1 + x_2 dy_2 + \cdots + x_n dy_n \quad (1.94)$$

则定义一种 Legendre 变换 (也可以仅共轭其中一项)

$$\tilde{f}(y_1, y_2, \dots, y_n) = \sum x_i y_i - f \quad (1.95)$$

$\tilde{f}$  和  $f$  的微分表达蕴含同样的信息

### 1.2.2 热力学函数

可以通过 Legendre 变换写出内能、焓、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能

$$\text{内能: } U = U(S, V) \quad dU = T dS - p dV \quad (1.96a)$$

$$\text{焓: } H = H(S, p) = U + pV \quad dH = T dS + V dp \quad (1.96b)$$

$$\text{Helmholtz 自由能: } F = F(T, V) = U - TS \quad dF = -SdT - pdV \quad (1.96c)$$

$$\text{Gibbs 自由能: } G = G(T, p) = U - TS + pV \quad dG = -SdT + V dp \quad (1.96d)$$

$$= F + pV = H - TS \quad (1.96e)$$

在解决实际问题时, 常常根据自变量的特点选择合适的热力学函数, 如以  $(T, V)$  为参数给出几个热力学函数表达式, 根据 Helmholtz 自由能的表达式, 可以得到

$$F = F(T, V) = U - TS, \quad dF = -SdT - pdV \quad (1.97)$$

根据偏导数关系, 得到状态方程

$$p = p(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = S(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (1.98)$$

这里我们引入常用的热容计算式

$$C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{T \Delta S}{\Delta T} \Big|_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (1.99)$$

则该参数下的等容热容

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (1.100)$$

另外三个热力学函数表达为

$$U = U(T, V) = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (1.101a)$$

$$G = G(T, V) = F + pV = F - V \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (1.101b)$$

$$H = H(T, V) = U + pV = F + TS + pV = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - V \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (1.101c)$$

### 1.2.3 Jacobi 行列式

热力学量涉及变量变换时偏微分之间的关系变换利用 Jacobi 行列式计算。对于

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u(x, y) \\ v(x, y) \end{pmatrix} \quad (1.102)$$

求偏导数得到

$$\begin{pmatrix} du \\ dv \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x dy \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} = J \begin{pmatrix} u, v \\ x, y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} \quad (1.103)$$

Jacobi 行列式定义为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} &= \left| J \begin{pmatrix} u, v \\ x, y \end{pmatrix} \right| = \left| \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} \right| \\ &= \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \end{aligned} \quad (1.104)$$

其中，有一些常用化简式子：

(1) 偏微分用 Jacobi 行列式表示

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left| \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial y}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} \right| = \left| \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right| \quad (1.105)$$

(2) 互换奇数次行/列，行列式变号（相当于改变两个参量的位置）

$$\begin{aligned} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} &= - \frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(v, u)}{\partial(y, x)} \\ \left| \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} \right| &= - \left| \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} \right| = - \left| \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \\ \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \end{pmatrix} \right| \end{aligned} \quad (1.106)$$

(3) 矩阵乘积的行列式 = 行列式的乘积，

$$\frac{\partial(s, t)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(s, t)}{\partial(u, v)} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \quad (1.107)$$

可以证明

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} ds \\ dt \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u \\ \left(\frac{\partial t}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} du \\ dv \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u u \\ \left(\frac{\partial t}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_u u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.108)$$

(4) 逆矩阵的行列式 = 行列式的逆, 由于

$$\begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} du \\ dv \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u \\ \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} du \\ dv \end{pmatrix} \quad (1.109)$$

得到逆变换

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = 1 / \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \quad (1.110)$$

值得注意的是, 对于多参量也有相应的 Jacobi 矩阵性质

#### 1.2.4 Maxwell 关系

在热力学运算中, 常常会根据参量变换来调整易求解的偏微分, 根据 Schwarz 定理, 光滑函数二阶偏微分和微分次序无关, 可以推导出 Maxwell 关系, 推导如下, 将  $U = U(p, V)$

$$dU = TdS - pdV = T \frac{\partial S}{\partial p} dp + \left( T \frac{\partial S}{\partial V} - p \right) dV \quad (1.111)$$

于是根据二阶导求导次序可以交换

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial p \partial V} &= \frac{\partial}{\partial V} \left( T \frac{\partial S}{\partial p} \right) = \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial p} + T \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial V} \\ &= \frac{\partial}{\partial p} \left( T \frac{\partial S}{\partial V} - p \right) = \frac{\partial T}{\partial p} \frac{\partial S}{\partial V} + T \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial V} - 1 \end{aligned} \quad (1.112)$$

得到 Maxwell 关系, 即

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1 \Leftrightarrow \frac{\partial T}{\partial p} \frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial p} = 1 \quad (1.113)$$

Maxwell 关系代表着两个相空间的元面积相等, 我们还可以以各种热力学函数为基础给出不同的形式的 Maxwell 关系

$$U = U(S, V), \quad dU = TdS - pdV \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (1.114a)$$

$$H = H(S, p), \quad dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (1.114b)$$

$$F = F(T, V), \quad dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.114c)$$

$$G = G(T, p), \quad dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.114d)$$

借助 Maxwell 关系, 可以实现热容之间两个重要的等式

(1) 热容间比例关系

$$\frac{C_y}{C_x} = \frac{T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_y}{T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x} = \frac{\frac{\partial(S, y)}{\partial(T, y)}}{\frac{\partial(S, x)}{\partial(T, x)}} = \frac{\partial(S, y)}{\partial(S, x)} \frac{\partial(T, x)}{\partial(T, y)} = \frac{\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_T}{\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_S} \quad (1.115)$$

对  $p-V$  体系根据  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ ,  $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ , 可以得到

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (1.116)$$

对顺磁介质系统为

$$\frac{C_H}{C_M} = \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \quad (1.117)$$

(2) 热容间差值关系

$$\begin{aligned} C_x &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = T \frac{\partial(S, x)}{\partial(T, x)} = T \frac{\partial(S, x)}{\partial(T, y)} \frac{\partial(T, y)}{\partial(T, x)} \\ &= T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_T - \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_T \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_y \right] \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_T \\ &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_y - T \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_T \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_y \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_T \\ &= C_y - T \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_y \left( \frac{\partial y}{\partial T} \right)_x = C_y + T \frac{\left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_y^2}{\left( \frac{\partial y}{\partial T} \right)_x} \end{aligned} \quad (1.118)$$

其中，最后一步用 Maxwell 关系式 1.113 和三微分乘积为-1 式 1.11b，故有 ( $C_y$  为数值更大)

$$C_y - C_x = T \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_y \left( \frac{\partial y}{\partial T} \right)_x = -T \frac{\left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_y^2}{\left( \frac{\partial y}{\partial T} \right)_x} \quad (1.119)$$

对  $p-V$  体系，根据体膨胀系数式 1.13 有

$$C_p - C_V = TV\alpha^2/\kappa_T \quad (1.120)$$

于是，综合上面两个关系，可以得到

$$C_V = \frac{TV\alpha^2\kappa_S}{\kappa_T(\kappa_T - \kappa_S)}, \quad C_p = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S} \quad (1.121)$$

### 1.2.5 绝对熵

**定理 1.6** (热力学第三定律).

*Nernst* 表述：当温度接近  $0K$  时，与任何经历可逆等温过程的凝聚系统相关的熵变化接近于零。

*Plank* 表述：绝对零度下，内部平衡所有系统的熵都相同，可以取零。

于是，有一个非常著名的表述：无论什么理想过程，都不可能通过有限次操作在有限时间内将一个热力学系统温度降到绝对零度，换言之，绝对零度不可达到。有几个推论：

- 趋近绝对零度的温度下，热容趋近 0 (不满足能均分定理)，体膨胀系数趋近 0；
- 不再有理想气体模型，粒子间相互作用占主导地位
- 顺磁介质模型失效，不再满足 Curie 定律，磁矩间相互作用占主导

统计力学给出，熵的定义：

$$S - S_0 = k_B \ln \Omega \quad (1.122)$$

$k_B$  是 Boltzmann 常数， $\Omega$  是与宏观构型一致的微观状态的数量。 $S_0$  代表绝对零度的熵，可以取 0.

### 1.2.6 绝热过程

理想气体的绝热方程已经在节 1.1.5 讨论过，下面给出绝热减压的降温系数

$$\begin{aligned}\mu_S &= \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, S)} \\ &= \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T / \left( -\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad dG = -SdT + Vdp \\ &= \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p}\end{aligned}\tag{1.123}$$

另一个温度变化率的描述是

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = - \frac{T}{C_V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V\tag{1.124}$$

可逆的绝热过程是效率最高的降温手段:  $\Delta U = \Delta Q - \Delta W = -\Delta W$ , 因为只有系统对外做功, 外界没有任何能量输入。绝热膨胀降温可以搭配等温加压同时降低系统的熵。也可以将压强改成磁场, 进行绝热去磁降温。

### 1.2.7 节流过程

节流是等焓、不可逆过程。压强差保证气体只能单向流动

在一根绝热的管子中间, 有一个绝热隔板, 板中间有一小孔。两端各有一活塞。在初始状态时, 左边的活塞 A 与隔板之间的体积为  $V_1$ , 气体的压力  $P_1$ , 右边的活塞 B 紧贴着隔板。活塞 A 以等压  $P_1$  缓慢向右推进, 使气体通过小孔, 并以等压  $P_2$  推进活塞 B,  $P_2 < P_1$ 。过程终了时, 活塞 A 运动至隔板, 活塞 B 终止运动时的气体体积为  $V_2$ 。对此过程应用热力学第一定律  $\Delta Q = \Delta U + \Delta W$ , 因为  $\Delta Q = 0$ , 所以  $\Delta U = -\Delta W \Rightarrow U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$

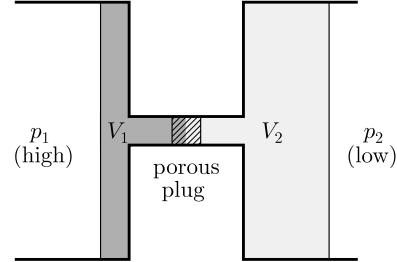


图 7: 节流过程

$$H_2 = U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = H_1\tag{1.125}$$

为了表述节流过程中的降温效率, 引入 Joule-Thomson 系数 (焦汤系数)  $\mu_{JT}$

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H\tag{1.126}$$

给出 J-T 系数的其它形式表述

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, H)} = - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T / \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p\tag{1.127}$$

用焓的全微分公式  $dH = T dS + V dp$ , 可得

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_p, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V\tag{1.128}$$

于是 J-T 系数的一种等价表述

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (1.129)$$

在其它复杂状态方程下，可以使用三微分乘积为-1式 1.11b，给出 J-T 系数另一种等价表述

$$\mu = - \frac{V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \quad (1.130)$$

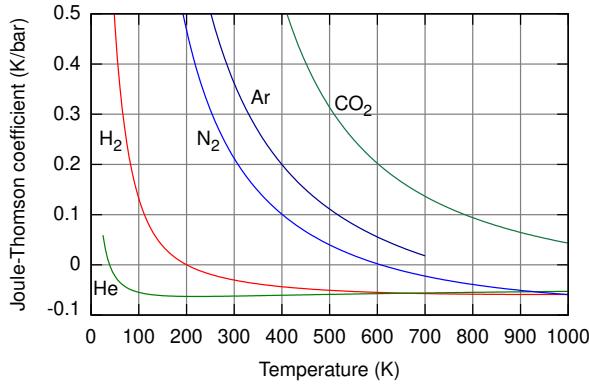


图 8: 大气压下各种气体的焦耳-汤姆逊系数

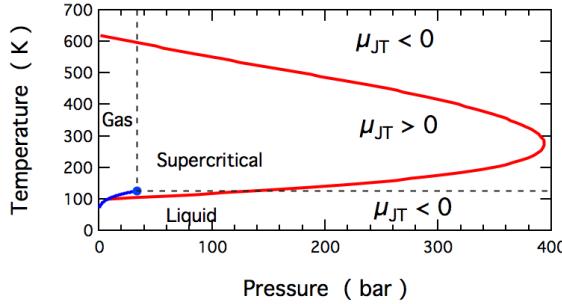


图 9: 理想气体  $\mu_{JT}$  符号。红线区域内，产生冷却 ( $\mu_{JT} > 0$ )；区域外，膨胀产生热量。气液共存曲线由蓝线表示，终止于临界点。虚线区域是超临界流体（性质介于类液体、类气体）

利用 Van der Waals 方程式 2.14 讨论焦汤系数，根据状态方程：

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.131)$$

得到

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{-\frac{R}{v-b}}{\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2}} \quad (1.132)$$

令  $\mu_{JT} = 0$ , 则:

$$\begin{aligned} RT &= \frac{2a}{v^2} \frac{(v-b)^2}{b} = \frac{2a}{b} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 \\ \frac{1}{v} &= \frac{1 - C(T)}{b}, \end{aligned} \quad (1.133)$$

其中  $C(T) = \sqrt{\frac{RTb}{2a}}$ 。于是反转曲线方程为:

$$p = \frac{a}{b^2} [1 - C(T)] [3C(T) - 1] \quad (1.134)$$

也可以从 Onne 方程/Virial 展开入手分析焦汤系数, 将  $\mu_{JT}$  改写为:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] = \frac{T^2}{c_p p} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{pv}{T} \right) \right]_p \quad (1.135)$$

其中  $c_p$  为单位摩尔气体的定压比热容量。利用 Onnes 方程

$$\frac{pv}{T} = R + \frac{B(T)}{T} p + \frac{C(T)}{T} p^2 + \dots \quad (1.136)$$

得到:

$$\mu_{JT} \approx \frac{T^2}{c_p} \frac{d}{dT} \left( \frac{B(T)}{T} \right) \quad (1.137)$$

## 第2章 不同的体系

按照边界/界面的不同把系统分类：典型的三类系统

1. 孤立系统：固定的边界，不可变形，不可传递能量和物质系统和环境所有性质都不接触内外所有的平衡均可不同
2. 封闭系统：边界可以变形，可以传递能量，但不能传递物质可以有力（包括电磁力）、热接触，但是无化学接触内外可以达到力学、热学平衡，但是可以化学不平衡
3. 开放系统（虚拟的边界）：边界可以变形，可以传递能量和物质具有所有可能的力、热和化学接触内外达到所有平衡：力学、热学和化学平衡
4. 存在介乎中间的系统：介乎孤立/封闭系统：边界可以是刚性透热，或者弹性绝热的介乎封闭/开放系统：半透膜，只有部分物质可以实现化学接触

### 2.1 理想气体

接着节 1.1.5 介绍的理想气体性质，理想气体状态方程（物质的量  $n_m = N/N_A$  摩尔，粒子数  $N$ ）

$$pV = n_m RT = Nk_B T \quad (2.1)$$

它建立在 Boyle 定律，Charles 定律，Avogadro 定律，和 Gay-Lussac 等实验定律上，由 Clapeyron 推导出，也可以得到统计解释证明见后文，可以用一张图清晰反映理想气体各种状态方程定律的关系

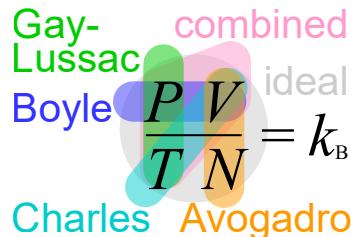


图 10: 理想气体状态方程定律间关系

其中，Boltzmann 常数  $k_B$ 、普适气体常数  $R$ 、Avogadro 常数  $N_A$  关系是

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{n_m R}{N} \quad (2.2)$$

理想气体特性函数（以单原子分子为例），热容为

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B, \quad C_p = \frac{5}{2} Nk_B \quad (2.3)$$

可以给出理想气体熵  $S$  的表达式：

$$\begin{aligned} S(T, V) &= \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V)} \frac{dU + p dV}{T} = \int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} + Nk_B \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \\ &= Nk_B \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \right] + S_0(T_0, V_0) \\ &= Nk_B \left( \frac{3}{2} \ln T + \ln V \right) + S_0(T_0, V_0) - \frac{3}{2} \ln T_0 - \ln V_0, \end{aligned} \quad (2.4)$$

引入粒子数后，熵变为

$$S(T, V, N) = Nk_B \left( \frac{3}{2} \ln T + \ln V - \ln N + s_0 \right) \quad (2.5)$$

根据 Legendre 变换，得到 Helmholtz 自由能  $F(T, V, N)$

$$F(T, V, N) = U - TS = -Nk_B T \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \left( s_0 - \frac{3}{2} \right) \right] \quad (2.6)$$

再由自由能的微分  $dF = -S dT - p dV + \mu dN$ ，有各个热力学量

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk_B \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + s_0 \right], \quad (2.7a)$$

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V}, \quad (2.7b)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \left( s_0 - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (2.7c)$$

反解方程式 6.58，得到温度和熵依赖函数

$$T(S, V, N) = \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{S}{Nk_B} - s_0 \right) \right] \quad (2.8)$$

将上式代入内能的表达式  $U(T) = 3Nk_B T/2$ ，得到：

$$U(S, V, N) = \frac{3}{2} k_B \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} \exp \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{S}{Nk_B} - s_0 \right) \right] \quad (2.9)$$

以及另一些热力学量

$$H(S, p, N) = \frac{5}{2} Nk_B^{3/5} p^{2/5} \exp \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{S}{Nk_B} - s_0 \right) \right] \quad (2.10a)$$

$$G(T, p, N) = -Nk_B T \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln \left( \frac{k_B T}{p} \right) + \left( s_0 - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (2.10b)$$

$$J(T, V, \mu) = -p(T, \mu)V = -V k_B T^{5/2} \exp \left[ \frac{\mu}{k_B T} + \left( s_0 - \frac{5}{2} \right) \right] \quad (2.10c)$$

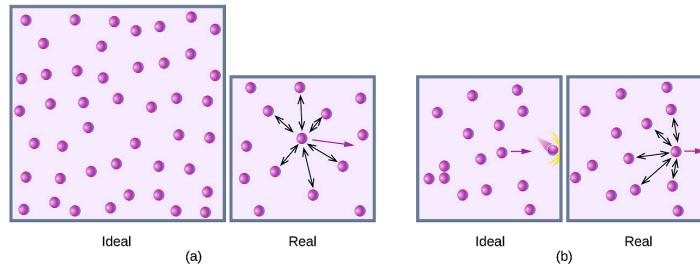


图 11: 理想气体、实际气体微观示意图

## 2.2 Van der Waals 气体

我们将从理想气体状态方程式 2.1 推出 Van der Waals 气体状态方程的另一种形式， $\nu = \frac{V}{N}$  为每个分子平均占有的空间大小

$$p\nu = k_B T \quad (2.11)$$

先考虑体积的修正，实际系统的体积需要减去气体分子的体积（假设  $b'$  为单个分子本身包含的体积），则  $v' = v - b'$ 。接着考虑压强的修正，原子对间的引力会使分子的平均 Helmholtz 自由能下降，减少量正比于流体的密度  $\rho \propto \frac{1}{v}$ ，则由于压强满足

$$p = -\left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial v}\right)_T \quad (2.12)$$

所以压强增大量  $\Delta p \propto \frac{1}{v^2}$ ，将引入一个  $a'$  为度量分子间引力的唯象参数， $p = p' + \frac{a}{v^2}$  根据  $p' v' = k_B T$ ，于是得到 Van der Waals 气体状态方程

$$\left(p + \frac{a'}{v^2}\right)(v - b') = k_B T \quad (2.13)$$

更常用的形式为：

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2.14)$$

其中， $a$  为度量分子间引力的参数  $a = N_A^2 a'$ ， $b$  为 1 摩尔分子本身包含的体积之和  $b = N_A b'$ 。

下面根据内能微分展开计算特性函数，由于：

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV \quad (2.15)$$

其中，Van der Waals 气体满足

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{N^2 a}{V^2} \quad (2.16)$$

据式 2.16 容易判断气体定容热容量  $C_V$  仅是温度的函数：

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{N^2 a}{V^2}\right)\right]_V = 0 \quad (2.17)$$

在温度变化很小下  $C_V$  近似为常数，故有

$$U(T, V) = C_V(T - T_0) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right) + U_0(T_0, V_0) \quad (2.18)$$

当  $V \rightarrow \infty$ ，上式回到理想气体的结果。

再计算熵  $S(T, V)$ 。利用：

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \frac{C_V(T)}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \\ &= \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{Nk_B}{V-Nb} dV \end{aligned} \quad (2.19)$$

积分得到：

$$\begin{aligned} S(T, V) &= \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT + Nk_B \ln \left( \frac{V-Nb}{V_0-Nb} \right) + S_0(T_0, V_0) \\ &\simeq C_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + Nk_B \ln \left( \frac{V-Nb}{V_0-Nb} \right) + S_0(T_0, V_0) \end{aligned} \quad (2.20)$$

则自由能为:

$$\begin{aligned}
 F(T, V) &= \int_{T_0}^T C_V(T) dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT - N^2 a \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \\
 &\quad - Nk_B T \ln \left( \frac{V - Nb}{V_0 - Nb} \right) + U_0(T_0, V_0) - TS_0(T_0, V_0) \\
 &\simeq C_V(T - T_0) - C_V T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - N^2 a \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \\
 &\quad - Nk_B T \ln \left( \frac{V - Nb}{V_0 - Nb} \right) + U_0(T_0, V_0) - TS_0(T_0, V_0).
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

通过 Legendre 变换可以得到其它特性函数。下面给出从  $V_i$  到  $V_f$  气体膨胀对外做功

$$\begin{aligned}
 W &= \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \left[ \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \right] dV \\
 &= Nk_B T \ln \left( \frac{V_f - Nb}{V_i - Nb} \right) + N^2 a \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

以及在恒定温度  $T$  下热量变化

$$\begin{aligned}
 \Delta Q &= T \Delta S = T \int_{V_i}^{V_f} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = T \int_{V_i}^{V_f} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \\
 &= T \int_{V_i}^{V_f} \frac{NR}{V - b} dV = NRT \ln \frac{V_f - b}{V_i - b}
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

更详细的 Van der Waals 气体的相变讨论可以参见节 3.4.1。还能给出 Van der Waals 气体配分函数

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{V - nb}{\lambda_T^3} \right)^N e^{\beta an^2/V} \tag{2.24}$$

### 2.3 磁介质系统

磁介质系统外磁场做功为

$$dW = \mu_0 H dM, \tag{2.25}$$

考虑机械功, 则外界 (包括磁场) 对系统做的总功为:

$$dW = \mu_0 H dM - p dV \tag{2.26}$$

系统内能  $U(S, V, M)$  的全微分表达式为:

$$dU = T dS - p dV + \mu_0 H dM \tag{2.27}$$

系统的吉布斯自由能  $G(T, p, H) = U - TS + pV - \mu_0 HM$  的全微分为:

$$dG = -S dT + V dp - \mu_0 M dH \tag{2.28}$$

上式给出了三个如下的 Maxwell 关系:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H}, \tag{2.29a}$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} = -\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,H}, \tag{2.29b}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} = -\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,H} \tag{2.29c}$$

先考虑磁热效应，考虑绝热和压强不变下磁介质温度变化

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{H,p} = - \frac{\mu_0 T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}, \quad (2.30)$$

其中， $C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p}$  为定磁（压）热容，顺磁介质的状态方程（Curie 定律）为

$$M = \frac{C\mu_0}{T} H, \quad (M = \chi H, \quad \chi = \frac{C}{T}) \quad (2.31)$$

代入式 2.30，得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p} = \frac{C}{C_H T} \mu_0 H > 0 \quad (2.32)$$

磁介质的热容之间还满足

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2 / \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \quad (2.33)$$

## 2.4 光子气体

1901 年 Lebedev 实验给出辐射场的辐射压与其内能密度的关系为：

$$p = \frac{1}{3} u \quad (2.34)$$

根据内能密度定义  $U(T, V) = u(T)V$ 。利用热力学公式：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2.35)$$

可得内能密度的微分方程

$$u(T) = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \quad (2.36)$$

积分得到

$$u(T) = aT^4 \quad (2.37)$$

其中  $a$  是积分常数，后面可以计算出  $a = \frac{4\sigma}{c}$ 。

下面进一步计算熵的表达式： $S(T, V)$ 。根据热力学基本方程：

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} \quad (2.38)$$

得到：

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} d(aT^4 V) + \frac{1}{3} aT^3 dV \\ &= 4aT^2 V dT + \frac{4}{3} aT^3 dV \\ &= \frac{4}{3} a d(T^3 V) \end{aligned} \quad (2.39)$$

积分上式，可以得到辐射场的总熵  $S(T, V)$ ：

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V \quad (2.40)$$

即辐射场的熵密度为： $s(T) = \frac{4}{3} a T^3$ 。

根据 Legendre 变换, 最终我们得到光子气体的自由能:

$$F(T, V) = U - TS = -\frac{1}{3}aT^4V \quad (2.41)$$

由此, 得到热力学参量

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{U}{3V} = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}aT^4 \quad (2.42)$$

我们也可以据此得到系统的熵为:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3}aT^3V \quad (2.43)$$

另一常用的物理量是系统的定容热容是:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4aT^3V \quad (2.44)$$

以及系统的吉布斯自由能  $G$  为:

$$G = U - TS + pV = aT^4V - T\frac{4}{3}aT^3V + \frac{1}{3}aT^4V = 0 \quad (2.45)$$

光子气体将引申到黑体辐射问题, 对于  $\omega, k$  电磁波的能量密度  $u$ :

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2}\langle \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \rangle = \frac{\epsilon_0 \mathbf{E}^2(\omega, k)}{2} + \frac{\mathbf{B}^2(\omega, k)}{2\mu_0} \\ &= \frac{\epsilon_0}{2} \left[ \mathbf{E}^2 + \frac{\mathbf{B}^2}{\epsilon_0 \mu_0} \right] = \frac{\epsilon_0}{2} (\mathbf{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2) = \epsilon_0 \mathbf{E}^2 \end{aligned} \quad (2.46)$$

能流密度 Poynting 矢量为  $\mathbf{S}$  (单位面积的出射能量)

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} = \frac{1}{\mu_0 c} \mathbf{E} \times (\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}) \\ &= \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 \mu_0 c} [\mathbf{E}^2 \hat{\mathbf{k}} - (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E}] = cu \hat{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (2.47)$$

根据辐射场的各向同性, 单位立体角的能流密度为

$$|S_0| = \frac{cu}{4\pi} \quad (2.48)$$

在  $dt$  时刻内穿过面积  $A$  的光子能量为

$$dE = S_0(A \cos \theta) d\Omega dt \quad (2.49)$$

光子辐射流量  $J(\omega)$

$$J = \frac{1}{A} \frac{dE}{dt} = \int S \cos \theta d\Omega = \frac{1}{4}cu = \frac{1}{4}caT^4 \equiv \sigma T^4 \quad (2.50)$$

其中 Stefan-Boltzmann 常数  $\sigma = \frac{ca}{4}$  为

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.669 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} \quad (2.51)$$

以及该电磁波的能动量张量

$$T(\omega, k) = -\mathbf{D}\mathbf{E} - \mathbf{H}\mathbf{B} + Iu(\omega, k) = (\mathbf{D} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B})/2 \quad (2.52)$$

所以得到压强和内能的关系,

$$\begin{aligned} p(\omega) &= \langle T_{ii} \rangle = -\langle D_i E_i + H_i B_i \rangle = -(\mathbf{D} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B})/3 + u(\omega) \\ &= -(2/3)u(\omega) + u(\omega) = u(\omega)/3 \end{aligned} \quad (2.53)$$

由此证明了式 2.34

### 2.4.1 热量传递

在讨论热流平衡前，首先需要了解热量传递三种方式：

- 热传导：从实验上得到，在单位时间内通过传导传热所传递的热量为

$$\dot{Q} = \frac{\kappa A(T_2 - T_1)}{l} \quad (2.54)$$

- 热对流：自然对流和强迫对流

- 热辐射：斯特藩-玻尔兹曼定律给出

$$\dot{Q} = \varepsilon A \sigma T^4 \quad (2.55)$$

其中， $A$  为物体的表面积， $\sigma$  是斯特藩玻尔兹曼常数，它的数值为  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$ ， $\varepsilon$  称辐射率或发射率，理想黑体的  $\varepsilon = 1$ ，理想亮体的  $\varepsilon = 0$ ，一般物体的在  $0 \sim 1$

假设真空中的辐射为  $J(\omega) = \frac{c u(\omega)}{4}$ ，入射到温度为  $T$  的物体上，一部分被反射  $R(T, \omega)J(\omega)$ ， $R$  为反射系数；一部分被吸收  $\varepsilon(T, \omega)J(\omega)$ ， $\varepsilon = 1 - R$  为吸收系数；

$$J = R J + (1 - R) J = R J + \varepsilon J \quad (2.56)$$

物体本身有辐射  $J_e(T, \omega)$ ，达到平衡时

$$J(\omega) = R(T, \omega)J(\omega) + J_e(T, \omega) \quad (2.57)$$

达到热力学平衡后，真空里的热辐射和理想黑体的热辐射相同，常常用空腔中的热辐射来表征，空腔中的内能密度  $u(T, \omega)$  是个普适函数，和组成空腔的器壁性质（例如组成、外形等）无关。

第一个例子是平面的辐射传热

$$\dot{Q} = AJ_e = A\varepsilon\sigma T^4 \quad (2.58)$$

如果是两个平行平面的辐射传热：吸收系数  $\varepsilon_1 = 1 - R_1, \varepsilon_2 = 1 - R_2$  根据两面的热流

$$\begin{aligned} J_{1e} &= \varepsilon_1 \sigma T_1^4, & J_1 &= J_{1e} + R_1 J_2 \\ J_{2e} &= \varepsilon_2 \sigma T_2^4, & J_2 &= J_{2e} + R_2 J_1 \end{aligned} \quad (2.59)$$

求解矩阵方程可以得到

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & -R_1 \\ -R_2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} J_{1e} \\ J_{2e} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \end{pmatrix} &= \frac{1}{1 - R_1 R_2} \begin{pmatrix} 1 & R_1 \\ R_2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \sigma T_1^4 \\ \varepsilon_2 \sigma T_2^4 \end{pmatrix} = \frac{1 \times \sigma}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 T_1^4 + (1 - \varepsilon_1) \varepsilon_2 T_2^4 \\ \varepsilon_2 T_2^4 + (1 - \varepsilon_2) \varepsilon_1 T_1^4 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.60)$$

于是从平面 1 流出的热流为

$$\begin{aligned} \dot{Q}_1 &= A(J_1 - J_2) = A \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \sigma (T_1^4 - T_2^4) \\ &= A\sigma (T_1^4 - T_2^4), \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1, & \text{黑体} \\ &\simeq \frac{\varepsilon}{2} A\sigma (T_1^4 - T_2^4), \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon \ll 1, & \text{亮体} \end{aligned} \quad (2.61)$$

与黑体辐射相似的第二个例子是表面能模型，由于元功为  $dW = -\sigma dA$ ，自由能微分为

$$dF = -SdT + \sigma dA \quad (2.62)$$

故内能密度为

$$u = \frac{U}{A} = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_T + T \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = \sigma + T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (2.63)$$

一个常见的表面能方程为

$$\sigma = \sigma_0 \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right)^n, \quad n = 1 \sim 2 \quad (2.64)$$

代入得到内能密度

$$u = \frac{(1-n)T - T_C}{T - T_C} \sigma \quad (2.65)$$

还可以讨论光子气体的 Carnot 循环，根据

$$p = \frac{1}{3}u = \frac{4\sigma}{3c}T^4 \quad (2.66)$$

由此或者热量的微分展开，得到绝热过程状态方程

$$p^{-\frac{1}{3}}V^{\frac{4}{3}} = \text{const.} \quad (2.67)$$

所以绝热指数  $\gamma = \frac{4}{3}$ ，热机效率为

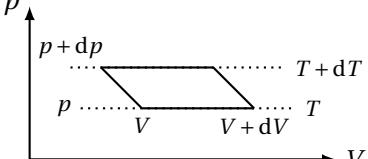


图 12: 光子气体 Carnot 循环

$$\eta = 1 - \left| \frac{Q_2}{Q_1} \right| = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.68)$$

## 2.4.2 黑洞热力学

黑洞 Schwarzschild 半径为

$$r_s = \frac{2GM}{c^2} \quad (2.69)$$

根据 Hawking 辐射，考虑最简单的情况，质量为  $M$  的非旋转，不带电的 Schwarzschild 黑洞，可以推导 Hawking 辐射温度为：

$$T_H = \frac{\hbar c^3}{8\pi GM k_B} \quad (2.70)$$

对于一个太阳质量的黑洞，其 Hawking 温度为  $6.170 \times 10^{-8}$  K，Wien 位移定律告诉我们，黑洞辐射最大波长

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T_H} = \frac{8\pi^2}{4.9651} r_s = 15.902 r_s \quad (2.71)$$

黑洞视界面积

$$A_s = 4\pi r_s^2 = 4\pi \left( \frac{2GM}{c^2} \right)^2 = \frac{16\pi G^2 M^2}{c^4} \quad (2.72)$$

根据 Stefan-Boltzmann 定律，黑体辐射功率为

$$P = A_s J = A_s \epsilon \sigma T^4 \quad (2.73)$$

黑洞为绝对黑体，故  $\epsilon = 1$ ，则黑洞辐射功率为

$$P = A_s \epsilon \sigma T_H^4 = \left( \frac{16\pi G^2 M^2}{c^4} \right) \left( \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} \right) \left( \frac{\hbar c^3}{8\pi GMk_B} \right)^4 = \frac{\hbar c^6}{15360\pi G^2 M^2} \quad (2.74)$$

假如黑洞拥有的能量

$$E = Mc^2 \quad (2.75)$$

则黑洞热容为

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{\hbar c^5}{8\pi GTk_B} = -\frac{\hbar c^5}{8\pi GT^2 k_B} \quad (2.76)$$

由下面关系式

$$\frac{1}{T} = \frac{3\pi GMk_B}{\hbar c^3} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial (Mc^2)} \quad (2.77)$$

得到黑洞的熵

$$S = \frac{4\pi GM^2 k_B}{\hbar c} = \frac{\hbar c^5}{16\pi Gk_B T^2} \quad (2.78)$$

其中蕴含了一个 Planck 长度

$$l_{Pl} = \sqrt{\frac{\hbar G}{c^3}} \quad (2.79)$$

可以将熵写为

$$S = \frac{k_B}{4} \frac{A_s}{l_{Pl}^2} \quad (2.80)$$

由此说明，黑洞的熵和其表面积成正比，这是 Bekenstein-Hawking 熵公式。

## 2.5 等离子体

等离子体由相同电荷的等量正离子和负电子组成。等离子体重要参数为 Debye 半径  $\lambda_D$ （特征长度），在大于  $\lambda_D$  尺度的区域，该区域整体电中性，在小于  $\lambda_D$  尺度的区域，出现了电荷的不均匀。 $\lambda_D$  的表达式为

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B TV}{8\pi Ne^2}} \quad (2.81)$$

粒子的内能  $U = C_V T$ . 另外一部分就是带电粒子之间相互作用的库伦势。假设系统总的库伦势：

$$V = -\frac{Ne^2}{\lambda_D} \quad (2.82)$$

$$U = C_V T - Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{k_B TV}} \quad (2.83)$$

希望反解 Helmholtz 自由能，根据内能

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_V \quad (2.84)$$

积分可得自由能：

$$F = -C_V T \ln T - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{k_B TV}} + Tf(V) \quad (2.85)$$

其中  $f(V)$  为对  $T$  积分时出现的积分常数。 $V \rightarrow \infty$  的时候, 上式回到理想气体的结果。可以将上式简写为:

$$F = F_{ig} - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{k_B TV}} \quad (2.86)$$

根据  $F(N, T, V)$  的全微分关系, 易得:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{2v_c RT}{V} - \frac{2Ne^2}{3V} \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{k_B TV}}, \quad (2.87a)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = S_{ig} - \frac{1}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{k_B T^3 V}}, \quad (2.87b)$$

$$\mu = + \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu_{ig} - e^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{k_B TV}}, \quad (2.87c)$$

## 2.6 液体系统

首先, 我们从确定由液面内外的压强差出发。模型给出一个液面系统包括内部、外界和表面层三部分, 分别记之为  $i, o, \gamma$ , 则由平衡态的自由能判据 (见后文) 知, 在液体表面系统稳定的情况下, 系统的自由能取其最小值, 记三部分的自由能分别为  $F_i, F_o, F_\gamma$ , 则有

$$\delta F_i + \delta F_o + \delta F_\gamma = 0 \quad (2.88)$$

由于各部分自由能

$$\begin{aligned} \delta F_i &= dW_i = -p_i \delta V_i, \\ \delta F_o &= dW_o = -p_o \delta V_o, \\ \delta F_\gamma &= dW_\gamma = \sigma \delta A_s, \end{aligned} \quad (2.89)$$

所以得到

$$p_i \delta V_i + p_o \delta V_o = \sigma \delta A_s \quad (2.90)$$

由于液体内外表面层的总体积保持不变

$$\delta V_i + \delta V_o = 0 \quad (2.91)$$

液体表面内外的压强差取决于表面积变化量与内部体积改变量的比值

$$p_i - p_o = \sigma \frac{\delta A_s}{\delta V_i} \quad (2.92)$$

于是通过分析面积-体积变化关系, 得到 Young-Laplace 方程

$$\Delta p = p_i - p_o = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.93)$$

其中,  $R_1$  和  $R_2$  分别是两个正交的标准曲率。

对于球形液滴,  $R_1 = R_2 = R$ , 所以

$$p_{i,s} - p_{o,s} = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.94)$$

对于液柱，液柱表面的半径  $R_1 = R$ . 再取一个平行于轴线的平面，其与液柱表面的直线型交线也为正截口，则  $R_2 = \infty$ . 因此

$$p_{i,c} - p_{o,c} = \frac{\sigma}{R} \quad (2.95)$$

一个常常讨论的肥皂泡问题，因为是空气-肥皂膜-空气结构，故内外压强差为

$$\Delta p = p - p_0 = (p - p_{inner}) + (p_{inner} - p_0) = \frac{4\sigma}{r} \quad (2.96)$$

如果一种液体可以均匀附着于另一种液体或固体表面，则称之为润湿现象，或浸润现象；否则称之为不润湿现象，或不浸润现象。根据附着均匀程度将之更细致地分为完全润湿、部分润湿、部分不润湿、完全不润湿。将引入一个接触角的  $\theta$ ，对浸润进行分类。

图例	接触角	润湿度	作用强度	
			固-液	液-液
S	$\theta = 0$	完全润湿	强	弱
C	$0 < \theta < 90^\circ$	部分润湿	强 弱	强 弱
B	$90^\circ \leq \theta < 180^\circ$	部分不润湿	弱	强
A	$\theta = 180^\circ$	完全不润湿	弱	强

表 2: 浸润现象分类

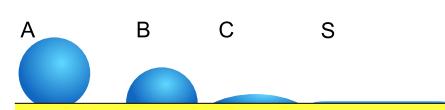


图 13: 不同浸润现象特点



图 14: 三相相交液体分界面

对于一个三相相交的液体分界面，表面张力沿着分界面为  $\gamma_{ij}$ ，在平衡状态下，沿三相边界线作用的作用力平衡，于是有

$$\gamma_{\alpha\theta} + \gamma_{\theta\beta} \cos(\theta) + \gamma_{\alpha\beta} \cos(\alpha) = 0 \quad (2.97a)$$

$$\gamma_{\alpha\theta} \cos(\theta) + \gamma_{\theta\beta} + \gamma_{\alpha\beta} \cos(\beta) = 0 \quad (2.97b)$$

$$\gamma_{\alpha\theta} \cos(\alpha) + \gamma_{\theta\beta} \cos(\beta) + \gamma_{\alpha\beta} = 0 \quad (2.97c)$$

可以平移到一个 Neumann 三角形中，例如如果  $\beta$  相被平整表面代替，则  $\beta = \pi$ ，第二个净力方程

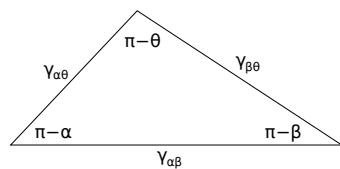


图 15: 表面张力构成的 Neumann 三角形

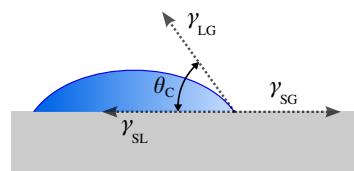


图 16: 表面张力的 Young 氏关系

简化为 Young 氏关系

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos(\theta) \quad (2.98)$$

也可以根据变分推导出 Young 氏关系。

在真实情况下表面粗糙，还需要使用其它模型进行模拟。

## 第3章 平衡与相变

### 3.1 平衡判据和稳定判据

力学平衡分为稳定平衡、随遇平衡、不稳定平衡，依次对应着某势能对广义坐标的二阶导数大于、等于、小于0。稳定平衡意味着有很大扰动也可以恢复平衡，随遇平衡扰动小则平衡、大则破坏，而不稳定平衡只要有扰动即不平衡。

类比此，在热力学中建立平衡的过程中，熵会不断增大，引出熵判据：热力学平衡对应着熵的极大值，稳定对应着熵二阶导数小于0，利用泛函变分的语言：

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0 \quad (3.1)$$

这就是热力学的平衡、稳定判据。下面计算孤立系统由于虚变动  $\delta U_1$  和  $\delta V_1$  而引起的系统总熵的变分  $\delta S$ ：

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S_1 + \delta S_2 \\ &= \frac{\delta U_1}{T_1} + \frac{p_1}{T_1} \delta V_1 + \frac{\delta U_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_2} \delta V_2 \\ &= \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1. \end{aligned} \quad (3.2)$$

由于变分  $\delta U_1$  和  $\delta V_1$  相互独立，由  $\delta S = 0$ ，得到系统平衡的条件为：

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2 \quad (3.3)$$

再来讨论稳定的条件，二阶导展开为

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} (\delta U \delta V) + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} (\delta U, \delta V) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta U \\ \delta V \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} (\delta U, \delta V) \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) & \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \\ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right) & \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta U \\ \delta V \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.4)$$

稳定性条件  $\delta^2 S < 0$  要求如下矩阵为正定矩阵：

$$\begin{pmatrix} -\frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) & -\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \\ -\frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right) & -\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

根据矩阵的正定性，各阶行列式大于0，有

$$-\frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right)_V = \frac{1}{T^2 C_V} > 0, \quad -\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) > 0 \quad (3.6a)$$

$$\begin{vmatrix} -\frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) & -\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \\ -\frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right) & -\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) \end{vmatrix} = -\frac{1}{T^3} \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial U} & \frac{\partial T}{\partial V} \\ \frac{\partial p}{\partial U} & \frac{\partial p}{\partial V} \end{vmatrix} = -\frac{1}{T^3} \frac{\partial(T, p)}{\partial(U, V)} \quad (3.6b)$$

$$= -\frac{1}{T^3} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(U, V)} = -\frac{1}{T^3} \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}{C_V} = \frac{1}{T^3 V C_V \kappa_T} > 0$$

所以，稳定性条件  $\delta^2 S < 0$  要求实际上是

$$C_V > 0, \quad \kappa_T > 0 \quad (3.7)$$

利用不同特性函数极值条件，得到不同的系统的平衡判据，以及均匀系统的稳定判据。如以  $S, V$  为参数的绝热等容系统，存在内能极小判据：

$$\delta U = 0, \quad \delta^2 U > 0 \quad (3.8)$$

根据矩阵的正定性，各阶行列式大于 0，有

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right) = \frac{T}{C_V} > 0, \quad \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{V \kappa_S} > 0 \quad (3.9a)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{vmatrix} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 - \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S^2 - \frac{T}{C_V} \frac{1}{V \kappa_S} > 0 \quad (3.9b)$$

所以有

$$C_V > 0, \quad \kappa_S > 0, \quad C_V \kappa_S > \alpha_S^2 TV \quad (3.10)$$

还有 Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能最小判据，也可以导出不同的平衡、稳定条件。

### 3.2 化学/相平衡

在粒子数  $N$  可以变化系统中，平衡的建立和粒子数有关，将内能写作  $U(S, V, N)$  形式，定义化学势为内能对粒子数的偏导数

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (3.11)$$

所以给出内能微分的推广形式

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (3.12)$$

热力学参量为

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (3.13)$$

Helmholtz 自由能的微分形式为

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (3.14)$$

热力学参量为

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (3.15)$$

Gibbs 自由能的微分形式为

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (3.16)$$

热力学参量为

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (3.17)$$

**注 3.1 (广延量、强度量)。** 强度量可以写成只依赖于强度量的函数，如  $T, p, \mu$ ；广延量可以写成粒子数（或者体积） $\times$ 强度量的函数，如  $S, V, N, U, F, G$ 。

广延量可以化成单位摩尔的参量，如摩尔热容/体积/熵/摩尔内能/自由能

$$c_x = \frac{C_x}{N}, \quad v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}, \quad s = \frac{S}{N}, \quad u = \frac{U}{N}, \quad f = \frac{U}{N}, \quad g = \frac{G}{N} \quad (3.18)$$

Gibbs-Duhem 方程可以将广延量写成摩尔成分的形式

$$\begin{aligned} dU &= d(Nu) = Ndu + u dN \\ &= T d(Ns) - p d(Nv) + \mu dN \\ &= NTds + TsdN - Npdv - pvdN + \mu dN \\ &= N(Tds - pdv) + (Ts - pv + \mu)dN \end{aligned} \quad (3.19)$$

于是摩尔内能及其微分为

$$u = Ts - pv + \mu, \quad du = Tds - pdv \quad (3.20)$$

从而给出化学势的依赖关系

$$\mu = u - Ts + pv \quad (3.21)$$

观察到

$$N\mu = Nu - TNs + pNv = U - TS + pV = G = Ng \quad (3.22)$$

所以化学势本质上是摩尔 Gibbs 自由能

$$\mu = \frac{G}{N} = g = g(T, p) \quad (3.23)$$

由于

$$\begin{aligned} dG &= d(N\mu) = Nd\mu + \mu dN \\ &= -SdT + Vdp + \mu dN = N(-sdT + vdP) + \mu dN \end{aligned} \quad (3.24)$$

化学势微分为

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (3.25)$$

火用能 (Exergy)——由于等温的简单系统, 对外做功不超过自由能改变量

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN + Td_i S \\ dW &= -pdV = dF + SdT (\text{等温} = 0) - \mu dN (\text{简单系统} = 0) - Td_i S (\geq 0) \\ &\leq dF \end{aligned} \quad (3.26)$$

火用能/可用能量是系统达到与环境平衡的过程对外最大做功量, 其中  $p_R, T_R, \mu_{iR}$  为环境参量。

$$E = U + p_R V - T_R S - \sum_i \mu_{iR} N_i, \quad \Delta W \leq \Delta E \quad (3.27)$$

相变机理: 内能和熵相互竞争, 导致在低温和高温时体现出不同的相,

- 低温时,  $S$  贡献比较小,  $U$  其主导作用  $\Rightarrow$  有序排列  $\Rightarrow$  晶体;
- 高温时,  $S$  贡献起主导  $\Rightarrow$  无序, 占据所有可能空间  $\Rightarrow$  气体

中间温度可能出现两相共存; 更加复杂的系统可以有更加复杂的相。

根据熵判据, 系统的化学相平衡条件

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_I(T, p) = \mu_{II}(T, p) \quad (3.28)$$

- 化学势不同时, 系统为单相, 稳定时处于化学势小 (Gibbs 自由能最小判据) 的相;
- $\mu_1 = \mu_2$  时,  $\Delta N$  可以任意: 两相共存, 两相粒子数改变不影响系统平衡、稳定。

### 3.3 相图、相变

对于化学势  $\mu(T, p)$ , 给出其对温度一阶、二阶导

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s < 0, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} < 0 \quad (3.29)$$

对压强的一阶、二阶导

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \nu > 0, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_T = (-\nu) \frac{-1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_T = -\nu \kappa_T < 0 \quad (3.30)$$

给出高温和低温相的不同热力学参量的大小

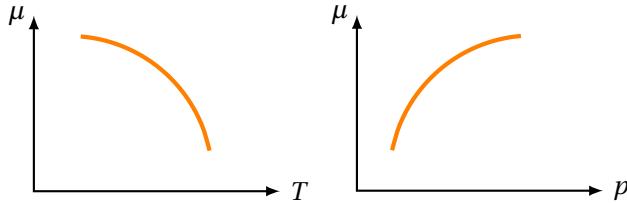


图 17: 化学势  $\mu$  随不同参量变化关系

- 低温相 (I): 有序 ( $s$  小), 低能 ( $u$  小), 高密度 ( $\nu$  小)
- 高温相 (II): 无序 ( $s$  大), 高能 ( $u$  大), 低密度 ( $\nu$  大)

画出  $T - \mu$  相图, 可以看出化学势小的系统稳定, 存在一个转变温度  $T^*$ , 两相的化学势相等。

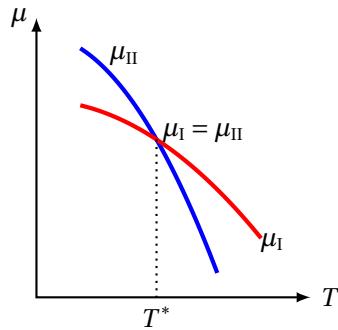


图 18: 低温相 (I)、高温相 (II) 的相图

这个转变温度称之为相变温度，在相变温度下，系统吸热但是温度（压强、自由能）不变，以及热力学函数可能出现奇异性，定义潜热：

$$L = T(s_{II} - s_I) \quad (3.31)$$

一般的相图考虑在  $T-p$  相图，如水的相图，可以看出三相共存的三相点  $T_{tr}$ ，以及在液气混合物到一定状态出现右上方的超临界流体区域。

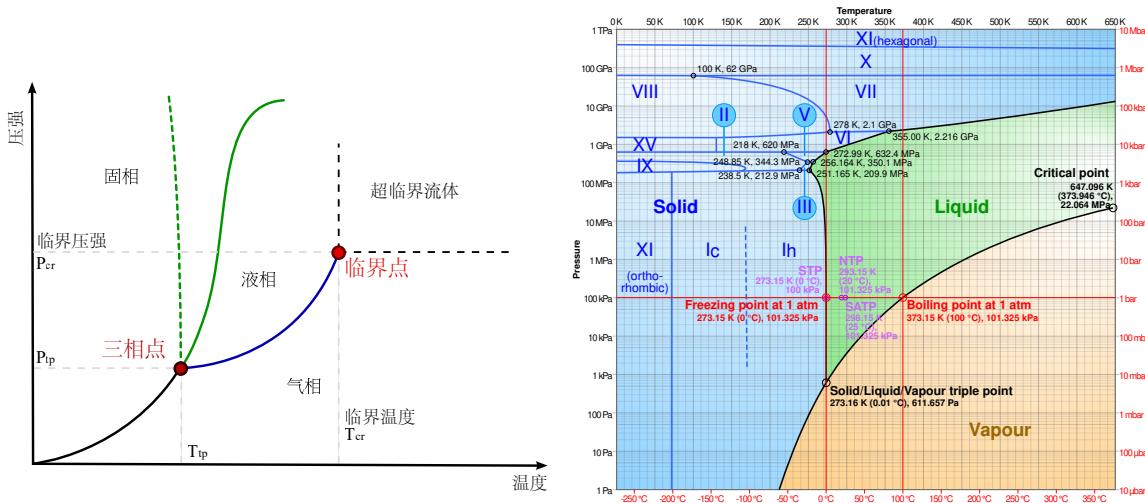


图 19: 水的相图，绿色虚线代表水的反常相变

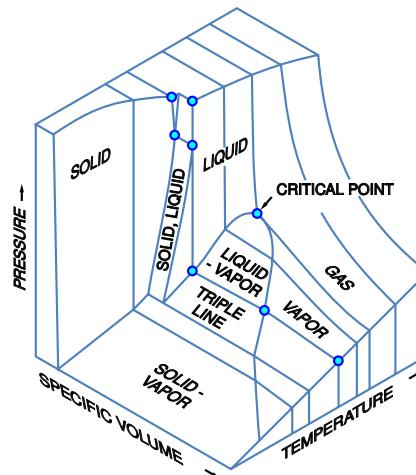


图 20: 一个  $pVT$  变化相图

Ehrenfest 按照化学势函数的奇异性，给出相变的三大类

- (1) 一阶相变：化学势一阶导不连续，从而涉及了潜热  $L$ 。在相变两侧，两种相都可以稳定存在。两相的化学势不同，其中一相为稳定相，另一相为亚稳相，发生相变后，稳定相和亚稳相交换位置，典型如固-液-气相变；

(2) 二阶相变/连续相变：化学势一阶导连续，但二阶导不连续。相变点一侧只有一个相是稳定的，另外一个相是不稳定的。特点是发散的敏感性、无限的相关长度和接近临界的相关的幂律衰减，典型的有铁磁相变，超导相变；

(3) 高阶相变：理论上可以存在，但实际上没有观测到。曾经认为 Bose-Einstein 凝聚是三阶相变，目前一般认为是特殊的一阶相变。

## 3.4 一阶相变

### 3.4.1 气液流体相变

对于气液低密度流体相变，由式 2.14，可以用 1 mol Van der Waals 流体方程描述

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (3.32)$$

改写为压强的形式

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.33)$$

则做出  $p v$  图，观察等温线的特征可以看出，存在一个最小摩尔体积  $v = b$

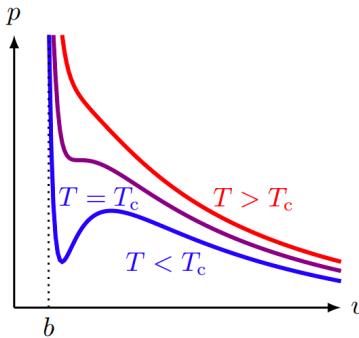


图 21: Van der Waals 气体  $p v$  图的等温线

- $T > T_c$  时，等温线是单调的
- $T < T_c$  时，等温线有两个极值点，一个是局部极大值，另一个是局部极小值
- $T = T_c$  时，两个极值点重合，对应等温线的拐点  $\Rightarrow$  临界点

如何计算临界温度呢？利用状态方程式 3.33 一阶、二阶导数都为零，即：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^3} \quad (3.34a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(v-b)^3} = \frac{3a}{v^4} \quad (3.34b)$$

于是临界比容为  $v_c = 3b$

$$v - b = \frac{2}{3}v \Rightarrow v_c = 3b, \quad b = \frac{v_c}{3} \quad (3.35)$$

再带回状态方程, 得到临界温度  $T_c$  为:

$$T_c = \frac{2a(v_c - b)^2}{Rv_c^3} = \frac{8a}{27bR} \quad (3.36)$$

以及及临界压强  $p_c$

$$p_c = \frac{RT_c}{v_c - v_c/3} - \frac{a}{v_c^2} = \frac{4a}{3v_c^2} - \frac{a}{v_c^2} = \frac{a}{3v_c^2} = \frac{a}{27b^2} \quad (3.37)$$

把各物理量按照临界参数无量纲化,

$$\tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \tilde{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c} \quad (3.38)$$

得到 Van der Waals 方程变成

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v}-1} - \frac{3}{\tilde{v}^2} \Leftrightarrow \left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)\left(\tilde{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8\tilde{T}}{3} \quad (3.39)$$

该方程不显含任何自由参数, 称之为对应状态定律, 由此得到一个不依赖于外部参数的值:

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (3.40)$$

实验上发现对不同的实际气体基本与上述方程预言的结果基本符合。

重新整理 Van der Waals 状态方程, 将它写作为  $v$  的三次代数方程:

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad (3.41)$$

$T < T_c$  时, 它有三个实根: L、U、G; 当  $T > T_c$  时, 有一个实根和两个复共轭根。 $T = T_c$  处,  $T = T_c$  必须有三个相等的实根。可以画出等温线如下图: 其中, L 点对应液态, G 点对应气态, U 点对应的

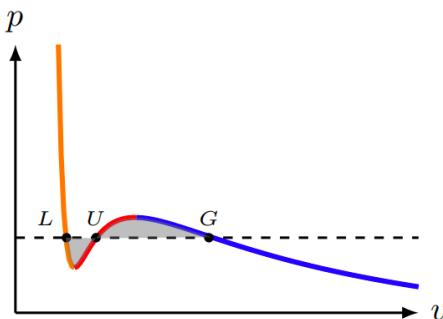


图 22:  $T < T_c$  时的三个实根: L、U、G, 这三个点  $T, p$  相同,  $v$  不同

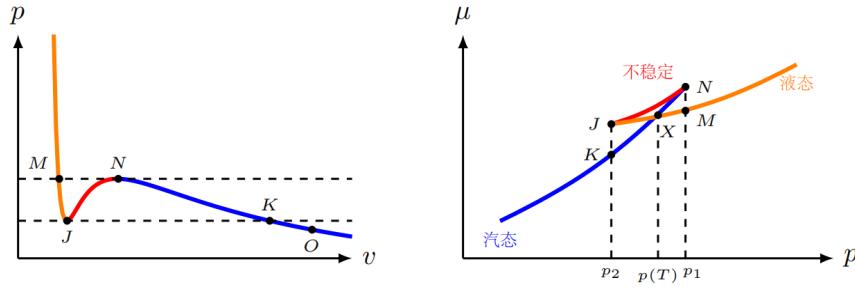
是不稳定的状态, 称为亚稳态。而且我们可以由此外推出, 当  $T > T_c$  时, 液体和气体的差异消失。

我们希望找到两相共存点, 根据化学势是在 vp 图上面积这一关系

$$\mu(T, p) = \mu(T, p_0) + \int_{p_0}^p v dp \quad (3.42)$$

两相共存时, 阴影部分面积相等, 或者称为 Maxwell 等面积定律

$$\int_G^L v dp = 0 \quad (3.43)$$

图 23: 沿着  $T < T_c$  的等温线, 化学势随着压强的变化, JX 为亚稳态过热液体

同样在  $T < T_c$  时, 我们讨论单相和两相共存的区别, 根据  $df = -sdT - pdv$  以及无参量的 Van der Waals 方程, 故自由能为

$$\begin{aligned} f(T, v) &= f(T, v_0) - \int_{v_0}^v pdv \\ &= f_0(T) - \frac{8T}{3} \ln\left(v - \frac{1}{3}\right) - \frac{3}{v} \end{aligned} \quad (3.44)$$

$v_l < v < v_g$  则是两相共存态, 如果要求系统始终是均匀的, 在  $v_l < v < v_g$  之间, 自由能和体积之间的关系为绿线, 向上凸起。但如果允许自发的空间不均匀, 即两相共存, 则  $f(T, v)$  曲线为虚线, 低于均匀系统。根据物质的量比例关系

$$n_l v_l + n_g v_g = v, \quad n_l + n_g = 1 \quad (3.45)$$

两相的物质的量比例分别为

$$\begin{aligned} n_l &= \frac{v_g - v}{v_g - v_l}, \\ n_g &= \frac{v - v_l}{v_g - v_l} \end{aligned} \quad (3.46)$$

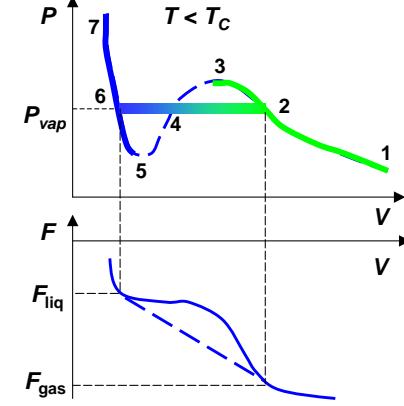


图 24: 两相共存相图

$T = T_c$  即处于临界温度状态下, 曲线导数为 0 即

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.47)$$

得到绝热压缩系数无穷发散

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T_c} \rightarrow \infty \quad (3.48)$$

### 3.4.2 临界指数

考虑 Van der Waals 无参量化方程, 在临界点附近给予一个小变分

$$T = 1 + \tau, \quad p = 1 + \pi, \quad v = 1 + \omega \quad (3.49)$$

则根据

$$p = \frac{8T}{3} \frac{1}{v - \frac{1}{3}} - \frac{3}{v^2} \Leftrightarrow 1 + \pi = \frac{8}{3} \frac{1 + \tau}{\frac{2}{3} + \omega} - \frac{3}{(1 + \omega)^2} = 4 \frac{1 + \tau}{1 + \frac{3}{2}\omega} - \frac{3}{(1 + \omega)^2} \quad (3.50)$$

可以得到几个参量变分间的状态方程

$$\begin{aligned}\pi &= 4(1+\tau) \left[ 1 - \frac{3\omega}{2} + \frac{9\omega^2}{4} - \frac{27\omega^3}{8} + \dots \right] - 3[1 - 2\omega + 3\omega^2 - 4\omega^3 + \dots] - 1 \\ \Rightarrow \quad \pi &= 4\tau - 6\tau\omega + 9\tau\omega^2 - \frac{3\omega^3}{2} + \dots\end{aligned}\tag{3.51}$$

$T > T_c \Rightarrow \tau > 0$  时, 可以得到等温压缩率

$$\begin{aligned}\frac{1}{\kappa_T} &= -(1+\omega) \left( \frac{\partial \pi}{\partial \omega} \right)_T = 6\tau + O(\omega) \\ \kappa_T &= -\frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{6\tau} = \frac{1}{6} \frac{1}{1-T/T_c} \propto |1-T/T_c|^{-1}\end{aligned}\tag{3.52}$$

$T = T_c \Rightarrow \tau = 0$  时, 得到压强改变量

$$\pi = -\frac{3\omega^3}{2} \Rightarrow |p - p_c| \propto |\nu - \nu_c|^3\tag{3.53}$$

可以推导出临界点出的化学势

$$\begin{aligned}\mu &= f(T, \nu) + p\nu = f_0(T) - \frac{8T}{3} \ln(\nu - 1/3) - \frac{3}{\nu} + \frac{8T}{3} \frac{\nu}{\nu - 1/3} - \frac{3}{\nu} \\ &= f_0(T) - \frac{8T}{3} \ln(2/3 + \omega) + \frac{8T}{3} \frac{1+\omega}{2/3 + \omega} - \frac{6}{1+\omega} \\ &= f_0(T) - \frac{8T}{3} \ln \frac{2}{3} + 4T - 6 - \frac{8T}{3} \ln \left( 1 + \frac{3\omega}{2} \right) + 4T \left[ \frac{1+\omega}{1+3\omega/2} - 1 \right] + \frac{6\omega}{1+\omega} \\ &= \mu_0(T) - \frac{8T}{3} \ln \left( 1 + \frac{3\omega}{2} \right) - \frac{2T\omega}{1+3\omega/2} + \frac{6\omega}{1+\omega} \\ &= \mu_0(\tau) - \frac{8(1+\tau)}{3} \left[ \frac{3\omega}{2} - \frac{1}{2} \frac{9\omega^2}{4} + \frac{1}{3} \frac{27\omega^3}{8} \right] \\ &\quad - 2(1+\tau)\omega \left[ 1 - \frac{3\omega}{2} + \frac{9\omega^2}{4} + \dots \right] + 6\omega(1-\omega+\omega^2+\dots) \\ &= \mu_0(\tau) - 6\tau\omega + 9\tau\omega^2 - \frac{3\omega^3}{2}\end{aligned}\tag{3.54}$$

$T < 1$  ( $\tau < 0$ ) 时, 有两相。相平衡时, 液相和气相的摩尔体积分别为  $\nu_l = 1 + \omega_l$  和  $\nu_g = 1 + \omega_g$ 。

要求压强和体积相等

$$\begin{aligned}\pi_l &= 4\tau - 6\tau\omega_l + 9\tau\omega_l^2 - \frac{3\omega_l^3}{2} + \dots = \pi_g = 4\tau - 6\tau\omega_g + 9\tau\omega_g^2 - \frac{3\omega_g^3}{2} + \dots \\ \mu_l &= \mu_0 - 6\tau\omega_l + 9\tau\omega_l^2 - \frac{3\omega_l^3}{2} + \dots = \mu_g = \mu_0 - 6\tau\omega_g + 9\tau\omega_g^2 - \frac{3\omega_g^3}{2} + \dots\end{aligned}\tag{3.55}$$

两组方程同时成立则要求  $\omega_l^2 = \omega_g^2 \Rightarrow -\omega_l = \omega_g = \omega$ , 以及  $0 = 6\tau\omega + 3\omega^3/2 \Rightarrow \omega = 2\sqrt{-\tau}$  即得到体积变化和温度关系:

$$-\omega_l = \omega_g = 2\sqrt{-\tau}\tag{3.56}$$

推导出三组关系都有其实际的物理意义, 对应着临界指数  $\beta, \gamma, \delta$ , 临界指数与具体物理系统无关, 仅和系统维度、关联长度与自旋维度有关, 实验测得  $\alpha \sim -0.1 - 0.1$ ,  $\beta \sim 0.33$ ,  $\gamma \sim 1.3$ ,  $\delta \sim 4 - 5$ ,

以及按照系统对称度和维度分成的完整普适类表 7

$$C_p \propto |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (3.57a)$$

$$\nu_G - \nu_L \simeq (T_e - T)^{\beta}, \quad (3.57b)$$

$$\kappa \simeq (T - T_c)^{-\gamma}, \quad (3.57c)$$

$$p - p_c \simeq (\nu - \nu_c)^{-\delta} \quad (3.57d)$$

临界指数之间有两个关系式

$$\text{Rushbrooke 关系: } \alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \quad (3.58a)$$

$$\text{Griffith 关系: } \alpha + \beta(\delta + 1) \geq 2 \quad (3.58b)$$

下面对 Rushbrooke 关系式 3.58a 的进行磁性相同的证明，根据

$$\begin{aligned} C_H - C_M &= T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 / \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \\ C_M \geq 0 \Rightarrow C_H &\geq T \chi^{-1} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \end{aligned} \quad (3.59)$$

用于临界指数关系

$$C_H \propto |T - T_c|^{-\alpha}, \quad \chi \propto |T - T_c|^{-\gamma}, \quad M \propto |T - T_c|^{\beta} \quad (3.60)$$

得到了

$$\begin{aligned} C_1 |T - T_c|^{-\alpha} &\geq C_2 |T - T_c|^{\gamma} [|T - T_c|^{\beta-1}]^2 \\ -\alpha &\leq \gamma + 2\beta - 2 \Rightarrow \alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \end{aligned} \quad (3.61)$$

实验中可以得到等号。

### 3.4.3 亚稳平衡：过冷/过热现象

在物理学中，亚稳态表示动力系统内的中间能量状态，而不是系统的最小能量状态，如图 25 中 1 号小球位置，如果扰动超过了 2 号则回到稳态 3 号位置。在热力学中，一种常见的亚稳态是过热

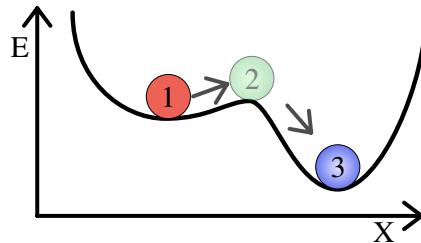


图 25: 1 号亚稳态，3 号稳态

现象（沸腾延迟）和过冷现象（凝固延迟），液体被降温到低于凝固点温度而凝固。我们将讨论液固转变中的凝结核现象

于是总自由能

$$F = F_I + F_{II} + A f_A = V_I f_I + V_{II} f_{II} + A \sigma \quad (3.65)$$

考虑表面单位面积  $A$  的能量

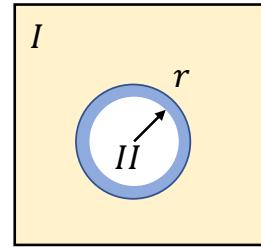
$$U(T, A) = u(T)A, \quad F(T, A) = f(T)A \quad (3.62)$$

给出元功

$$dU = dQ - dW = TdS + \sigma(T)dA \quad (3.63)$$

所以得到单位内能和自由能

$$\begin{aligned} f &= \frac{F}{A} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_T = \sigma(T) \\ u &= \frac{U}{A} = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_T + T \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = \sigma + T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \end{aligned} \quad (3.64)$$



在  $V_{II} = 0$  下, 假设产生一个半径为  $r$  的 II 相:

$$\begin{aligned} \Delta V_{II} &= 4\pi r^3 / 3 \quad \Delta V_I = -\Delta V_{II} = -4\pi r^3 / 3 \quad \Delta A = 4\pi r^2 \\ \Delta F &= f_I \Delta V_I + f_{II} \Delta V_{II} + \sigma \Delta A = (f_{II} - f_I) 4\pi r^3 / 3 + 4\pi r^2 \sigma \end{aligned} \quad (3.66)$$

考虑求导获得可能的半径

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial r} = 4\pi (f_{II} - f_I) r^2 + 8\pi r \sigma \quad (3.67)$$

半径得到

$$r_0 = \frac{2\sigma}{f_I - f_{II}} \quad (3.68)$$

- $r < r_0, \frac{\partial \Delta F}{\partial r} > 0, r = 0$  亚稳定系统完全处于 I 相, 自由能极小

- $r = r_0$ , 极大值, 不稳定

- $r > r_0, \frac{\partial \Delta F}{\partial r} < 0, r = \infty$  稳定系统完全处于 II 相, 自由能最小

相似地, 在过热现象中, 也存在着相同的物理表述。

总的来说, 在相变点附近很容易出现亚稳相, 但在温度偏离相变点后, 由于系统自发涨落, 可以破坏亚稳相, 杂质/缺陷也可以破坏亚稳相。

#### 3.4.4 Clapeyron 方程

在压力-温度 ( $p-T$ ) 图上, 对于任何相变, 分隔两相的线称为共存曲线, 根据相平衡等式

$$\begin{aligned} \mu_I(T + \Delta T, p + \Delta p) &= \mu_I(T, p) - s_I \Delta T + v_I \Delta p \\ &= \mu_{II}(T + \Delta T, p + \Delta p) = \mu_{II}(T, p) - s_{II} \Delta T + v_{II} \Delta p \end{aligned} \quad (3.69)$$

Clapeyron 给出了这条曲线的切线斜率, 用于描述单组分系统在相平衡时气压随温度的变化率。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (3.70)$$

其中  $L = T\Delta s$  为相变潜热，而熵变  $\Delta s = s_{II} - s_I$ ，摩尔体积（比容  $v = \frac{V}{n}$ ）的变化  $\Delta v = v_{II} - v_{I_0}$

当物质的相变在气相和凝聚态相（液体或固体）之间，并且在远低于该物质的临界温度的温度下发生时，气相的比容  $v_g$  远大于凝聚相  $v_c$ 。因此，比容的变化近似

$$\Delta v = v_g \left(1 - \frac{v_c}{v_g}\right) \approx v_g \quad (3.71)$$

低温下如果压力也很低，气体可以用理想气体定律近似，因此

$$v_g = \frac{RT}{p}, \quad (3.72)$$

代回 Clapeyron 方程式 3.70

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta v}, \quad (3.73)$$

可以得到 Clausius-Clapeyron 方程

$$\frac{dP}{dT} = \frac{PL}{T^2 R} \quad (3.74)$$

## 3.5 二阶相变

### 3.5.1 $\lambda$ 相变

${}^4\text{He}$  能够形成超流体，超流体的形成与玻色-爱因斯坦凝聚物的形成有关。 ${}^4\text{He}$  每个原子均为玻色子， ${}^3\text{He}$  每个原子均为费米子，下面是  ${}^4\text{He}$  相图。

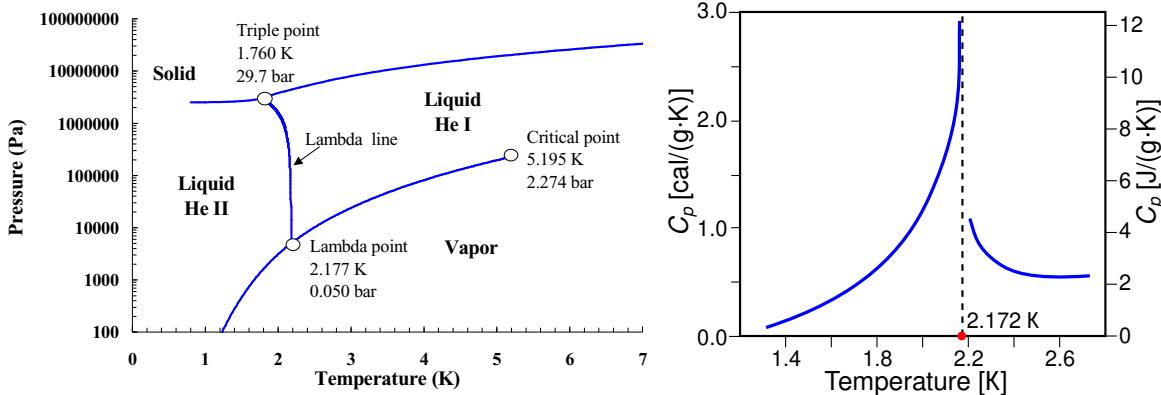


图 27:  ${}^4\text{He}$  相图, 热容关系

${}^4\text{He}$  常压下无法变成固体，由于弱相互作用 + 强零点运动。在临界点:  $T_C = 5.19 \text{ K}$ ,  $p_C = 2.24 \text{ atm}$  分成两种液体: LHe-I (正常液体), LHe-II (超流液体)，这两种液体的分界线即为  $\lambda$  相变线。 $\lambda$  相变是一种连续（二阶）相变。

在  $\lambda$ -点处，是气体 / LHe-I / LHe-II 三相点， $T_\lambda = 2.17 \text{ K}$ ,  $p_\lambda = 0.05 \text{ atm}$

在  $\lambda$  点附近，热容的变化

$$C \approx B_\pm + A_\pm |1 - T/T_C|^{-\alpha}, \quad \alpha \approx -0.0127 \quad (3.75)$$

超流状态下，粘滞系数  $\eta$  为零，因此超流体可以无阻力地流动。而热导率无穷大，两种状态表象不同：He-I 不停地沸腾；He-II 平常平静，只在表面上蒸发

### 3.5.2 连续相变的临界现象

Thomas Andrews 在系统地研究CO<sub>2</sub> 的液化行为，发现：

- $T < 31^{\circ}\text{C}$ , 可以通过简单地加压 ( $p \sim 70 \text{ atm}$ ) 把 CO<sub>2</sub> 液化在相变点两相共存, 气体和液体都是均匀透明的; 两相之间有清晰的界面把液体和气体分开。
- $T > 31^{\circ}\text{C}$ , 无法通过加压液化
- $T \approx 31^{\circ}\text{C}$  附近, 两相共存时气液界面变得模糊; 在  $T = T_c = 31^{\circ}\text{C}$ ,  $p = p_c = 73 \text{ atm}$  时, 界面完全消失:  $(T_c, p_c)$  代表着 CO<sub>2</sub> 的临界点。

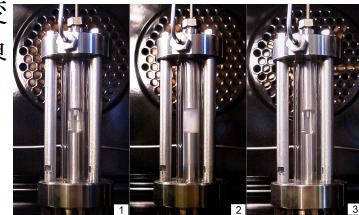


图 28: 乙烷临界乳光现象

在临界点处，系统变为一个气液混合体，大大小小的液滴悬浮在气体中，这些液滴对可见光波长光产生强烈的散射，系统变成乳白色，产生临界乳光现象。

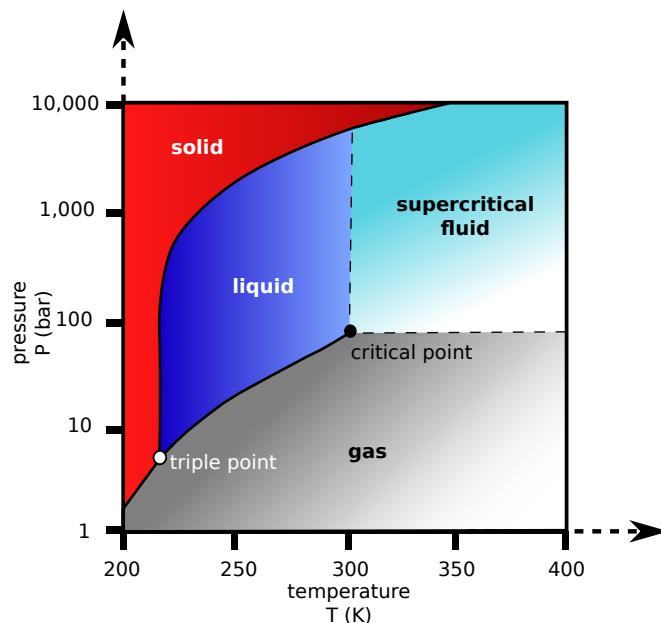


图 29: CO<sub>2</sub> 的相图

### 3.5.3 Landau 二阶相变理论

Landau 指出，所有的相变涉及有序度的改变，可以用一个/组参量（序参量）来描述有序程度，不同体系序参量不同，下面给出一个不同体系序参量：

- 气液相变：密度；
- 顺磁相变：磁矩，可以是标量磁矩  $M$  或者矢量磁矩  $\mathbf{M}$
- 合金有序/无序： $N_A^X - N_B^X$

- 超导/正常导体: 能隙  $\Delta(\mathbf{k})e^{i\theta}$ ; 宏观波函数  $\Psi = \sqrt{\rho(\mathbf{r})}e^{i\theta}$ ; 超流密度:  $n_s$ ; 超导电子密度:  $\rho = |\Psi|^2$

下面我们以单轴铁磁系统为例讨论 Landau 二阶相变理论, 顺磁相变需要以磁矩为序参量, 考虑 Gibbs 自由能在温度和磁矩、磁场强度为自变量下的函数:  $G(T, H, M)$ , 由于

- 临界点: 保持压强等不变,  $T = T_c, H = H_c = 0$
- $T > T_c$  时为顺磁性, 当  $H = 0$  时无自发磁矩,  $M = 0$
- $T < T_c$  时为铁磁相, 当  $H = 0$  时有自发磁矩,  $M \neq 0$ , 自发磁矩  $M$  反映了磁有序,  $\xi = M$

由此, 我们将保留到最低的有效项

$$G(T, H, M) = G_0(T) + a_1(T)HM + a_2(T)M^2 + a_4(T)M^4 + \dots \quad (3.76)$$

$$(1) \text{ 平衡条件: 极值点, } \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{TH} = 0 \\ 0 = a_1(T)H + 2a_2(T)M + 4a_4(T)M^3 + \dots \quad (3.77)$$

临界点  $H = H_c = 0$

$$2M[a_2(T) + 2a_4(T)M^2 + \dots] = 0 = \begin{cases} M = 0 & , T > T_c \\ M^2 = -\frac{a_2(T)}{2a_4(T)} & , T < T_c \end{cases} \quad (3.78)$$

$$(2) \text{ 稳定条件: 极小点, } \left( \frac{\partial^2 G}{\partial M^2} \right)_{TH} > 0 \\ 0 < 2a_2(T) + 12a_4(T)M^2 = \begin{cases} 2a_2(T) & , M = 0 \\ -4a_2(T) & , M^2 = -\frac{a_2(T)}{2a_4(T)} \end{cases} , T < T_c \quad (3.79)$$

下面讨论各阶系数,  $\alpha > 0$ , 因为

$$\left. \begin{array}{ll} T > T_c & a_2(T) > 0 \\ T < T_c & a_2(T) < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow a_2(T) \simeq \alpha \times (T - T_c) \quad (3.80)$$

$\beta > 0$ , 因为

$$T < T_c \Rightarrow M^2 = -\frac{a_2(T)}{2a_4(T)} > 0 \Rightarrow a_4(T) \simeq a_4(T_c) = \beta/2 \\ \Rightarrow M^2 = -\alpha(T - T_c)/\beta \quad (3.81)$$

$T > T_c$  下, 根据 Curie 定律

$$\left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{TH} = 0 = a_1(T)H + 2\alpha(T - T_c)M + \dots \\ M \simeq -\frac{a_1(T)}{2(T - T_c)}H = -\frac{a_1(T_c)}{2(T - T_c)}H = \frac{C}{T - T_c}H \quad (3.82)$$

于是得到该体系的 Gibbs 自由能, 这代表着一种自发对称破缺

$$G = G(T, H, M) = G_0(T) - 2CHM + \alpha(T - T_c)M^2 + \frac{\beta M^4}{2} \quad (3.83)$$

$H = 0$  条件下, 第二项可以去掉

### 3.6 常规超导体

Meissner 效应: 完美的抗磁体,  $H < H_c(T)$  时,

$$G_n(T, H=0) - G_S(T, H=0) = \frac{\mu_0 H_c^2(T)}{2} \quad (3.84)$$

一般情况下的相变为一阶相变, 而  $H=0, T=T_c$  相变一般认为是二阶相变。常规超导体正常 / 超导相变是唯一一个符合 Ehrenfest 定义的二阶相变。在相变点上, 两种相的热容有个阶跃。

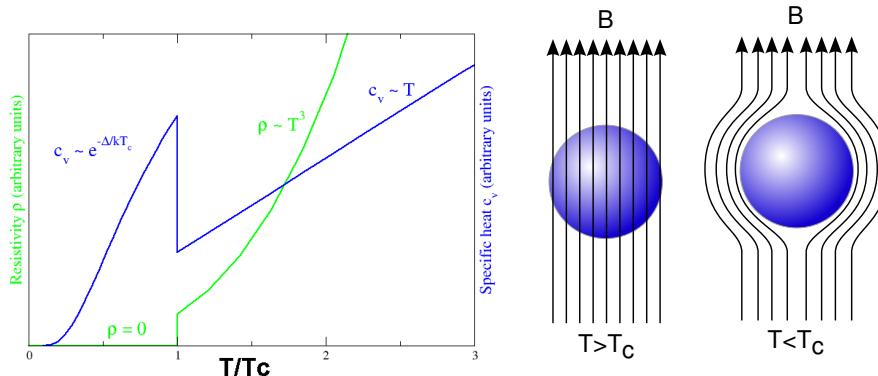


图 30: 零电阻效应、Meissner 效应

在电磁学中有公式关联磁化强度和磁场强度

$$M = \chi H \quad (3.85)$$

超导体在正常相时为顺磁体 ( $\chi = 0$ ), 在超导相时为抗磁体 ( $\chi = -1$ ), 在  $T < T_c$  (临界温度) 时加磁场  $H$ , 直至  $H_c(T)$  (临界磁场) 时, 由超导相转变为正常相。下面计算外界做功

$$dW = B dM = \mu_0 H \chi dH \quad (3.86)$$

相变过程化学势微分为

$$d\mu = -S dT - M dB \quad (3.87)$$

移项得到熵

$$S = -M \frac{dB}{dT} - \frac{d\mu}{dT} \quad (3.88)$$

超导临界点 ( $T_c$ ) 处, 化学势不变

$$\Delta S = S_N - S_S = -\mu_0 (\chi_N - \chi_S) H_c \frac{dH_c}{dT} = -\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (3.89)$$

还可以给出热容的表达式

$$\begin{aligned} C &= \frac{T dS}{dT} = T \left( -\frac{dM}{dT} \frac{dB}{dT} - M \frac{d^2B}{dT^2} - \frac{d^2\mu}{dT^2} \right) \\ &= -T \left( \mu_0 \chi \left( \frac{dH}{dT} \right)^2 + \mu_0 \chi H \frac{d^2H}{dT^2} - \frac{d^2\mu}{dT^2} \right) \end{aligned} \quad (3.90)$$

### 3.6.1 Bardeen-Cooper-Schrieffer 理论

两个电子的相空间倾向于重叠在一起，配成一对动量相反、波函数对称、自旋反对称的准粒子( $k\uparrow, -k\downarrow$ )，称为 Cooper 对，弱声子介导的吸引，可以使得 Fermi 能之上的电子形成 Cooper 对之后能量比 Fermi 能更低，足以破坏 Fermi 海的稳定，并促进 Cooper 对( $k\uparrow, -k\downarrow$ )的形成。比热：当

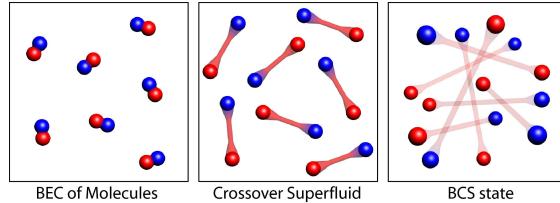


图 31: BEC 到 BCS 的转变

超导态时  $C_S(T) = V\alpha T^3$ ；当正常态时  $C_N(T) = V[\beta T^3 + \gamma T]$ 。这里  $V$  是体积， $\alpha, \beta, \gamma$  都是常数。利用热力学第三定律，可以求解超导态和正常态的熵函数  $S_S(T), S_N(T)$ 。

$$S_S(T) = \int_0^T \frac{C_S(T)}{T} dT = \int_0^T V\alpha T^2 dT = \frac{1}{3}V\alpha T^3 \quad (3.91a)$$

$$S_N(T) = \int_0^T \frac{C_N(T)}{T} dT = \int_0^T V[\beta T^2 + \gamma] dT = \frac{1}{3}V\beta T^3 + V\gamma T \quad (3.91b)$$

考虑零外场的情况下，在  $T_c$  时熵连续：

$$\frac{1}{3}V\alpha T_c^3 = \frac{1}{3}V\beta T_c^3 + V\gamma T_c \quad (3.92)$$

得到转变温度

$$T_c = \sqrt{\frac{3\gamma}{\alpha - \beta}} \quad (3.93)$$

对两种态而言，0 K 时的内能因为 Cooper 对产生了差异。超导态的 0 K 内能为  $E_S(T=0) = E_0 - V\Delta$ ；正常态的 0 K 内能为  $E_N(T=0) = E_0$ 。 $E_0$  为常数， $\Delta$  为能隙函数。可以看出  $V\Delta$  就是降低的能量。利用上面的关系，计算两种内能  $E_S(T), E_N(T)$

$$E_S(T) = E_0 - V\Delta + \int_0^T T \cdot dS_S = E_0 - V\Delta + \int_0^T V\alpha T^3 dT = E_0 - V\Delta + \frac{1}{4}V\alpha T^4 \quad (3.94a)$$

$$E_N(T) = E_0 + \int_0^T T \cdot dS_N = E_0 + \int_0^T (V\beta T^3 + V\gamma T) dT = E_0 + \frac{1}{4}V\beta T^4 + \frac{1}{2}V\gamma T^2 \quad (3.94b)$$

利用超导转变温度处化学势相等

$$\begin{aligned} G_S(T_c) &= G_N(T_c) \\ E_0 - V\Delta - \frac{1}{12}V\alpha T_c^4 &= E_0 - \frac{1}{12}V\beta T_c^4 - \frac{1}{2}V\gamma T_c^2 \end{aligned} \quad (3.95)$$

得到能隙

$$\Delta = \frac{1}{2}\gamma T_c^2 + \frac{1}{12}(\beta - \alpha)T_c^4 = \frac{3}{4} \frac{\gamma^2}{\alpha - \beta} \quad (3.96)$$

考虑外场后，内能表达式出现变化

$$dE = T dS + B dM \quad (3.97)$$

超导相具有完全抗磁性, 内部的磁极化完全屏蔽了内部磁感线。因此  $M_S = -\frac{VB}{4\pi}$ 。而一般的超导金属的正常态这里认为大多数没有磁性, 符合 Matthias 规则。因此  $M_N = 0$ 。可以证明, 临界场满足

$$B_c(T) = B_0 \left( 1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \quad (3.98)$$

考虑化学势

$$d\mu = -S dT - M dB \quad (3.99)$$

对两相而言

$$d\mu_S = -S_S dT - \left( \frac{-VB}{4\pi} \right) dB = -\frac{1}{3} V\alpha T^3 dT + \frac{VB}{4\pi} dB = d \left( -\frac{1}{12} V\alpha T^4 + \frac{V}{8\pi} B^2 + C_1 \right) \quad (3.100a)$$

$$d\mu_N = -S_N dT = - \left( \frac{1}{3} V\beta T^3 + V\gamma T \right) dT = d \left( -\frac{1}{12} V\beta T^4 - \frac{1}{2} V\gamma T^2 + C_2 \right) \quad (3.100b)$$

在两相交界处

$$\mu_S = \mu_N, \quad d(\mu_S - \mu_N) = 0 \quad (3.101)$$

即

$$\begin{aligned} -\frac{1}{12} V\alpha T^4 + \frac{V}{8\pi} B^2 + C_1 - \left( -\frac{1}{12} V\beta T^4 - \frac{1}{2} V\gamma T^2 + C_2 \right) &= 0 \\ \frac{V}{8\pi} B^2 &= \frac{1}{12} V(\alpha - \beta) T^4 - \frac{1}{2} V\gamma T^2 + C \end{aligned} \quad (3.102)$$

所以得到磁场变化为

$$\begin{aligned} B^2 &= 8\pi(\alpha - \beta) \left( \frac{1}{12} T^4 - \frac{1}{6} T_c^2 T^2 + \frac{1}{12} T_c^4 \right) \\ &= \frac{2\pi(\alpha - \beta)}{3} (T^2 - T_c^2)^2 \end{aligned} \quad (3.103)$$

以及  $B_0$  为

$$B_0 = \sqrt{\frac{2\pi}{3} \cdot (\alpha - \beta) \cdot \frac{9\gamma^2}{(\alpha - \beta)^2}} = \sqrt{\frac{6\pi\gamma^2}{\alpha - \beta}} \quad (3.104)$$

### 3.6.2 Ginzburg-Landau 理论

Landau 基于当时的实验事实, 为了描述二级相变, 天才的提出了一个平均场的、对自由能在平均场近似下对外场响应/序参量的微扰展开模型。基于这个近似, 理论可以描述自发对称破缺 (某些物理量会出现多值现象)。Ginzburg 和 Landau 建立了如下的唯像模型: 假如我们设正常态的磁场为  $B_0 = \mu_0 H$ , 为恒定外场, 假设超导态的磁场为  $B$ , 同时考虑顺磁项  $dW = -\mu_0 H dM$ , 超导态和正常态的自由能之差为:

$$f_{GL} = \frac{1}{2m} |(-i\hbar\nabla - q\vec{A})\phi(r)|^2 + a(T)|\phi(r)|^2 + \frac{b(T)}{2} |\phi(r)|^4 + \frac{B^2}{2\mu_0} - \frac{\mu_0 H^2}{2} - \mu_0 H \cdot M \quad (3.105)$$

考虑对  $\phi^*$  和  $\vec{A}$  变化, 使得自由能  $F_{GL}$  达到极值: 对  $\phi^*$  求变分, 用到上面的关系式, 得到第一 GL 方程

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - q\vec{A}) \cdot [(-i\hbar\nabla - q\vec{A})\phi] + a(T)\phi + b(r)\phi^2\phi^* &= 0 \\ \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - q\vec{A})^2\phi + a(T)\phi + b(T)|\phi|^2\phi &= 0 \end{aligned} \quad (3.106)$$

对  $A$  求变分, 同样用到上面的关系式, 注意  $H$  为恒场, 得到第二 GL 方程

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m}(-q\phi^*) \cdot [(-i\hbar\nabla - q\vec{A})\phi] + \frac{1}{2m}[(i\hbar\nabla - q\vec{A})\phi^*] \cdot (-q\phi) + \frac{1}{\mu_0}\nabla \times (\nabla \times \vec{A}) - \nabla \times H = 0 \\ \frac{iq\hbar}{2m}(\phi^*\nabla\phi - \phi\nabla\phi^*) + \frac{q^2\vec{A}}{m}|\phi|^2 + \frac{1}{\mu_0}\nabla \times \vec{B} = 0 \\ -\frac{iq\hbar}{2m}(\phi^*\nabla\phi - \phi\nabla\phi^*) - \frac{q^2\vec{A}}{m}|\phi|^2 = j_s \end{aligned} \quad (3.107)$$

假设在一定的局域内, 超导电子空间分布均匀,

$$\phi(r) = \sqrt{n_s} \exp(i\theta(r)) \quad (3.108)$$

注意  $|\phi|^2 = n_s$  定义为超导电子密度, 是一个常量。那么这种情况下, 对一个孤立的超导体,  $n_s$  为常数, 电荷空间分布均匀, 孤立的超导体  $j_s$  为 0。将式 3.108 代入波函数

$$\frac{-iq\hbar}{2m}(n_s i\nabla\theta(r) + n_s i\nabla\theta(r)) - \frac{q^2}{m}\vec{A}n_s = 0 \Rightarrow \vec{A} = \frac{\hbar}{q}\nabla\theta(r) \quad (3.109)$$

则出现磁通量子化

$$\begin{aligned} \Phi &= \oint \vec{B} \cdot d\vec{S} = \oint \nabla \times \vec{A} \cdot d\vec{S} \\ &= \oint_L \vec{A} \cdot d\vec{l} = \oint_L \frac{\hbar}{q} \nabla\theta(r) \cdot d\vec{l} = \frac{\hbar}{q} \Delta\theta \\ &= \frac{\hbar \cdot 2\pi n}{q} = n \frac{\hbar}{q} = n \frac{\hbar}{2e} \end{aligned} \quad (3.110)$$

其中, 波函数的单值性, 一个回路旋转后, 角度的变化只能是  $2\pi$  的整数倍, 即  $\Delta\theta = 2\pi n$ , 超导的载流子为 Cooper 对  $q = 2e$ , 对第二 GL 方程两边同时乘以  $\nabla \times$ , 结果为

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\mu_0}\nabla^2\vec{B} &= -\frac{q^2}{m}\vec{B}n_s \\ \nabla^2\vec{B} &= \frac{1}{\mu_0 n_s q^2}\vec{B} = \frac{1}{\lambda^2}\vec{B} \end{aligned} \quad (3.111)$$

这就是 London 方程, 其中穿透深度  $\lambda$

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s q^2}} \quad (3.112)$$

## 3.7 多组元平衡

### 3.7.1 特性函数

考虑均匀的、含有  $k$  个组元的系统, 它的化学参量粒子数  $N_1, N_2, \dots, N_k$  要相应做出调整, 各种热力学特性函数相应变为

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_k) \quad (3.113a)$$

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_k) = U - TS \quad (3.113b)$$

$$G = G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_k) = F + pV \quad (3.113c)$$

于是内能的微分为

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \cdots + \mu_k dN_k \quad (3.114)$$

由此，各种热力学参量

$$T(S, V, \{N_i\}) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\{N_i\}} \quad (3.115a)$$

$$p(S, V, \{N_i\}) = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N_i\}} \quad (3.115b)$$

$$\mu_i(S, V, \{N_j\}) = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, \{N_{j \neq i}\}} \quad (3.115c)$$

以 Helmholtz 自由能微分为基础，

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.116)$$

给出一组 Maxwell 关系

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T\{N_i\}} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V\{N_i\}} \quad (3.117a)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{TV\{N_{j \neq i}\}} = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{V\{N_j\}} \quad (3.117b)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{TV\{N_{j \neq i}\}} = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{T\{N_j\}} \quad (3.117c)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{TV\{N_{k \neq j}\}} = \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \right)_{TV\{N_{k \neq i}\}} \quad (3.117d)$$

以 Gibbs 自由能微分为基础

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.118)$$

给出另一组 Maxwell 关系

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T\{N_i\}} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\{N_i\}} \quad (3.119a)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{Tp\{N_{j \neq i}\}} = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p\{N_j\}} \quad (3.119b)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{Tp\{N_{j \neq i}\}} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T\{N_j\}} \quad (3.119c)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{Tp\{N_{k \neq j}\}} = \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \right)_{Tp\{N_{k \neq i}\}} \quad (3.119d)$$

给定物质的量比例

$$x_i = \frac{N_i}{N}, \quad \sum_i x_i = 1 \quad (3.120)$$

根据 Gibbs-Duhem 关系，

$$\begin{aligned} dU &= Ndu + udn = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \\ &= NTds - Npdv + N \sum_i \mu_i dx_i + \left( Ts - pv + \sum_i x_i \mu_i \right) dN \end{aligned} \quad (3.121)$$

对比式 3.20, 得到新的摩尔内能及其微分

$$u = u(s, v, \{x_i\}) = Ts - pV + \sum_i x_i \mu_i, \quad du = Tds - pdv + \sum_i \mu_i dx_i \quad (3.122)$$

对于 Helmholtz 自由能,

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.123)$$

考虑对上式进行局部 Legendre 变换, 得到新物理量——巨势, 主要用于处理和粒子源接触的系统(如巨正则系综)

$$J = J(T, V, \{\mu_i\}) = F - \sum_i N_i \mu_i \quad (3.124)$$

实际上, 巨势可以化为

$$\begin{aligned} J &= F - \sum_i N_i \mu_i = F - G = F - (F + pV) = -pV \\ &= -p(T, V, \{\mu_i\})V \end{aligned} \quad (3.125)$$

它的微分为

$$dJ = -SdT - pdV - \sum_i N_i d\mu_i \quad (3.126)$$

同理, 可以得到摩尔物理量的 Maxwell 关系。

### 3.7.2 混合理想气体

混合理想气体, 有分体积定律

$$p \left( \sum_i V_i \right) = pV = \left( \sum_i N_i \right) RT = NRT \quad (3.127)$$

以及 Dalton 分压定律

$$p = \sum_i p_i = \sum_i \frac{N_i RT}{V} = \sum_i x_i \frac{NRT}{V} = \frac{NRT}{V} \quad (3.128)$$

对于每种气体自由膨胀, 会产生一个熵增, 叠加起来得到混合熵(对应着一种信息熵)

$$\Delta S_{mix} = \sum_i N_i R \ln \frac{V}{V_i} = NR \sum_i \frac{N_i}{N} \ln \frac{N}{N_i} = -NR \sum_i x_i \ln x_i \quad (3.129)$$

还可以由

$$\mu_i^0(T, p) = g_i(T, p) = \phi_i(T) + RT \ln p \quad (3.130)$$

将第  $i$  个组元化学势改写为

$$\mu_i(T, p, \{x_j\}) = g_i(T, p) + RT \ln x_i \quad (3.131)$$

### 3.7.3 多组元复相平衡

考虑  $k$  个组元、系统  $\phi$  个相, 每个相内部均匀。每个相的压强相同对应力学平衡, 温度相同对应着热学平衡, 变量有:  $T, p, V^\sigma, \{N_i^\sigma\}$ ,  $\sigma = I, \dots, \phi; i = 1, \dots, k$ , 其中, 独立变量:  $T, p, N_i^\sigma$ , 共有  $2 + \phi \times k$  个独立变量。

总的广延量为每个相的广延量之和，故可以将系统分为无限小子系统进行叠加。例如自由能

$$\begin{aligned} dG &= \sum_{\sigma} dG^{\sigma} = \sum_{\sigma} \left[ -S^{\sigma} dT + V^{\sigma} dp + \sum_i \mu_i^{\sigma} dN_i^{\sigma} \right] \\ &= -SdT + Vdp + \sum_{\sigma i} \mu_i^{\sigma} dN_i^{\sigma} \end{aligned} \quad (3.132)$$

平衡时，由于粒子数守恒

$$\delta N_i = 0 = \sum_{\sigma} \delta N_i^{\sigma} \Rightarrow \delta N_i^I = - \sum_{\sigma=II}^{\phi} \delta N_i^{\sigma} \quad (3.133)$$

化学势的变分为 0

$$\begin{aligned} \delta G &= \sum_{i=1}^k \sum_{\sigma=I}^{\phi} \mu_i^{\sigma} \delta N_i^{\sigma} = \sum_{i=1}^k \left[ -\mu_i^I \sum_{\sigma=II}^{\phi} \delta N_i^{\sigma} + \sum_{\sigma=II}^{\phi} \mu_i^{\sigma} \delta N_i^{\sigma} \right] \\ &= \sum_{i=1}^k \sum_{\sigma=II}^{\phi} (\mu_i^{\sigma} - \mu_i^I) \delta N_i^{\sigma} \end{aligned} \quad (3.134)$$

这就是多相组元的平衡条件，展开来写一共有  $(\phi - 1) \times k$  个条件

$$\delta G = \sum_{i=1}^k \sum_{\sigma=II}^{\phi} (\mu_i^{\sigma} - \mu_i^I) \delta N_i^{\sigma} \quad (3.135a)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{\phi} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (3.135b)$$

其中，有每一种组元在所有相的化学势都相同；不同组元在一个相里的化学势可以不相同。

**Gibbs 相律：** $k$  组元,  $\phi$  相中系统的自由度:

$$D = 2 + k - \phi \quad (3.136)$$

具体的组元讨论

(1) 单个组元  $k = 1 \Rightarrow D = 3 - \phi$

- 单相  $\phi = 1, D = 2$ : 温度  $T$  和压强  $p$  均可独立变动两相  $\phi = 2, D = 1$ :
- 两相共存,  $T$  或  $p$  只有一个可以自由变动; 熔/沸点:  $T^*(p)$  或饱和蒸汽压:  $p^*(T)$
- 三相  $\phi = 3, D = 0$ : 三相共存时, 温度和压强均确定, 三相点:  $T = T_{tp}, p = p_{tp}$

(2) 两组元  $k = 2 \Rightarrow D = 4 - \phi$ , 例如盐水溶液

- 单相  $\phi = 1, D = 3$

独立变量  $T, p$ , 浓度  $x = x_{salt} = \frac{N_{salt}}{N_{salt} + N_{water}}$   
水的比例:  $x_{water} = 1 - x = 1 - x_{salt} = \frac{N_{water}}{N_{salt} + N_{water}}$

- 两相  $\phi = 2, D = 2$

(a) 饱和溶液 + 盐

独立变量  $T, p$ : 饱和浓度  $x^s = x^s(T, p)$

(b) 溶液 + 冰 (冰里面没有盐)

独立变量  $p, x$ :  $T = T(p, x)$ , 冰点随着压强、溶液浓度改变或者  $T, x$ :  $p = p(T, x)$

(c) 溶液 + 蒸汽

独立变量  $p, x$ :  $T = T(p, x)$ , 沸点随压强和溶液浓度变化; 或者  $T, x$ :  $p = p(T, x)$ , 饱和蒸气压随温度和溶液浓度变化

- 三相  $\phi = 3, D = 1$ 
  - (a) 溶液 + 冰 + 蒸汽  
独立变量  $x$ , 三相点随浓度变化  $T = T_t(x), p = p_t(x)$
  - (b) 饱和溶液 + 盐 + 冰 (或者蒸汽)
- 四相  $\phi = 4, D = 0$ . 饱和溶液 + 盐 + 冰 + 蒸汽: 温度、压强和浓度均确定

渗透压平衡是多相平衡的好例, 根据化学势相等 ( $x$  为溶质摩尔浓度), 压强有一个小扰动  $\Delta p$

$$g_w(T, p) = g_w(T, p + \Delta p) + RT \ln x_w = g_w(T, p) + v_w \Delta p + RT \ln x_w \quad (3.137)$$

得到压强差

$$\Delta p = -\frac{RT}{v_w} \ln x_w = -RT \rho_w \ln(1-x) = \rho g h \simeq RT \rho_w x \quad (3.138)$$

溶液的沸点也受溶质浓度  $x$  影响, 固体和溶液共存时: 考虑水的化学势, 熔点温度有一个小扰动  $\Delta T = T - T^*$

$$g_s(T, p) = \mu_s(T, p) = \mu_l(T, p, x) = g_l(T, p) + RT \ln(1-x) \quad (3.139)$$

考虑化学势的前后变化得到

$$\begin{aligned} g_s(T^* + \Delta T, p) &= g_l(T^* + \Delta T, p) + RT \ln(1-x) \\ g_s(T^*, p) - s_s \Delta T &= g_l(T^*, p) - s_l \Delta T + R(T^* + \Delta T) \ln(1-x) \\ [s_l - s_s - R \ln(1-x)] \Delta T &= RT^* \ln(1-x) \end{aligned} \quad (3.140)$$

得到熔点温度扰动

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{RT^* \ln(1-x)}{(s_l - s_s - R \ln(1-x))} = \frac{RT^{*2} \ln(1-x)}{T^*(s_l - s_s) - RT^* \ln(1-x)} \\ &= \frac{RT^{*2} \ln(1-x)}{L - RT^* \ln(1-x)} \simeq -\frac{RT^* x}{L + RT^* x} T^* \end{aligned} \quad (3.141)$$

同理还可以得到沸点温度扰动

$$\Delta T = \frac{RT^{*2} \ln(1-x)}{-L - RT^* \ln(1-x)} \simeq \frac{RT^* x}{L - RT^* x} T^* \quad (3.142)$$

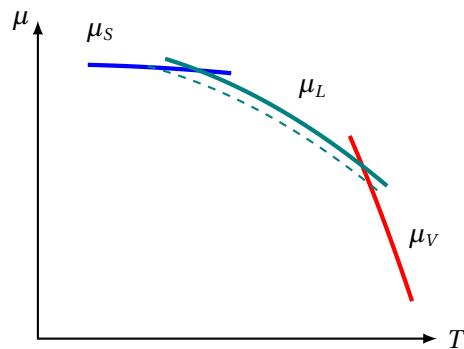


图 32: 水的三相和含杂质溶液 (虚线) 的化学势相图

### 3.7.4 化学平衡

将化学反应物移到左边写出反应式  $2\text{NH}_3 - \text{N}_2 - 3\text{H}_2 = 0$ , 形式上给出,

$$\sum_i v_i A_i = 0 \quad (3.143)$$

其中,  $A_i$  是第  $i$  个组元分子式,  $v_i$  化学反应系数, 定义化学反应度  $\xi = \Delta N_i / v_i$ , 推出温度、压强不变时反应方向和平衡条件

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta N_i = \left( \sum_i v_i \mu_i \right) \xi = -A \xi \leq 0 \quad (3.144)$$

其中, 化学亲和势定义为

$$A = - \sum_i v_i \mu_i \quad (3.145)$$

- $A > 0 \Rightarrow \xi > 0$ : 正向反应, 生成物增多, 反应物减少
- $A < 0 \Rightarrow \xi < 0$ : 反向反应, 生成物减少, 反应物增加
- $A = 0 \Rightarrow \xi$ : 任意反应平衡

假设所有组元都是理想气体, 化学势满足式 3.131

$$\begin{aligned} A &= - \sum_i v_i \mu_i = - \sum_i v_i g_i(T, p) - RT \sum_i v_i \ln x_i \\ &= - \sum_i v_i g_i(T, p) - RT \ln \left( \prod_i x_i^{v_i} \right) \end{aligned} \quad (3.146)$$

定义化学平衡常数  $K$ , 平衡时  $A = 0$ ,  $K$  越大, 生成物越多

$$K = \prod_i x_i^{v_i}, \quad \ln K = \ln K(T, p) = - \frac{\sum_i v_i g_i(T)}{RT} \quad (3.147)$$

化学平衡常数对温度导数可以确定反应的吸热、放热方向

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p &= - \frac{1}{RT} \sum_i v_i \left( \frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{RT^2} \sum_i v_i g_i \\ &= \frac{1}{RT^2} \sum_i v_i (Ts_i + g_i) = \frac{\sum_i v_i h_i}{RT^2} = \frac{\Delta h}{RT^2} \end{aligned} \quad (3.148)$$

定义反应热为

$$\Delta h = \sum_i v_i h_i \quad (3.149)$$

- $\Delta h > 0$  吸热反应: 温度升高,  $K$  增加, 正向反应
- $\Delta h < 0$  放热反应: 温度升高,  $K$  减小, 反向反应

化学平衡常数对压强导数可以导出 Le Chatelier 原理

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \sum_i \frac{v_i}{RT} \left( \frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_T = - \sum_i \frac{v_i v_i}{RT} = - \frac{\sum_i v_i}{p} \quad (3.150)$$

- 体积增加的反应: 压强升高,  $K$  减小, 反向反应; 压强降低,  $K$  增加, 正向反应
- 体积减小的反应: 压强升高,  $K$  增加, 正向反应; 压强降低,  $K$  减小, 反向反应

## 第4章 经典统计理论

### 4.1 统计思维基础

#### 4.1.1 概率论

随机事件（简称事件）指的是一个被赋予概率的事物集合，也就是样本空间中的一个子集。当样本空间无限时，定义一个概率空间，常常需要去掉样本空间的某些子集，规定他们不能成为事件。古典模型描述的是，当样本空间有限，试验中每个基本事件发生的可能性相同的情况。那么对于一共有  $\Omega$  个事件，概率满足

$$p_i = \frac{1}{\Omega}, \quad \sum_i p_i = 1 \quad (4.1)$$

概率论的核心是 Kolmogorov 提出的三大公理：非负性、归一性、可加性，数学语言描述为：

$$P(E) \in \mathbb{R}, \quad P(E) \geq 0, \quad \forall E \in F \quad (4.2a)$$

$$P(\Omega) = \sum_i p_i = 1 \quad (4.2b)$$

$$P\left(\bigcup_{i=1}^{\infty} E_i\right) = \sum_{i=1}^{\infty} P(E_i) \quad (4.2c)$$

对于一组多次实验的结果，可能呈现不同的分布。如果定义一次实验所有事件为微观状态，则不断重复相同的实验，可以观察到每次实验出的事件产生一些共同特征，将具有共同特征的微观状态集合定义为宏观状态。如抛硬币  $N$  次（假设仅有上下两种可能），而  $n$  次朝上，仅仅知道这个宏观结果  $(N, n)$ ，是无法倒推具体每次的朝向的，但是可以知道存在多少种可能的微观状态  $\Omega(N, n)$

$$\Omega(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n} \quad (4.3)$$

当  $N$  非常大时， $\Omega(N, n)$  也非常大、为了便于分析，寻找最概然的宏观状态，对微观状态数取自然对数：

$$\begin{aligned} \ln \Omega(N, n) &= \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! \\ &\simeq N(\ln N - 1) - n(\ln n - 1) - (N-n)[\ln(N-n) - 1] \\ &\simeq N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n), \end{aligned} \quad (4.4)$$

其中第二步用到了 Stirling 公式： $\ln N! \simeq N(\ln N - 1)$ ，证明如下，根据面积分隔关系

$$\int_1^N \ln(x) dx < \ln N! < \int_2^{N+1} \ln(x) dx$$

$$\ln N! \simeq N \ln N - N \quad (4.5)$$

还可以得到标准的用来取  $n$  阶乘近似值的 Stirling 公式

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \left[1 + O\left(\frac{1}{n}\right)\right] \quad (4.6)$$

将  $\ln \Omega(N, n)$  对  $n$  求导数

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n} = -\ln n + \ln(N-n) = \ln \frac{N-n}{n} = 0, \Rightarrow n = \frac{N}{2} \quad (4.7)$$

得到  $n = \frac{N}{2}$ , 即最概然的宏观状态为  $(N, \frac{N}{2})$ , 所以最概然宏观状态出现的概率为:

$$P(N, \frac{N}{2}) = \binom{N}{\frac{N}{2}} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (4.8)$$

取对数得到

$$\ln P(N, \frac{N}{2}) \approx N(\ln N - 1) - N(\ln \frac{N}{2} - 1) - N \ln 2 = 0 \quad (4.9)$$

即  $P \approx 1$ , 也就是说, 最概然的宏观状态出现的概率基本是 100%, 其它宏观状态出现的概率基本为 0. 我们可以从另一个角度证明此, 假设宏观状态产生了  $\Delta n = 1$  的偏离到  $(N, \frac{N}{2} - 1)$ , 对应的

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial n^2} \Big|_{n=\frac{N}{2}} = -\frac{1}{n} - \frac{1}{(N-n)} = -\frac{4}{N} \quad (4.10)$$

进行 Taylor 展开, 得到:

$$\ln \Omega(N, \frac{N}{2} - \Delta n) = \ln \Omega(N, \frac{N}{2}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial n^2} (\Delta n)^2 = \ln \Omega(N, \frac{N}{2}) - \frac{2}{N} \quad (4.11)$$

于是

$$\frac{\Omega(N, \frac{N}{2} - 1)}{\Omega(N, \frac{N}{2})} = \exp\left(-\frac{2}{N}\right) \rightarrow 0 \quad (4.12)$$

同样也说明了最概然的宏观状态即为真实宏观状态。在热力学体系下宏观物理量长时间、大尺度的平均即为系综平均。

### 4.1.2 物理思维

物理学中一种常见的思维是还原论, 即将复杂还原为简单 (Top-down), 将一切复杂系统中出现的各种现象, 都归结为最基本的组成单元和决定单元行为的基本规律, 再从简单重建复杂。从分子原子到粒子夸克的探究历程展现了人们对这一思维的应用。

然而, 各层次之间除了一定程度的耦合外, 每个层次还存在自己特有的基本规律, 于是从简单构筑复杂并不像设想的那么容易, 大量基本粒子构成的巨大复杂聚集体的行为并不能依据少数粒子的性质做简单的外推。

当面对尺度与复杂性的双重困难时, 考虑大量基元 (agent) 构成的复杂体系在每一不同的聚集层次呈现出许多预想不到的全新复杂物理性质这种方法 (Bottom-up), 称之为呈展论/演生论。

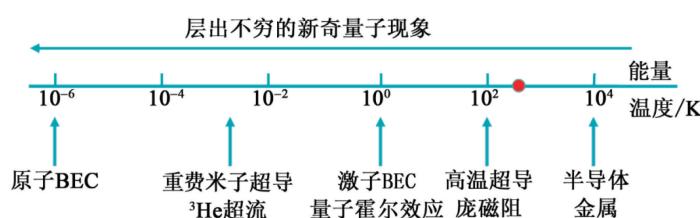


图 33: 凝聚态物理体系在不同尺度下的新奇物理性质

热力学相变代表一个物理状态从一个无序相变到一个有序相，在描述相变常常使用的某一物理量的平均值——序参量，在热力学体系中粒子数很多情况下，单粒子的对称性体现为整体的对称性破缺，也就可以从一个 Hilbert 空间表示到另一个表示。

为了描述相变，物理学家们发展论“平均场理论”，即把一个粒子受到其他粒子的相互作用以它的平均值来代替，但它不能很好地描述相变点附近的涨落现象，于是发展了重正化群：考虑在参量空间描述物理体系，按照沿某个方向运动离鞍点的远/近分为有关/无关参量。同一个鞍点控制参量空间的一个区域，构成系统称为“普适类”，重正化群给出平均场理论要到四维以上的空间才成立，临界指数仅依赖于空间维数、内部自由度数、相互作用力程的长短。

一个典型的多体系统的讨论可以讨论一种演生论的模型——集体激发，即元激发，不同体系的元激发有声子、等离激元、自旋波、激子、极化子等等。

## 4.2 近独立子系组成的系统

宏观系统由微观粒子或准粒子组成，对于近独立子系组成的系统，看成是考虑系统运动，可以把系统分成不同的子系统，这些子系统之间相互作用的平均能量对于平衡态可以忽略不计。设第  $i$  个子系的 Hamilton 量为  $h_i$ ,  $N$  为系统中子系的个数，则系统的 Hamilton 量为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) + H_I \simeq \sum_{i=1}^N h_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \quad (4.13)$$

例如

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M} + \sum_i \frac{\mathbf{L}_i^2}{2I} + \sum_i \hat{h}_{iv} \quad (\text{多原子分子}) \quad (4.14a)$$

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V(\mathbf{r}_{ij}) \simeq E_0 + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} |\mathbf{n}_{\mathbf{q}}\rangle \langle \mathbf{n}_{\mathbf{q}}| \quad (\text{声子体系}) \quad (4.14b)$$

### 4.2.1 微观态的量子描述

对于处在热力学平衡态下的物理量，可以认为是定态，或是能量本征态，因为近独立体系的条件，可以单独求出各个单粒子的本征态及波函数，然后叠加获得系统的。也可以说对系统 Schrödinger 方程进行分离变量，得到单粒子的 Schrödinger 方程，下标  $l$  表示粒子的能级， $\alpha$  表示属于能量  $\varepsilon_l$  的第  $\alpha$  个量子态  $|\psi_{l\alpha}\rangle$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, \omega_l$ ,  $\omega_l$  是能级  $\varepsilon_l(V)$  的简并度。为了考虑每个态/能级上有几个粒子占据，我们常常把粒子数序列看成分布函数  $a_l$  构成的序列

$$\hat{h}|\psi_s\rangle = \varepsilon_s |\psi_s\rangle = \varepsilon_l |\psi_{l\alpha}\rangle \quad (4.15)$$

对于能级分布  $a_1, a_2, \dots, a_l$  (态分布  $a_s$ )，能级  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l$ ，简并度  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_l$ ，波函数满足

$$\langle \psi_s | \psi_{s'} \rangle = \delta_{ss'} \quad \langle \psi_{l\alpha} | \psi_{l'\alpha'} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (4.16)$$

有粒子数和能量的约束

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (4.17)$$

以及粒子数密度表达为

$$\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle = \sum_{i=1}^N |\psi_{s_i}(\mathbf{r})|^2 = \sum_s a_s |\psi_s(\mathbf{r})|^2 \quad (4.18)$$

(1) 非全同粒子: 系统本征波函数是单粒子态的简单直积

$$|\Psi_S(1, 2, \dots, N)\rangle = |\psi_{s_1}(1)\rangle \otimes |\psi_{s_2}(2)\rangle \cdots \otimes |\psi_{s_N}(N)\rangle = |\psi_{l_1\alpha_1}(1)\psi_{l_2\alpha_2}(2)\cdots\psi_{l_N\alpha_N}(N)\rangle \quad (4.19a)$$

$$\hat{H}|\Psi_S\rangle = E_S|\Psi_S\rangle = \sum_i \epsilon_{s_i} |\Psi_S\rangle = \sum_i \epsilon_{l_i} |\Psi_S\rangle \quad (4.19b)$$

$$E_S = \sum_i \epsilon_{s_i} = \sum_i \epsilon_{l_i} \quad (4.19c)$$

(2) 全同粒子: 系统本征波函数是单粒子波函数简单直积后再对称化 (玻色子) 或者反对称化 (费米子), 系统波函数 ( $P$  为交换算符)

$$|\Psi_S\rangle = \frac{1}{C} \sum_P (\pm)^P |\psi_{s_1}(1)\psi_{s_2}(2)\cdots\psi_{s_N}(N)\rangle \quad (4.20)$$

**1、费米系统:** 全同的自旋为半整数的费米子组成的系统叫做, 波函数为反对称, 考虑  $N$  个粒子构成的系统, 波函数写成 Slater 行列式形式, 为简单起见, 用  $k_i$  代替  $l\alpha_i$  表示单粒子态的一组完备的量子数, 用  $\xi_i$  表示第  $i$  个粒子的位置和自旋坐标的集合

$$\psi_A(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P \hat{P} \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\xi_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{array}{ccc} \psi_{k_1}(\xi_1) & \cdots & \psi_{k_1}(\xi_N) \\ \psi_{k_2}(\xi_1) & \cdots & \psi_{k_2}(\xi_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{k_N}(\xi_1) & \cdots & \psi_{k_N}(\xi_N) \end{array} \right| \quad (4.21)$$

其中,  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  为归一化常数,  $\hat{P}$  为两个粒子交换算符,  $\sum_P \delta_P \hat{P} \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\xi_i)$  表示对各种可能的两粒子交换求和, 从标准排列式  $\psi_{k_1}(\xi_1)\psi_{k_2}(\xi_2)\cdots\psi_{k_N}(\xi_N)$  出发, 若经过奇数次交换达到  $\hat{P}[\psi_{k_1}(\xi_1)\psi_{k_2}(\xi_2)\cdots\psi_{k_N}(\xi_N)]$ , 这种  $\hat{P}$  称为奇置换,  $\delta_P = -1$ ; 若经过偶数次交换达到  $\hat{P}[\psi_{k_1}(\xi_1)\psi_{k_2}(\xi_2)\cdots\psi_{k_N}(\xi_N)]$ , 这种  $\hat{P}$  称为偶置换,  $\delta_P = +1$ . 在总共  $N!$  个置换中, 偶置换和奇置换各占一半, 因此, 在式 4.21 求和中, 有一半为正项, 一半为负项. 由费米系统波函数的反对称性, 很容易证明费米系统服从以下定理:

**定理 4.1** (Pauli 不相容原理). 占据一个量子态的费米子不能多于一个.

如果费米子 1 和 2 占据同一量子态, 在式 4.21 中取态  $k_1 = k_2$ , 则式中第 1、2 两行完全相同,  $\Psi_A = 0$ . 因此, 两个全同的费米子不可能占据同一个量子态. 两个费米子波函数写为

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_1(1)\psi_2(2)\rangle - |\psi_1(2)\psi_2(1)\rangle] \quad (4.22)$$

由于每个态最多占据一个电子, 所以对能级  $\epsilon_l$ , 必有  $a_l \leq \omega_l$ , 则费米系统微观状态数

$$\Omega_F(\{a_l\}) = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \quad (4.23)$$

**2、玻色系统:** 全同的自旋为零或整数的粒子所组成的系统, 波函数是对称的. 对于由  $N$  个玻色子组成的系统, 不遵守 Pauli 不相容原理, 可有任意多的玻色子占据相同的量子态. 设  $N$  个玻色子中有  $n_1$  个处于  $k_1$  态,  $n_2$  个处于  $k_2$  态,  $\dots$ ,  $n_i$  的和为粒子总数, 即  $\sum_i n_i = N$ ,  $n_i$  可以为 0 或正整数. 系统的波函数表示为

$$\sum_P \hat{P} [\varphi_{k_1}(\xi_1)\cdots\varphi_{k_1}(\xi_{n_1})\varphi_{k_2}(\xi_{n_1+1})\cdots\varphi_{k_2}(\xi_{n_1+n_2})\cdots\varphi_{k_N}(\xi_{N-n_N+1})\cdots\varphi_{k_N}(\xi_N)] \quad (4.24)$$

其中,  $\hat{P}$  是指只对那些处于不同状态的玻色子交换构成的置换, 不同状态各项波函数才相互正交, 这种置换共有  $\frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_N!} = \frac{N!}{\prod n_i!}$  种, 于是玻色系统的归一化波函数为

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \sqrt{\frac{\prod n_i!}{N!}} \sum_P \hat{P} [\varphi_{k_1}(\xi_1) \cdots \varphi_{k_N}(\xi_N)] \quad (4.25)$$

两个玻色子波函数写为

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_1(1)\psi_2(2)\rangle + |\psi_1(2)\psi_2(1)\rangle] \quad (4.26)$$

**注 4.1.** 非定域系中的全同粒子是不可分辨的, 系统必须遵守全同性原理; 定域系则是粒子的运动被局限在系统某一小的空间范围内, 此时是可以分辨的。

玻色系统微观状态数计算需要考虑  $a_l$  个 (不可辨认) 粒子和  $\omega_l$  个量子态的可能的全排列, 可以得到

$$\Omega_B(\{a_l\}) = \prod_l \frac{(a_l + \omega_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} \quad (4.27)$$

**3、Boltzmann 系统:** Boltzmann 系统/定域系统, 粒子是可以分辨的, 系统不遵循全同性原理, 也不需遵循 Pauli 不相容原理。系统的波函数可以表示为各个单粒子波函数的乘积

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\xi_i) \quad (4.28)$$

对于可以分辨的  $a_l$  个粒子中的任何一个都可以占据能级  $\varepsilon_l$  上  $\omega_l$  个量子态中的任何一个,  $a_l$  个粒子共有  $\omega_l^{a_l}$  种方式, 对分布  $\{a_l\}$  总共有  $\prod_l \omega_l^{a_l}$  种方式数。 $N$  个粒子交换的总数为  $N!$ , 同一能级上  $a_l$  个粒子之间的相互交换数为  $a_l!$ , 这些交换不会改变分布  $\{a_l\}$ , 从交换总数中除去, 还需乘上因子  $\frac{N!}{\prod_l a_l!}$ , 则 Boltzmann 系统微观状态数

$$\Omega_{\text{Bol}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} \quad (4.29)$$

**4、经典极限:** 如果在 Bose/Fermi 系统中, 对所有能级  $\varepsilon_l$  有

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \quad (4.30)$$

则 Bose 或者 Fermi 系统的微观状态数可以近似为 (其中  $N!$  来源于全同粒子不可分辨性质)

$$\Omega_B \approx \Omega_F \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{\text{Bol}}}{N!} \quad (4.31)$$

## 4.2.2 三大分布

热力学平衡态, 是最可几态, 可以考虑 Boltzmann 系统的最概然分布, 假设粒子数  $a_l$  很大 (使用 Stirling 公式)

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &= N \ln N - N - \sum_l (a_l \ln a_l - a_l) + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &= \left( \sum_l a_l \right) \ln \left( \sum_l a_l \right) - \sum_l a_l (\ln a_l - \ln \omega_l) \end{aligned} \quad (4.32)$$

对分布取变分  $\delta a_l$ , 以及利用  $(x \ln x)' = \ln x + 1$ , 满足约束条件

$$\delta \ln \Omega = \left[ \ln \left( \sum_l a_l \right) + 1 \right] \sum_l \delta a_l - \sum_l (\ln a_l + 1 - \ln \omega_l) \delta a_l = \sum_l \left[ \ln N - \ln \frac{a_l}{\omega_l} \right] \delta a_l = 0 \quad (4.33a)$$

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0, \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0 \quad (4.33b)$$

需要用到 Lagrange 乘子法讨论这些物理量关系, 其思路如下: 想要查找 (受到多个方程组约束如  $g(x) = 0$ ) 的函数  $f(x)$  局部最大/最小值, 添加 Lagrange 乘子  $\lambda$ , 形成拉格朗日函数

$$\mathcal{L}(x, \lambda) \equiv f(x) + \lambda \cdot g(x) \quad (4.34)$$

其中, 所需要寻找的稳定点 (鞍点) 即满足

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = 0 \quad (4.35)$$

推广到  $n$  个自变量的情况, 即

$$\nabla_{x_1, \dots, x_n, \lambda} \mathcal{L}(x_1, \dots, x_n, \lambda) = 0 \quad (4.36)$$

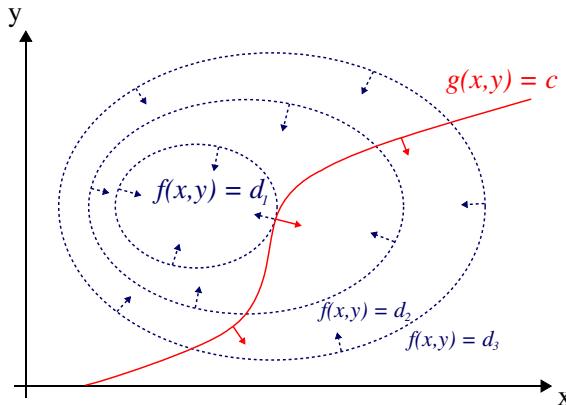


图 34: Lagrange 未定乘子法的梯度下降寻找示意

则对于式 4.33a, 式 4.33b 三个变分, 引入  $\tilde{\alpha}, \beta$  是待定的 Lagrange 乘子后认为  $a_l$  是独立的, 于是有变分等式

$$\begin{aligned} \delta \ln \Omega - \beta \delta E - \tilde{\alpha} \delta N &= 0 \\ \sum_l \left[ \ln N - \ln \frac{a_l}{\omega_l} - \tilde{\alpha} - \beta \varepsilon_l \right] \delta a_l &= 0 \\ \Rightarrow \ln \frac{a_l}{\omega_l} - \ln N + \tilde{\alpha} + \beta \varepsilon_l &= 0 \end{aligned} \quad (4.37)$$

利用  $\alpha = \tilde{\alpha} - \ln N$ , 可以推出最概然分布 (称之为 Maxwell-Boltzmann 分布) 为

$$\bar{a}_l = N \omega_l e^{-\tilde{\alpha} - \beta \varepsilon_l} = \omega_l e^{\ln N - \tilde{\alpha} - \beta \varepsilon_l} = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad \bar{a}_s = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s} \quad (4.38)$$

相应的能量和总粒子数为

$$E = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad N = \sum_l a_l = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad (4.39)$$

由式 4.37 给出  $\alpha, \beta$  的物理意义，分别与粒子数和能量的变化率有关：

$$\tilde{\alpha} = \frac{\delta \ln \Omega}{\delta N} \Big|_{\delta E=0, \delta V=0}, \quad \beta = \frac{\delta \ln \Omega}{\delta E} \Big|_{\delta N=0, \delta V=0} \quad (4.40)$$

对于玻色分布

$$\ln \Omega_B(\{a_l\}) \approx \sum_l \{(a_l + \omega_l) \ln(a_l + \omega_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l\} \quad (4.41)$$

同样使用 Lagrange 乘子法，得到

$$\begin{aligned} \delta \ln \Omega_B - \alpha \delta N - \beta \delta E &= \sum_l \left\{ \ln \left( \frac{\omega_l}{a_l} + 1 \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l \right\} \delta a_l = 0 \\ \Rightarrow \ln \left( \frac{\omega_l}{a_l} + 1 \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l &= 0 \end{aligned} \quad (4.42)$$

于是玻色分布实际上 是

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad (4.43)$$

因此 Einstein-Bose 分布的粒子数和能量为

$$N = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}, \quad E = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad (4.44)$$

对于费米分布，同样考虑

$$\ln \Omega_F = \sum_l \{\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln(\omega_l - a_l)\} \quad (4.45)$$

使用 Lagrange 乘子法，故有

$$\delta \ln W_F - \alpha \delta N - \beta \delta E = \sum_l \left\{ \ln \left( \frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l \right\} \delta a_l = 0 \quad (4.46)$$

于是费米分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \quad (4.47)$$

因此 Fermi-Dirac 分布的粒子数和能量为

$$N = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}, \quad E = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \quad (4.48)$$

对 E-B 分布或者 F-D 分布，引入平均粒子数这一物理量，统一写作

$$f_s = \frac{a_l}{\omega_l} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1} \quad (4.49)$$

观察到如果  $e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \gg 1$ ，则 E-B 分布和 F-D 分布回到 Maxwell-Boltzmann 分布。

### 4.2.3 配分函数

配分函数的源起可以从 Jaynesian 最大熵方法推出，首先根据 Gibbs 熵表达式 4.81

$$S = -k_B \sum_i \rho_i \ln \rho_i \quad (4.50)$$

根据概率归一化和能量守恒

$$\sum_i \rho_i = 1, \quad \langle E \rangle = \sum_i \rho_i E_i \equiv U \quad (4.51)$$

利用 Lagrange 乘子法

$$\mathcal{L} = \left( -k_B \sum_i \rho_i \ln \rho_i \right) + \lambda_1 \left( 1 - \sum_i \rho_i \right) + \lambda_2 \left( U - \sum_i \rho_i E_i \right) \quad (4.52)$$

进行变分

$$\begin{aligned} 0 &= \delta \mathcal{L} \\ &= \delta \left( -\sum_i k_B \rho_i \ln \rho_i \right) + \delta \left( \lambda_1 - \sum_i \lambda_1 \rho_i \right) + \delta \left( \lambda_2 U - \sum_i \lambda_2 \rho_i E_i \right) \\ &= \sum_i [\delta(-k_B \rho_i \ln \rho_i) + \delta(\lambda_1 \rho_i) + \delta(\lambda_2 E_i \rho_i)] \\ &= \sum_i \left[ \frac{\partial}{\partial \rho_i} (-k_B \rho_i \ln \rho_i) \delta(\rho_i) + \frac{\partial}{\partial \rho_i} (\lambda_1 \rho_i) \delta(\rho_i) + \frac{\partial}{\partial \rho_i} (\lambda_2 E_i \rho_i) \delta(\rho_i) \right] \\ &= \sum_i [-k_B \ln \rho_i - k_B + \lambda_1 + \lambda_2 E_i] \delta(\rho_i). \end{aligned} \quad (4.53)$$

得到概率表达式为

$$\rho_i = \exp \left( \frac{-k_B + \lambda_1 + \lambda_2 E_i}{k_B} \right) \quad (4.54)$$

根据归一化的概率可以得到

$$1 = \sum_i \rho_i = \exp \left( \frac{-k_B + \lambda_1}{k_B} \right) \sum_i \exp \left( \frac{\lambda_2}{k_B} E_i \right) = \exp \left( \frac{-k_B + \lambda_1}{k_B} \right) Z \quad (4.55)$$

这个运算过程中产生的常数定义为正则系综配分函数，根据  $\lambda_1 = -k_B \ln(Z) + k_B$ ,  $\lambda_2 = \frac{1}{T}$ , 以及根据式 4.63, 于是配分函数标准写法为

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (4.56)$$

另一种对配分函数理解考虑对于 Boltzmann 分布下最可几分布，微观状态数是  $E, N, \bar{a}_l$  的函数

$$\bar{\Omega} = \Omega(E, N, \{\bar{a}_l\}) = \frac{N!}{\prod_l \bar{a}_l} \prod_l \omega_l^{\bar{a}_l} \quad (4.57)$$

为了更好确定  $\alpha/\tilde{\alpha}, \beta$ , 将自变量变为  $\beta, N, \bar{a}_l$  利用 Legendre 变换, 写出一个函数  $Z$

$$\begin{aligned} \ln Z &= \ln Z(\beta, N, a_l) = \ln \bar{\Omega} - \beta E = N \ln N - \sum_l a_l \left( \ln \frac{a_l}{\omega_l} + \beta \varepsilon_l \right) \\ &= N \ln N + \alpha e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = N \ln N + \alpha e^{-\alpha} z \end{aligned} \quad (4.58)$$

其中,  $z(\beta, a_l)$  即定义为单粒子的配分函数, 第三四个等式成立仅针对 Boltzmann 分布

$$z = z(\beta, a_l) = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_l a_l e^\alpha = N e^\alpha \quad (4.59)$$

于是代回式 4.58 可以得到  $N$  个粒子的配分函数

$$\ln Z = \ln z^N, \quad Z = \left( \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right)^N \quad (4.60)$$

态密度、配分函数、粒子数、内能积分给出类比

$$g(\varepsilon) = \omega_s \int \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{r}}{h^d} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})), \quad z = \omega_s \int \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{r}}{h^d} e^{(-\beta \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}))}, \quad N = \int_0^\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad U = \int_0^{+\infty} \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.61)$$

#### 4.2.4 热力学定律的统计意义

配分函数是统计力学一把重要的钥匙，它拥有丰富的物理含义，既可以作为划分分布的概率，又可以作为矩母函数导出各热力学参量，同时还可以对其通过 Laplace 变换得到态密度  $g(\varepsilon)$ 。下面从配分函数出发解释各大热力学定律的物理意义，并推导各热力学量。

考虑两个系统热接触能量交换后达到新的热平衡，则总微观状态数改变

$$\delta \ln \Omega = \beta_1 \delta E_1 + \beta_2 \delta E_2 = (\beta_1 - \beta_2) \delta E_1 \quad (4.62)$$

所以热力学平衡下  $\beta_1 = \beta_2$ ，根据定理 1.1 热力学第零定律可以通过热平衡定义温度  $T \propto \frac{1}{\beta}$ ，引入比例因子  $k$ ，可以证明这就是 Boltzmann 常数，于是一个新的物理量温度的倒数冷度  $\beta$  得到定义

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\tau} \quad (4.63)$$

接着由定理 1.2 热力学第一定律，内能、功、热量的关系，首先内能是个态函数，用配分函数表达

$$\begin{aligned} U &= \bar{E} = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \varepsilon_l \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \frac{N}{z} \sum_l \omega_l \left( -\frac{\partial e^{-\beta \varepsilon_l}}{\partial \beta} \right)_V \\ &= -\frac{N}{z} \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right)_V = -\frac{N}{z} \left( \frac{\partial z}{\partial \beta} \right)_V = -N \left( \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right)_V \\ &= -\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{NV} \end{aligned} \quad (4.64)$$

根据  $\beta$  的表达式 4.63，内能化为更常用计算式

$$\begin{aligned} U &= -N \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial \beta} \right) = -N \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \cdot (-k_B T^2) \\ &= N k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{NV} \end{aligned} \quad (4.65)$$

根据  $U = Q - W = Q + W_{外}$ ，以及广义做功式 1.29，将内能微分表达式展开对应

$$dU = \sum_l \varepsilon_l da_l + \sum_l a_l d\varepsilon_l = dQ + Y dy \quad (4.66)$$

则粒子数变化  $da_l$  引起的吸热的能量变化  $dQ$ ，能级的调整  $d\varepsilon_l(V)$  对应广义位移，引起外界广义力的做功  $dW$ ，外界广义力  $Y$  的统计表达式为

$$Y = \sum_l a_l \frac{d\varepsilon_l}{dy} \quad (4.67)$$

当广义位移取为体积  $V$  时， $Y = -p$ ，给出压强表达式

$$\begin{aligned} p &= -\sum_l a_l \left( \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} \right) = -\sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \left( \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} \right) \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \omega_l \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta \varepsilon_l} \right)_\beta = \frac{N}{z} \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial V} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right)_\beta \\ &= \frac{N}{z} \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial z}{\partial V} \right)_\beta = \frac{N}{\beta} \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_\beta = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta N} \\ &= N k_B T \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{TN} \end{aligned} \quad (4.68)$$

熵的表达式则考虑熵和  $dQ$  关系  $dS = k_B \beta dQ$ , 其中有

$$\begin{aligned}
 \beta dQ &= \beta \sum_l \varepsilon_l da_l = \sum_l [d(\beta \varepsilon_l a_l) - a_l d(\beta \varepsilon_l)] \\
 &= d\left(\sum_l \beta \varepsilon_l a_l\right) - \sum_l a_l d(\beta \varepsilon_l) = d(\beta U) - \sum_l e^{-\alpha} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} d(\beta \varepsilon_l) \\
 &= d(\beta U) + \frac{N}{z} \sum_l \omega_l d(e^{-\beta \varepsilon_l}) = d(\beta U) + \frac{N}{z} d\left(\sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}\right) \\
 &= d(\beta U) + \frac{N}{z} dz = d(\beta U + N \ln z)
 \end{aligned} \tag{4.69}$$

所以把熵表示为 ( $Z_1$  代表单粒子的配分函数)

$$S = \frac{U}{T} + N k_B \ln z = k_B \left[ -N \beta \left( \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right)_V + N \ln z \right] \tag{4.70}$$

由于对于粒子不可分辨系统  $W = W_{\text{Bol}} / N!$ , 因此的熵的表达式改写为

$$S = N k \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - k \ln N! \tag{4.71}$$

相应的自由能表达为  $F = U - TS$ , Helmholtz 自由能 (或者  $Z = e^{-\beta F}$ ) 写作

$$F = -N k T \ln Z_1 + k T \ln(N!) \tag{4.72}$$

接着使用微分关系推导化学势  $\mu$  的表达式

$$\begin{aligned}
 T d\left(N k \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - k \ln N!\right) &= -d\left(N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy - \mu dN \\
 \Rightarrow d(N k T \ln Z_1 - k T \ln N!) &= N k T d \ln Z_1 - \mu dN \\
 \Rightarrow k T \ln Z_1 dN - k T \ln N dN &= -\mu dN \\
 \Rightarrow \mu &= -\frac{\alpha}{\beta}
 \end{aligned} \tag{4.73}$$

于是得到另一个重要的参量  $\alpha$

$$\alpha = -\mu \beta = -\frac{\mu}{k_B T} = \frac{\ln Z_1}{N} \tag{4.74}$$

在得到  $\alpha$  和  $\beta$  的表达式后, 可以给出 F-D/B-E 分布 (分别对应  $\pm$ ) 的具体形式

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1} = \frac{\omega_l}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_l - \mu}{k_B T}\right) \pm 1} \tag{4.75}$$

以及 Boltzmann 分布的具体形式

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}} = \omega_l \exp\left(-\frac{\varepsilon_l - \mu}{k_B T}\right) \tag{4.76}$$

另一种熵的表达从内能全微分表达的推广形式 3.12, 得到

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{NV} \tag{4.77}$$

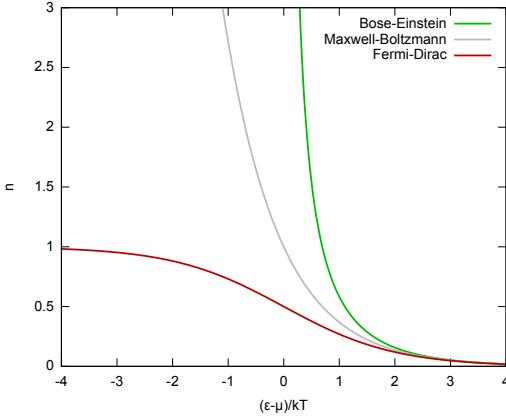


图 35: Fermi-Dirac 分布、Bose-Einstein 分布、Maxwell-Boltzmann 分布

结合式 4.40, 可以给出 Boltzmann 熵的表达式

$$S = k_B \ln \Omega \quad (4.78)$$

定理 1.3 热力学第二定律可以由此式解释: 系统混乱程度对应着微观状态数多少, 而熵是系统混乱程度的度量。根据孤立系统的平衡态熵最大, 于是孤立系统平衡态的微观状态数最多。

和 Boltzmann 熵一种等价表述是 Gibbs 熵, 假设每个微观态  $n_i, i = 1, 2, \dots, s$  出现概率为  $P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ , 由于存在由于体系选取的限制无法测量的更精细的微观熵  $S_{\text{micro}}$ , 用各个宏观态的统计平均写出

$$S_{\text{micro}} = \langle S_i \rangle = \sum_{i=1}^s P_i S_i = k_B \sum_{i=1}^s P_i \ln n_i \quad (4.79)$$

Boltzmann 熵写作

$$S = S_{\text{tol}} - S_{\text{micro}} \quad (4.80)$$

于是, Gibbs 熵写为

$$S = k_B \left( \ln N - \sum_{i=1}^s P_i \ln n_i \right) = k_B \sum_{i=1}^s P_i (\ln N - \ln n_i) = -k_B \sum_{i=1}^s P_i \ln P_i, \quad (4.81)$$

从信息论角度, 还存在一种信息熵 (Shannon 熵), 引入信息量  $Q$  的定量定义, 和微观态出现 (事件发生这一信息) 的概率  $P$  关系为:

$$Q = -k \log P \quad (4.82)$$

如果取  $k = 1, \log = \log_2$ , 信息量单位是比特 (bit), 对  $k = k_B, \log = \ln$  则描写了热力学系统的信息。则 Shannon 熵定义为信息量平均值

$$S = \langle Q_i \rangle = \sum_i Q_i P_i = -k \sum_i P_i \log P_i \quad (4.83)$$

类似的, 对于量子系统, 系统的统计信息在密度矩阵  $\hat{\rho}$  中, 引入量子系综的 von Neumann 熵:

$$S(\hat{\rho}) = \langle -\hat{\rho} \log \hat{\rho} \rangle = -\text{Tr}(\hat{\rho} \log \hat{\rho}) \quad (4.84)$$

如果密度矩阵  $\hat{\rho}$  的本征值为  $\lambda_i, i = 1, 2, \dots$ , 则 von Neumann 熵为:

$$S(\hat{\rho}) = -\sum_i \lambda_i \log \lambda_i \quad (4.85)$$

表 3: 热力学特性函数与配分函数的关系

状态函数	统计力学表达
$U$	$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{NV}$
$F$	$-k_B T \ln Z$
$S = -\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{U - F}{T}$	$k_B \ln Z + k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$
$p = -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$	$k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$
$H = U + pV$	$k_B T \left[ T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + V \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right]$
$G = F + pV = H - TS$	$k_B T \left[ -\ln Z + V \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right]$
$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$	$k_B T \left[ 2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + T \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \right]$

#### 4.2.5 特征温度

根据态的分布数式 4.38, 以及单粒子配分函数式 4.59

$$a_s = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s} = \frac{N}{z} e^{-\beta \varepsilon_s} \quad (4.86)$$

由此可以得到单粒子态  $|s\rangle$  被占据的概率

$$P = \frac{a_s}{N} = \frac{1}{z} e^{-\beta \varepsilon_s} \quad (4.87)$$

单粒子基态能量  $\varepsilon_g$ , 对计算  $a_s$  没有影响, 可以取成零; 某自由度特征激发能量为  $\Delta\varepsilon$ , 该自由度被激发的几率  $P_s$

$$p \propto e^{-\beta \Delta \varepsilon} = e^{-\Delta \varepsilon / k_B T} = e^{-\Theta / T} \quad (4.88)$$

则可以定义特征温度

$$\Theta = \frac{\Delta \varepsilon}{k_B} \quad (4.89)$$

$T \ll \Theta, P \sim 0$ , 粒子都处于该自由度的基态, 激发态上几乎没有粒子: 能量量子化导致自由度冻结, 该自由度对系统热力学性质无影响;  $T \gg \Theta$ , 低能激发态上的  $P \sim 1$ , 自由度被完全激发 (粒子都处于激发态): 经典结果, 满足能量均分原理, 利用 Boltzmann 常数, 可以将温度对应到能量

$$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}, \quad k_B \cdot 1 \text{ K} = 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV} \approx 9 \times 10^{-5} \text{ eV} \quad (4.90)$$

所以说, 不同的运动自由度对应着不同的特征温度:

双原子振动自由度  $\Theta_v \sim 10^2 - 10^3 \text{ K}$ ; 双原子转动自由度  $\Theta_r \sim 10 \text{ K}$ ; 原子平动自由度  $\Theta_t \sim 10^{-12} \text{ K}$ 。

我们考虑最简单的体系: 没有相互作用的两能级子系组成的系统

$$\hat{h}|0\rangle = 0|0\rangle, \quad \hat{h}|1\rangle = \varepsilon|1\rangle = k_B \Theta|1\rangle \quad (4.91)$$

于是分布数

$$\begin{cases} a_0 = \frac{N}{z} e^{-\beta \varepsilon_0} = \frac{N}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{N}{1 + e^{-\Theta/T}} \\ a_1 = \frac{N}{z} e^{-\beta \varepsilon_1} = \frac{N e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{N e^{-\Theta/T}}{1 + e^{-\Theta/T}} \end{cases} \quad (4.92)$$

系统的配分函数为

$$z = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} = 1 + e^{-\beta \varepsilon} = 1 + e^{-\Theta/T} \quad (4.93)$$

一些热力学参量写为

$$U = a_0 \varepsilon_0 + a_1 \varepsilon_1 = a_1 \varepsilon = -N \left( \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right) = N k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right) = N \varepsilon \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{N \varepsilon}{e^{\Theta/T} + 1} \quad (4.94a)$$

$$C = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) = N k_B \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \varepsilon}}{(e^{\beta \varepsilon} + 1)^2} = N k_B \left( \frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} + 1)^2} \quad (4.94b)$$

$$S = \frac{U}{T} + N k_B \ln z = N k_B \frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} + 1} + N k_B \ln [1 + e^{-\Theta/T}] \quad (4.94c)$$

在低温极限 ( $T \ll \Theta$ ) 下,  $z \approx 1, a_0 \approx N, a_1, U, C, V \approx 0$ , 则  $\Omega \approx 1$ ;

高温极限 ( $T \gg \Theta$ ) 下,  $z \approx 2, a_0 \approx a_1 \approx N/2, U \approx N\varepsilon/2, C \approx N k_B \left( \frac{\Theta}{2T} \right)^2 \rightarrow 0, S \approx N k_B \ln 2, \Omega \approx 2^N$ , 说明高温时, 每个处在基态和激发态上的几率相同。

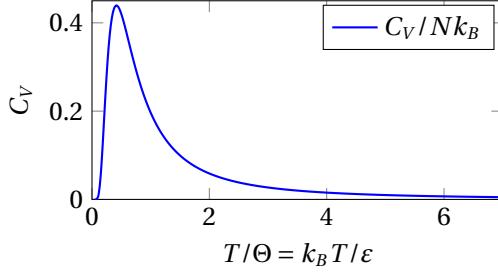


图 36: 固体的热容和温度变化

在考察相空间的点对应物物理的变化的时候, 我们常常考虑 Hamilton 正则方程。

$$\dot{q}_\alpha(t) = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}, \quad \dot{p}_\alpha(t) = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}. \quad (4.95)$$

通过对 Hamilton 量的讨论, 讨论系统的波函数、能量本征态以及相应的配分函数。

### 4.3 理想经典气体

经典系统讨论的是, 粒子可以被分辨的问题, 即  $\mu$  空间中的  $N$  点  $\leftrightarrow$  某时刻系统的微观状态; 量子系统讨论的则是粒子 (全同) 不可以被分辨, 讨论每个量子态上的粒子数, 即某时刻的微观状态。

#### 4.3.1 理想单原子气体

把原子看成是个整体, 单粒子能量包含核的能量, 核外电子能量及其相互作用

$$\hat{h}_t = \frac{p^2}{2m} + u(\mathbf{r}) + \sum_{i \in \text{电子}} \left[ \frac{p_i^2}{2m_e} + u_e(\mathbf{r}_i) - \frac{Ze^2}{\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} + \sum_{j < i} \frac{e^2}{\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \quad (4.96)$$

由于电子  $\Delta \varepsilon_e \sim 1 - 10 \text{ eV} \sim 10^{4-5} \text{ K}$ , 在一般温度下自由度冻结, 说明只要考虑质心平动。而我们局限在一个体积  $V(L_x, L_y, L_z)$  的深方势阱中讨论,  $u(\mathbf{r}) = 0$ , 则给出波函数 (其中  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ )

$$\psi_{n_x n_y n_z}(\mathbf{r}) = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z), \quad \psi_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin \frac{n_x \pi x}{L_x} \quad (4.97)$$

对应的能量本征值

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \varepsilon_{n_x}^x + \varepsilon_{n_y}^y + \varepsilon_{n_z}^z, \quad \varepsilon_{n_x}^x = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{2 m L_x^2} \quad (4.98)$$

能量决定了相应的配分函数（每个自由度可以看作独立不影响），对于一个气体分子

$$z = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\beta \varepsilon_{n_x n_y n_z}} = z_x z_y z_z \quad (4.99)$$

以  $z_x$  为例讨论

$$\begin{aligned} z_x &= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{n_x}} \simeq \int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2 m L_x^2} n_x^2} d n_x = \sqrt{\frac{2 m L_x^2}{\beta \hbar^2 \pi^2}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \\ &= \sqrt{\frac{2 m L_x^2}{\beta \hbar^2 \pi^2}} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} e^{-t} t^{-\frac{1}{2}} dt = \sqrt{\frac{2 m L_x^2}{\beta \hbar^2 \pi^2}} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \sqrt{\frac{2 m L_x^2}{\beta \hbar^2 \pi^2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = L_x \left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (4.100)$$

其中，用到了积分表变换的技巧，以及第二类 Euler 积分（即 Gamma 函数的定义）

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (4.101)$$

一些基本的 Gamma 函数给出

$$\Gamma(\alpha+1) = \alpha \Gamma(\alpha), \quad \Gamma(n+1) = n!, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (4.102)$$

于是单原子气体的配分函数

$$z = L_x L_y L_z \left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} = V \left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad Z = z^N \quad (4.103)$$

在周期性边界条件下

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + L_x \hat{e}_x) = \psi(\mathbf{r} + L_y \hat{e}_y) = \psi(\mathbf{r} + L_z \hat{e}_z) \quad (4.104)$$

波函数利用边界条件，以及能量

$$\psi_{k=(k_x, k_y, k_z)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (4.105)$$

也可以积分计算得到配分函数（形式没有改变）

$$\begin{aligned} z &= \sum_{k_x k_y k_z} e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{k})} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi/L_x} \frac{dk_y}{2\pi/L_y} \frac{dk_z}{2\pi/L_z} e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{k})} = L_x L_y L_z \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{k})} = V \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{k})} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} k^2 dk \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi e^{-\beta \hbar^2 k^2 / (2m)} = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} e^{-\hbar^2 k^2 / (2m k_B T)} k^2 dk \\ &= \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m k_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} x^2 dx = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m k_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (4.106)$$

根据粒子的热力学 De Broglie 波长

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}} \quad (4.107)$$

故有单粒子配分函数的简化形式

$$z = \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (4.108)$$

我们从另一个角度推导热力学量，系统的自由能为：

$$F(N, T, V) = -Nk_B T \ln Z_1 = -Nk_B T \ln \left( \frac{V}{\lambda_T^3} \right) \quad (4.109)$$

根据自由能全微分表达式： $dF = -S dT - p dV + \mu dN$ ，得到系统的压强为：

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{Nk_B T}{V} \quad (4.110)$$

对应着理想气体的状态方程，接着系统的熵为：

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk_B \left( \ln \frac{V}{\lambda_T^3} + \frac{3}{2} \right) \quad (4.111)$$

以及单粒子的化学势为：

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (4.112)$$

根据 Legendre 变换，可以分别得到系统的内能，焓以及 Gibbs 自由能的表达式。系统的内能为：

$$U = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (4.113)$$

系统的焓为：

$$H = F + TS + pV = \frac{5}{2} Nk_B T \quad (4.114)$$

系统的 Gibbs 自由能为：

$$G = F + pV = Nk_B T \left( 1 - \ln \frac{V}{\lambda_T^3} \right) = N\mu + Nk_B T \quad (4.115)$$

注意到，熵、Gibbs 自由能  $G \neq N\mu$  不满足广延量的要求，Gibbs 通过粒子不可分辨性解释此。刚刚的讨论中，默认  $Z = z^N$  是可分辨性的要求，如果考虑粒子不可分辨性，配分函数应该是

$$Z = \frac{z^N}{N!} \quad (4.116)$$

在不可分辨的情形下，系统的自由能为：

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln \left[ \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N \right] = Nk_B T [\ln(n\lambda_T^3) - 1] \quad (4.117)$$

根据  $F$  的全微分关系，得到系统的熵，Gibbs 自由能以及化学势的表达式（满足广延量）

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk_B \left[ \frac{5}{2} - \ln(n\lambda_T^3) \right], \quad (4.118a)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = k_B T \ln(n\lambda_T^3), \quad (4.118b)$$

$$G = F + pV = Nk_B T \ln(n\lambda_T^3) = N\mu, \quad (4.118c)$$

微观粒子的全同性，还可以从 Gibbs 僵谬的角度理解，即全同气体分子的扩散熵不变。

### 4.3.2 理想双原子气体

双原子气体，在单原子气体的3个平动自由度基础上，还要加上两个分子转动2个自由度，振动2个自由度，故共7个自由度，能均分原理告诉我们，双原子的理论热容  $C_V = \frac{7}{2}nR$ ，实验中发下讨论热容的变化需要考虑自由度冻结的量子效应。

给出双原子分子的 Hamilton 量

$$h = \frac{p_A^2}{2M_A} + \frac{p_B^2}{2M_B} + V(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|) \quad (4.119)$$

其中有效势能是相对运动的函数，可以取简谐势能，还可以引入 Morse 势更精确描述分子的振动

$$V(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|) = \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon_0 |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + E_e^g(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|) \quad (4.120)$$

把质心运动拆分出来，其中 约化质量:  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$

$$\begin{aligned} h &= \frac{\mathbf{P}_c^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(R) = \frac{\mathbf{P}_c^2}{2M} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \partial_R^2 + \frac{2}{R} \partial_R \right] + V(R) - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[ \left( \frac{1}{\sin\theta} \partial_\theta \right)^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} \partial_\phi^2 \right] = h_t + h_{v,r} \\ V(R) &= V(R_0) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (R - R_0)^2 + \dots, \quad h_v = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \partial_x^2 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 + V_0, \quad h_r = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[ \left( \frac{1}{\sin\theta} \partial_\theta \right)^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} \partial_\phi^2 \right] \end{aligned}$$

$$\text{其中, } x = R - R_0, \quad I = \mu R_0^2 \quad (4.121)$$

根据氢原子的能级

$$E_{n,j} \approx -\frac{\mu c^2 \alpha^2}{2n^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right], \quad j = \left| \ell \pm \frac{1}{2} \right| \quad (4.122)$$

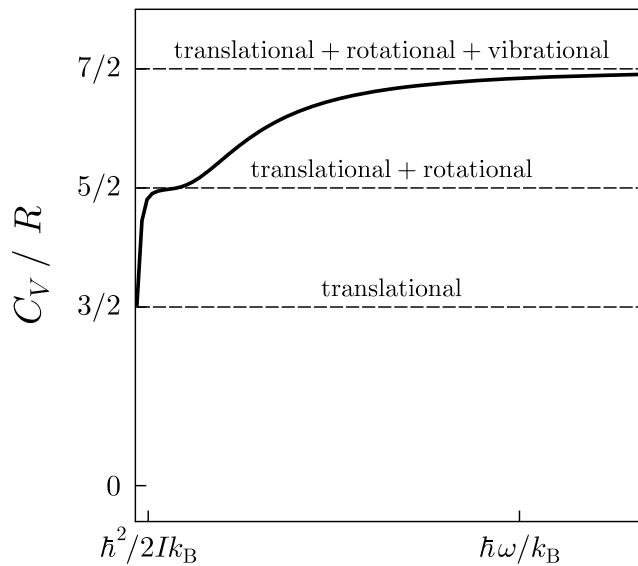


图 37: 从低温到高温，热容增大，冻结的振动、转动自由度依次解冻

我们考虑振动、转动能级未被锁定的温度范围

$$\begin{aligned}\Theta_v &= [E_{n+1,l} - E_{n,l}] / k_B \sim 1000 \text{ K} \\ \Theta_r &= [E_{n,l+1} - E_{n,l}] / k_B \sim 1 - 10 \text{ K}\end{aligned}\quad (4.123)$$

从高温振动状态开始讨论，根据式 4.121 的形式，给出能量本征态

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega + V_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \omega_n = 1 \quad (4.124)$$

得到振动能级配分函数

$$z_v = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = e^{-\beta(\hbar\omega/2+V_0)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\omega_n} = \frac{e^{-\beta(\hbar\omega/2+V_0)}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (4.125)$$

由此得到振动内能和热容

$$U = -N \left( \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right) = N \left( V_0 + \frac{\hbar\omega}{2} \right) + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = N \left( V_0 + \frac{\hbar\omega}{2} \right) + \frac{Nk_B\Theta_v}{e^{\Theta_v/T} - 1} \quad (4.126a)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk_B\Theta_v^2}{T^2} \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T} - 1)^2} = \frac{Nk_B\Theta_v^2}{4T^2 \sinh^2(\Theta_v/2T)} \quad (4.126b)$$

高温极限下  $T \gg \Theta_v$ ，服从经典能量均分定理结果

根据  $x \rightarrow 0$ ,  $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \approx x$ , 则振动热容

$$C_v = \frac{Nk_B\Theta_v^2}{4T^2 \sinh^2(\Theta_v/2T)} = \frac{Nk_B\Theta_v^2}{4T^2(\Theta_v/2T)^2} = Nk_B \quad (4.127)$$

低温极限下  $T \ll \Theta_v, T \rightarrow 0$ , 开始展现能量量子化

根据  $x \rightarrow +\infty$ ,  $\sinh x \approx e^x/2$ , 则振动热容

$$C_v \approx Nk_B \frac{\Theta_v^2}{T^2} e^{-\Theta_v/T} \rightarrow 0 \quad (4.128)$$

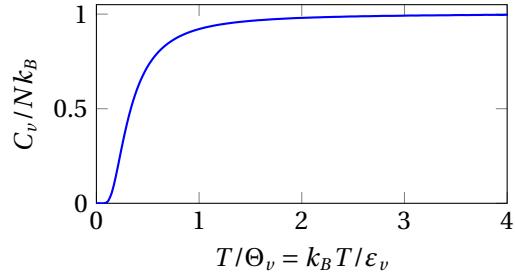


图 38: 振动热容随温度变化

接着讨论 A-B 式分子气体的转动状态，不考虑全同性的情形下，所有态都可出现，根据本征方程

$$h_r |\psi_{lm}\chi(A,B)\rangle = \varepsilon_l |\psi_{lm}\rangle |S_A S_z^A\rangle |S_B S_z^B\rangle \quad (4.129)$$

其中，Hamilton 量和能量为

$$h_r = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad h_r \varepsilon_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} = l(l+1)k_B\Theta_r, \quad \Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad (4.130)$$

此时能态总数

$$\omega_l = (2l+1)(2S_A+1)(2S_B+1) = \omega_S(2l+1) \quad (4.131)$$

相应的转动配分函数

$$z_r = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-l(l+1)\Theta_r/T} = \omega_S \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T} \quad (4.132)$$

高温极限下  $T \gg \Theta_r$ ，服从经典能量均分定理结果

$$z_r(A-B) = \omega_S \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T} dl \approx \omega_S \int_0^{\infty} e^{-l(l+1)\Theta_r/T} d[l(l+1)] = \omega_S T / \Theta_r \quad (4.133)$$

$$\ln z_r \approx \ln \omega_S + \ln T - \ln \Theta_r$$

相应的转动内能和热容

$$U = Nk_B T^2 \left( \frac{\partial \ln z_r}{\partial T} \right) = Nk_B T, \quad C_r = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk_B \quad (4.134)$$

低温极限下  $T \ll \Theta_r, T \rightarrow 0$ , 开始展现能量量子化, 配分函数变化为

$$\begin{aligned} z_r &= \omega_S [1 + 3e^{-2\Theta_r/T} + 5e^{-6\Theta_r/T} + 7e^{-12\Theta_r/T} + \dots] \\ \ln z_r &\simeq \ln \omega_S + 3e^{-2\Theta_r/T} + \dots \end{aligned} \quad (4.135)$$

相应的转动内能和热容

$$\begin{aligned} U &= Nk_B T^2 \left( \frac{\partial \ln z_r}{\partial T} \right) = 6Nk_B \Theta_r e^{-2\Theta_r/T} \\ C_r &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 12Nk_B \frac{\Theta_r^2}{T^2} e^{-2\Theta_r/T} = 3Nk_B \left( \frac{2\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\Theta_r/T} \end{aligned} \quad (4.136)$$

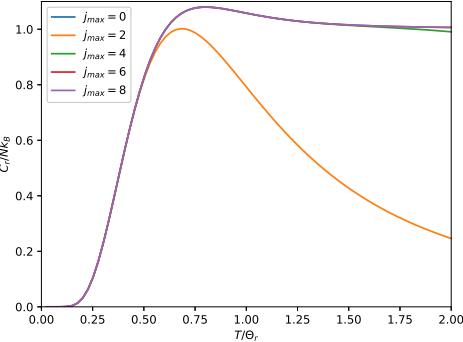


图 39: 转动热容随温度变化

可以看出低温转动热容和两能级系统或者振动热容类似, 但第一激发态三重简并使其变为三倍。下面着重讨论氢分子转动热容:  $H_2$  是转动惯量最小的双原子分子, 由于其  $k_B \Theta_r = \hbar^2/(2I) \sim 100 \text{ K} \gg$  沸点  $21 \text{ K}$ , 故其是唯一一种能够在常压下观测到转动量子化效应的气体。而且由于量子化、全同性以及亚稳态这几个问题,  $H_2$  的转动热容比较复杂。

由于氢原子的核只有一个质子, 自旋  $\frac{1}{2}$ , 是 Fermion, 服从交换反对称

$$\chi(A, B) = (-)^{l+1} \chi(B, A) \quad (4.137)$$

因此,  $H$  波函数的形式取决于角动量量子数  $l$ , 根据  $l$  的奇偶性确定正氢、仲氢:

正氢 (orthohydrogen): 角动量波函数为奇,  $l \in \{1, 3, 5, \dots\}$ , 自旋波函数为偶, 简并度:  $\omega_l = 3 \times (2l+1)$

$$|\chi(A, B)\rangle = |\chi(B, A)\rangle = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle & S = 1, S_z = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] & S = 1, S_z = 0, \text{ 自旋三态} \\ |\downarrow\downarrow\rangle & S = 1, S_z = -1 \end{cases} \quad (4.138)$$

仲氢 (parahydrogen): 角动量波函数为偶,  $l \in \{0, 2, 4, \dots\}$ , 自旋波函数为奇, 简并度:  $\omega_l = 1 \times (2l+1)$

$$|\chi(A, B)\rangle = -|\chi(B, A)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle], \quad S = S_z = 0, \text{ 自旋单态} \quad (4.139)$$

我们将首先在平衡态讨论  $H_2$  的热容, 给出其配分函数

$$\begin{aligned} z_r &= \sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l} = z_p + z_o \\ &= \sum_{l=0,2,4,\dots} 1 \times (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T} + \sum_{l=1,3,5,\dots} 3 \times (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T} \end{aligned} \quad (4.140)$$

高温极限下,  $T \gg \Theta_r$ , 可以考虑配分函数的无穷项展开, 根据积分

$$\int_0^{+\infty} (2x+1) e^{-ax(x+1)} dx = -\frac{1}{a} e^{-x(x+1)} \Big|_0^{+\infty} = \frac{1}{a} \quad (4.141)$$

高温极限下配分函数（相当于  $l=0$ ,  $\omega_l=4$ ），类比式 4.133

$$z_r = z_p + z_o = \frac{1}{2} \frac{T}{\Theta_r} + \frac{3}{2} \frac{T}{\Theta_r} = 2 \frac{T}{\Theta_r}, \quad z_r(A-B) = 4 \frac{T}{\Theta_r} \quad (4.142)$$

由此有转动内能和热容

$$U = Nk_B T, \quad C_r = Nk_B \quad (4.143)$$

低温极限下配分函数

$$z_r = 1 + 9e^{-2\Theta_r/T} + \dots, \quad \ln z_r \simeq 9e^{-2\Theta_r/T}, \quad z_r(A-B) = 4(1 + 3e^{-2\Theta_r/T} + \dots) \quad (4.144)$$

故低温极限下转动的内能和热容

$$\begin{aligned} U &= 9Nk_B(2\Theta_r)e^{-2\Theta_r/T} \\ C_r &= 9Nk_B \left( \frac{2\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\Theta_r/T}, \quad C_r(A-B) = 3Nk_B \left( \frac{2\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\Theta_r/T} \end{aligned} \quad (4.145)$$

接着我们讨论正常H<sub>2</sub>，正常氢气是室温下降温得到的亚稳态的正氢和仲氢的混合物，比例由平衡氢的配分函数比例给出  $\frac{n_o}{n_p} = \frac{z_o}{z_p} = 3$ ，正氢和仲氢之间的转换速度非常慢。

正常氢的正氢部分的配分函数

$$\begin{aligned} z_o &= \sum_{l=1,3,\dots} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = 3[3e^{-2\Theta_r/T} + 7e^{-12\Theta_r/T} + \dots] = 9e^{-2\Theta_r/T}[1 + 7/3e^{-10\Theta_r/T} + \dots] \\ \ln z_o &\simeq \ln 9 - 2 \frac{\Theta_r}{T} + \frac{7}{3}e^{-10\Theta_r/T} + \dots \end{aligned} \quad (4.146)$$

正氢对应内能和热容

$$\begin{aligned} U_o &= Nk_B T^2 \left( \frac{\partial \ln z_o}{\partial T} \right) = Nk_B \left[ 2\Theta_r + \frac{7}{3} \times 10\Theta_r e^{-10\Theta_r/T} + \dots \right] \\ C_o &= \left( \frac{\partial U_o}{\partial T} \right)_V = \frac{7}{3} Nk_B \left( \frac{10\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-10\Theta_r/T} \end{aligned} \quad (4.147)$$

正常氢的仲氢部分的配分函数

$$z_p = \sum_{l=0,2,\dots} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = 1 + 5e^{-6\Theta_r/T} + \dots, \quad \ln z_p = 5e^{-6\Theta_r/T} + \dots \quad (4.148)$$

仲氢对应内能和热容

$$\begin{aligned} U_p &= Nk_B T^2 \left( \frac{\partial \ln z_p}{\partial T} \right) = Nk_B \times 5 \times 6\Theta_r e^{-6\Theta_r/T} \\ C_p &= 5Nk_B \left( \frac{6\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-6\Theta_r/T} \end{aligned} \quad (4.149)$$

根据比例关系，正常氢的热容为

$$C_r = \frac{1}{4}C_p + \frac{3}{4}C_o \quad (4.150)$$

对于双原子分子气体热容，温度升高出现自由度解冻现象，超高温下可出现电子、核自由度

$$\begin{aligned} C &= \frac{3R}{2} \xrightarrow{T>\Theta_r \sim 10K} \frac{5R}{2} \xrightarrow{T>\Theta_v \sim 10^4 K} \frac{7R}{2} \\ &\xrightarrow{T>\Theta_e \sim 10^{4-5} K} \frac{(N_e + 7)}{2} R \xrightarrow{T>\Theta_M \sim 1 MeV/k_B = 10^7 K} \frac{N_e + N_c + 7}{2} R \end{aligned} \quad (4.151)$$

那么温度到达什么情况可以认为是极限温度，可以进行估测，根据

$$\frac{dU}{dT} = C_v \simeq Nk_B/2 \simeq \frac{U}{2Mc^2} k_B \quad (4.152)$$

于是最大温度和 Planck 密度  $\rho_{Planck} = c^5/(\hbar G^2)$  有关

$$T \simeq \frac{2Mc^2}{k_R} \ln \frac{U}{V} = \frac{2Mc^2}{k_R} \ln \rho c^2 \quad (4.153)$$

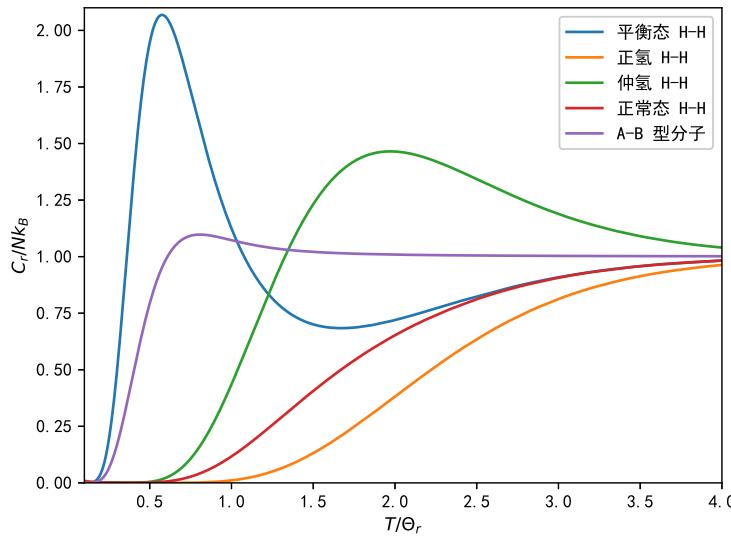


图 40: 不同状态氢气的热容

#### 4.4 基本定律

单粒子状态的描述可以借助相空间的点  $\mathbf{r}, \mathbf{p}$  获知其位置、动量，然而在量子力学中的微观粒子具有波粒二象性，即位置和动量不能同时准确测定， $\Delta p_i$  是与  $\Delta q_i$  对应的共轭动量的不确定量，量子力学的不确定性关系给出

$$\Delta q_i \Delta p_i \sim h \quad (4.154)$$

其中， $h$  为普朗克常量。当普朗克常量  $h \rightarrow 0$  时，量子效应可以忽略，量子力学回到经典力学。在量子力学中一个一维运动粒子的一个状态并不对应相空间中的一个点，而是对应一个大小为  $h$  的小区域，一个自由度为  $d$  的粒子的一个状态对应大小为  $h^d$  的体积元（相格）。在相空间中一个宏观上很小的体积元  $d\omega = dq_1 dq_2 \cdots dq_d dp_1 dp_2 \cdots dp_d$  中包含的相格数，即微观状态数等于

$$\frac{d\omega}{h^d} = \frac{1}{h^d} \cdot dq_1 dq_2 \cdots dq_d dp_1 dp_2 \cdots dp_d \quad (4.155)$$

在经典的 Boltzmann 分布中，讨论的物理量看作分立能级的量子统计形式（离散化的相空间），而在经典分布中，讨论的物理量看作连续的形式，即

$$\sum_s f(s) \Rightarrow \sum_i f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{h^d} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (4.156)$$

所以准经典近似下的配分函数写作

$$Z = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} \Rightarrow Z_c = \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{h^d} e^{-\beta h(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \quad (4.157)$$

#### 4.4.1 Maxwell-Boltzmann 速度分布定律

按照准经典近似式 4.157, 改写单粒子配分函数式 4.99, 势能依然在无限深方势阱为 0,

$$\begin{aligned}
 z_c &= \int \frac{dr dp}{h^3} e^{-\beta h(r, p)} = \frac{1}{h^3} \int_{Box} dr \int dp^3 e^{-\beta p^2/(2m)} \\
 &= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 e^{-p^2/(2mk_B T)}, \quad u^2 = p^2/(2mk_B T) \rightarrow t = u^2 \\
 &= \frac{4\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-u^2} u^2 du, \quad \int_0^\infty e^{-t} t dt t^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-t} t^{\frac{1}{2}} dt \\
 &= 4\pi V \left( \frac{2mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = V \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = z
 \end{aligned} \tag{4.158}$$

在经典极限条件下, 分子的动能  $\varepsilon$  可看作为分子动量的准连续函数, 在体积  $V$  内, 分子的动量在  $dp_x dp_y dp_z$  范围内的微观状态数为  $\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$ , 每个状态的平均分子数为  $e^{-\alpha-\beta\varepsilon}$ . 因此, 在体积  $V$  内, 分子的动量在  $dp_x dp_y dp_z$  范围内的分子数为

$$dN_p = \frac{V}{h^3} e^{-\alpha - \frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = N \left( \frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2mk_B T}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \tag{4.159}$$

其中有  $e^\alpha = \frac{z}{N} = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ , 利用  $p = mv$  可以得到气体速度在  $d\nu_x d\nu_y d\nu_z$  范围内的分子数为

$$dN_v = N \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2k_B T}(\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2)} d\nu_x d\nu_y d\nu_z \tag{4.160}$$

一个分子速度在  $v \sim v + dv$  内的概率分布函数为  $f_M(v) = f_M(r, v) = m^3 f_B(r, mv)$

$$f_M(v) = f(\nu_x, \nu_y, \nu_z) d\nu_x d\nu_y d\nu_z = \frac{dN_v}{N} = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2k_B T}(\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2)} d\nu_x d\nu_y d\nu_z \tag{4.161}$$

此即为 Maxwell 速度分布律, 满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_M(v) dv = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(\nu_x, \nu_y, \nu_z) d\nu_x d\nu_y d\nu_z = 1, \quad \int_0^\infty \nu^2 e^{-m\nu^2/2k_B T} d\nu = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m^3}} \tag{4.162}$$

考虑速度大小——速率的分布, 可引入速度空间中的球坐标  $\nu, \theta, \varphi$ , 速度空间体积元  $d\nu_x d\nu_y d\nu_z = \nu^2 d\nu d\Omega = \nu^2 d\nu \sin\theta d\theta d\varphi$ , 完成对角度  $\theta$  和  $\varphi$  的积分后, 得到在单位体积内分子速率在  $v \sim v + dv$  范围内的分子满足 Maxwell 速率分布率

$$f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} dv \tag{4.163}$$

由此给出单位体积的分子数 ( $n$  为单位体积内分子数)

$$nf(v) dv \frac{d\Omega}{4\pi} = nf(v) dv \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \tag{4.164}$$

以  $\theta$  角碰撞单位面积的墙壁上单位时间内碰撞的分子数为

$$v \cos\theta \cdot nf(v) dv \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \tag{4.165}$$

分子碰撞墙壁的垂直动量变化为  $2mv \cos\theta$ , 由此可以得到压强和速度平方均值关系

$$\begin{aligned}
 p &= \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} (2mv \cos\theta) \left( v \cos\theta nf(v) dv \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \right) \\
 &= mn \int_0^\infty dv v^2 f(v) \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle
 \end{aligned} \tag{4.166}$$

1、最概然速率，满足 Maxwell 速率分布函数的极大值，

$$\frac{d}{dv} \left( e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} v^2 \right) \Big|_{v_m} = 0 \Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (4.167)$$

2、平均速率

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} v^2 dv \\ &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \int_0^\infty t e^{-t} dt = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \end{aligned} \quad (4.168)$$

3、方均根速率

$$\begin{aligned} v_s &= \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv}} = \sqrt{4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} v^2 dv} \\ &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\sqrt{\pi} m} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx} = \sqrt{\frac{4k_B T}{\sqrt{\pi} m} \int_0^\infty t^{\frac{3}{2}} e^{-t} dt} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \end{aligned} \quad (4.169)$$

根据方均根速率，可以得到压强的表达式

$$pV = \frac{1}{3} nVm \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} Nm \frac{3k_B T}{m} = Nk_B T \quad (4.170)$$

分子摩尔数  $n = N/N_A$ ，则有理想气体状态方程（理想气体普适常量  $R = N_A k_B = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）

$$pV = n_m RT = Nk_B T, \quad p = nk_B T \quad (4.171)$$

三个特征速率的值之比为，可用  $\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$  为单位表示

$$v_m : \bar{v} : v_s = 1 : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}} \approx 1 : 1.128 : 1.225 \quad (4.172)$$

#### 4.4.2 能均分定理

假设系统中微观粒子的动能和势能都为广义动量和广义坐标的平方项，其中  $d$  为自由度：

$$\epsilon = \epsilon_p + \epsilon_q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^d a_\alpha p_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^d b_\alpha q_\alpha^2 \quad (4.173)$$

系数  $a_\alpha, b_\alpha$  都是正数，粒子的能量服从 Boltzmann 分布  $f(\epsilon) = e^{-\beta\epsilon}$ ，于是有动能项的平均值：

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} a_n p_n^2 \right\rangle &= \frac{\int \cdots \int \frac{1}{2} a_n p_n^2 f(\epsilon) \frac{dq_1 \cdots dq_d dp_1 \cdots dp_d}{h^d}}{\int \cdots \int f(\epsilon) \frac{dq_1 \cdots dq_d dp_1 \cdots dp_d}{h^d}} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} a_n p_n^2 e^{-\beta a_n p_n^2/2} dp_n &= -\frac{p_n}{2\beta} e^{-\beta a_n p_n^2/2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a_n p_n^2/2} dp_n = \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a_n p_n^2/2} dp_n \end{aligned} \quad (4.174)$$

同理可得势能项的平均值：

$$\left\langle \frac{1}{2} b_n q_n^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} a_n p_n^2 \right\rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T \quad (4.175)$$

因此，系统的内能如下，在不同温度下会出现不同的自由度冻结，见节 4.3.2 讨论

$$U = \frac{d}{2} Nk_B T \quad (4.176)$$

## 4.5 固体

在固体中为了描述晶格的集体性质，引入声子描述晶格振动的元激发，下面对声子气的热容进行讨论。声子可以看做一种无质量玻色子，这种准粒子能量服从约化的即 Bose-Einstein 分布，即 Planck 分布（化学势  $\mu=0$ ， $n$  代表量子数平均值）：

$$f_P(\omega) = \langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{\sum_s s \exp(-s\beta\hbar\omega)}{\sum_s \exp(-s\beta\hbar\omega)} \quad (4.177)$$

考虑波矢  $k$  和极化  $p$  对频率  $\omega_{k,p}$  的影响，所以内能为

$$U = \sum_k \sum_p \frac{\hbar\omega_{k,p}}{\exp(\beta\hbar\omega_{k,p}) - 1} \quad (4.178)$$

其中  $g_p(\omega)d\omega$  给出极化  $p$  在频率域  $\omega \sim \omega + d\omega$  的模式数。令  $x = \beta\hbar\omega = \hbar\omega/k_B T$ ，则热容

$$C_{\text{lat}} = \frac{\partial U}{\partial T} = k_B \sum_p \int d\omega g_p(\omega) \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2} \quad (4.179)$$

每个极化方向的模式数为  $N$ ，总模式数为  $3N$ ，因此

$$N = \int g(\omega) f(\omega) d\omega \quad (4.180)$$

### 4.5.1 态密度

对于一维单原子链，频率  $\omega_{k,p}$  对波矢  $k$  有一定色散关系，特定的波矢包含三个极化方向，两个横波、一个纵波。在晶格的（Born – karman）周期性边界条件下，位移  $u_s = u(0) \exp[i(ska - \omega_k t)]$ ，其中  $a$  为原子间距， $L$  为单原子链长度，由于相邻波矢  $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ ，则模式数为（系数多乘个 2 是由于正负  $k$  方向等价）

$$g_1(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{d\omega}{d\omega/dk} \quad (4.181)$$

所以态密度的求解落脚到色散关系。由于一维单原子链色散关系

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2}ak \right| = \omega_m \left| \sin \frac{1}{2}ak \right|, \quad \frac{d\omega}{dk} = \frac{a}{2}\omega_m \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (4.182)$$

则有

$$g_1(\omega) = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{dk}{d\omega} = \frac{2N}{\pi \sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}} \quad (4.183)$$

一维弹性波的色散关系和态密度为

$$\omega = v_s k, \quad g_1(\omega) = \frac{1}{v_s} \cdot \frac{L}{\pi} \quad (4.184)$$

三维情况下波矢满足周期性边界条件

$$\exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = \exp\{i[k_x(x+L) + k_y(y+L) + k_z(z+L)]\} \quad (4.185)$$

所以单位动量空间的体积变为

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (4.186)$$

于是振动模式数为

$$g_3(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{shell}} d^3 k = \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) 4\pi k^2 \int dS_\omega dk_\perp \quad (4.187)$$

其中,  $S_\omega$  是等频率面的面积元,  $k_\perp$  是垂直于等频率面的波矢分量, 满足

$$|\nabla_{\mathbf{k}}\omega| dk_\perp = d\omega \quad (4.188)$$

得到三维的态密度

$$g_3(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega|} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{v_g} \quad (4.189)$$

其中,  $v_g = |\nabla_{\mathbf{k}}\omega|$  是垂直等频率面的声子群速度。

同样考虑一个弹性波的色散关系  $\omega = v_s k$ , 则有态密度

$$g_3(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi q^2}{\nabla_{\mathbf{k}}\omega} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{q^2}{v_s} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \quad (4.190)$$

另外一种导出方式考虑三维球面振动模式

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4}{3} \pi k^3 = \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\omega}{v_s}\right)^3 \quad (4.191)$$

态密度可以从振动模式的微分给出

$$g_3(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3} \quad (4.192)$$

另一种态密度描述单位能量间隔内的电子状态数, 称之为能态密度  $g(E)$

$$g(E) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \delta(E - E(\mathbf{k}_i)) \quad (4.193)$$

考虑连续能级, 以及  $(\Delta k)^d = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^d$ , 所以连续能级能态密度

$$g(E) = \int_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \cdot \delta(E - E(\mathbf{k})) \quad (4.194)$$

讨论一维谐振子情况, 对于分立能级能态密度

$$g(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta[E - (n + 1/2)\hbar\omega] \simeq \int_0^{\infty} \delta[E - (n + 1/2)\hbar\omega] dn = \frac{1}{\hbar\omega} \quad (4.195)$$

连续能级能态密度

$$\begin{aligned} g(E) &= \int \delta\left(E - \frac{p^2}{2m} - \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) \frac{dp dx}{h} \\ &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{|p/m|_{p=\pm\sqrt{2mE-m^2\omega^2x^2}}} = 2 \frac{m}{h} \int_{-\sqrt{2E/(m\omega^2)}}^{\sqrt{2E/(m\omega^2)}} \frac{dx}{\sqrt{2mE - m^2\omega^2 x^2}} \\ &= \frac{2}{h\omega} \int_{-\sqrt{2mE}}^{\sqrt{2mE}} \frac{dx}{\sqrt{2mE - x^2}} = \frac{2}{h\omega} \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2}} = \frac{2\pi}{h\omega} = \frac{1}{\hbar\omega} \end{aligned} \quad (4.196)$$

其中利用了 Dirac- $\delta$  函数的性质

$$\delta(f(x)) = \sum_n |f'(x_n)|^{-1} \delta(x - x_n), \quad \text{其中 } f(x_n) = 0, f'(x_n) \neq 0 \quad (4.197a)$$

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} [\delta(x + a) + \delta(x - a)] \Rightarrow \int \delta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) dp = \frac{1}{|p/m|_{p=\pm\sqrt{2mE}}} \quad (4.197b)$$

相应的配分函数

$$z = \int dE g(E) e^{-\beta E} = \int_0^\infty e^{-\beta E} \frac{dE}{\hbar\omega} = \frac{1}{\beta\hbar\omega} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (4.198)$$

如果仅仅讨论平动自由度能态密度，对于三维情况，自旋自由度  $\omega_S$  一般情况:  $\omega_S = (2S + 1)$ , 例如电子  $S = \frac{1}{2}, \omega_S = 2$ ; 光子:  $S = 1$ , 但是  $\omega_S = 2$ 。

$$\begin{aligned} g_3(E) &= \sum_S \delta(E - E_S) = \omega_S \int \delta[E - h(\mathbf{r}, \mathbf{p})] \frac{dr dp}{h^3} = \frac{\omega_S V}{h^3} \int \delta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) p^2 dp d\Omega \\ &= \frac{4\pi V \omega_S}{h^3} \frac{p^2}{p/m} \Big|_{p=\sqrt{2mE}} = \frac{4m\pi V \omega_S}{h^3} \sqrt{2mE} = 2\pi V \omega_S \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \end{aligned} \quad (4.199)$$

同理，对于二维和一维情况，可以发现二维能态密度和能量无关， $d$  维态密度参见式 B.8。

$$g_2(E) = \pi A \omega_S \frac{2m}{h^2}, \quad g_1(E) = \omega_S L \sqrt{\frac{m}{2h^2 E}} \quad (4.200)$$

#### 4.5.2 Debye/Einstein 模型

Debye 模型假设晶体是连续弹性介质，每一个弹性波振动模式等价于一个谐振子，且能量是量子化的，晶体中  $N$  个原胞总自由度/振动模式为  $3N$ ，则

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N, \quad g(\omega) = 3 \frac{dN}{d\omega} = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3} \quad (4.201)$$

根据式 4.192，可以求出模式的最高截止频率（Debye 频率） $\omega_D$ ，其中  $v$  处理成一个常数声速，一半可以写作  $v = \sqrt{Y/\rho}$

$$\omega_D = \sqrt[3]{6\pi^2 v^3 \frac{N}{V}} \quad (4.202)$$

相应的截止波矢（Debye 波矢） $k_D$  为（简并度取 1，简并度不为 1 情况参见式 B.6）

$$k_D = \frac{\omega_D}{v} = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}} \quad (4.203)$$

为了后续计算方便，我们定义 Debye 温度  $\Theta_D$  为

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v k_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} \quad (4.204)$$

还是令  $x = \beta\hbar\omega = \hbar\omega/k_B T$ ,  $x_D = \Theta_D/T$ ，则有内能 ( $D_3(x)$  为第三 Debye 函数)

$$\begin{aligned} U &= \int \hbar\omega g(\omega) f(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \left( \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \right) \left( \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) d\omega \\ &= \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= 9Nk_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = 3T D_3 \left( \frac{T_D}{T} \right) \end{aligned} \quad (4.205)$$

相应的 Debye 热容为

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.206)$$

低温极限下,  $T \ll \Theta_D$ , 即  $x \gg 1$ ,  $\omega_D \approx \infty$ , 根据级数展开

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx x^3 \sum_{s=1}^\infty \exp(-sx) = 6 \sum_1^\infty \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15} \quad (4.207)$$

有内能和热容

$$U \approx \frac{3}{5} \pi^4 N k_B \frac{T^4}{\Theta_D^3}, \quad C_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (4.208)$$

该式称为 Debye- $T^3$  定律, 反映了低温下, 只有低频的声学模式被激发, 高能量的被冻结。

高温极限下,  $T \gg \Theta_D$ , 即  $x \ll 1$ , 利用展开  $e^x \approx 1 + x$  得到内能和热容

$$U \approx 9 N k_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 3 N k_B T, \quad C_V \approx 3 N k_B \quad (4.209)$$

该结果和 Dulong – Petit 定律 (固体热容为定值) 一致, 与后文讲到的 Einstein 模型式 4.217 也相同, 因为高温下所有模式都被激发。

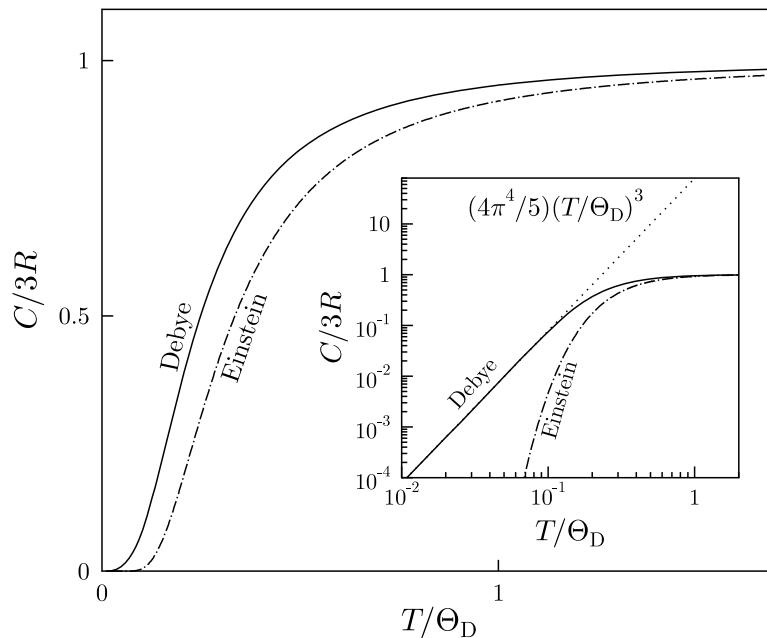


图 41: Debye 和 Einstein 热容示意图, 选择  $\Theta_D = 500$  K,  $\Theta_E = 200$  K

可以从两个角度推出 Einstein 模型的内能, 从分立能级能量角度, 每个振动模式的能量

$$\varepsilon_i = \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (4.210)$$

谐振子平均能量为

$$\bar{\varepsilon}_i = \left( \langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \hbar \omega \quad (4.211)$$

Einstein 假定晶体中所有原子都以同一频率  $\omega_E$  振动, 总振动能

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \bar{\varepsilon}_i = \frac{3N \hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1} + \frac{3N}{2} \hbar \omega_E \quad (4.212)$$

从配分函数入手是另一种方法, Einstein 模型的单粒子配分函数为

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega_E} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_E/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}} \quad (4.213)$$

得到系统的自由能为:

$$F(N, T, V) = -3Nk_B T \ln Z_1 = \frac{3}{2} N\hbar\omega_E + 3Nk_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}\right) \quad (4.214)$$

根据自由能的全微分关系  $dF = -S dT - p dV + \mu dN$ , 得到系统的熵为:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = 3Nk_B \left[ -\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}\right) + \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \frac{e^{-\hbar\omega_E/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega_E/k_B T}} \right] \quad (4.215)$$

也可以得到内能表达式

$$U = F + TS = \frac{3}{2} N\hbar\omega_E + \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} \quad (4.216)$$

对上式子求导得到热容

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} = 3Nk_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1\right)^2} \quad (4.217)$$

其中, 定义 Einstein 温度  $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ ,  $x = T_E/T$ ,  $f_E(x) = \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$  为 Einstein 热容函数。

高温下,  $T \gg \Theta_E$ ,  $x \ll 1$ , 有  $e^x \approx 1 + x$ ,  $f_E(x) \approx 1$ ,  $C_V \approx 3Nk_B$ ;

低温下,  $T \ll \Theta_E$ ,  $x \gg 1$ , 有  $e^x \gg 1$ ,  $f_E(x) \approx e^{-x}$ ,  $C_V \approx 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}}$ , 见图 41,  $C_V$  随温度的变化呈指数下降, 与实验结果不符, 因为其忽略了主要贡献的低频声学支。

### 4.5.3 顺磁性固体

顺磁固体的经典理论, 假设系统中有  $N$  个原子磁矩, 不考虑相互作用, 则单个磁矩在外场中能量

$$\varepsilon = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta \quad (4.218)$$

其中,  $\mu$  为磁矩,  $\theta$  为磁矩与外磁场的夹角,  $B$  为外磁场强度。由于磁矩的取向是随机的, 所以系统的配分函数为

$$Z_1(T, B) = \int d\Omega e^{\beta\mu B \cos \theta} = \int d\phi d\cos \theta e^{\beta\mu B \cos \theta} = 4\pi \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\beta\mu B} \quad (4.219)$$

系统的自由能为:

$$F(T, B, N) = -Nk_B T \ln \left[ 4\pi \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\beta\mu B} \right] \quad (4.220)$$

由于顺磁介质总的磁矩只可能沿着外磁场方向, 根据自由能的全微分关系:  $dF = -S dT - M dB$ , 系统的总磁矩为:

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T = N\mu \left[ \coth(\beta\mu B) - \frac{1}{\beta\mu B} \right] \equiv N\mu L(x) \quad (4.221)$$

其中 Langevin 函数  $L(x)$  定义为:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 + \frac{2}{945}x^5 - \frac{1}{4725}x^7 + \dots \quad (4.222)$$

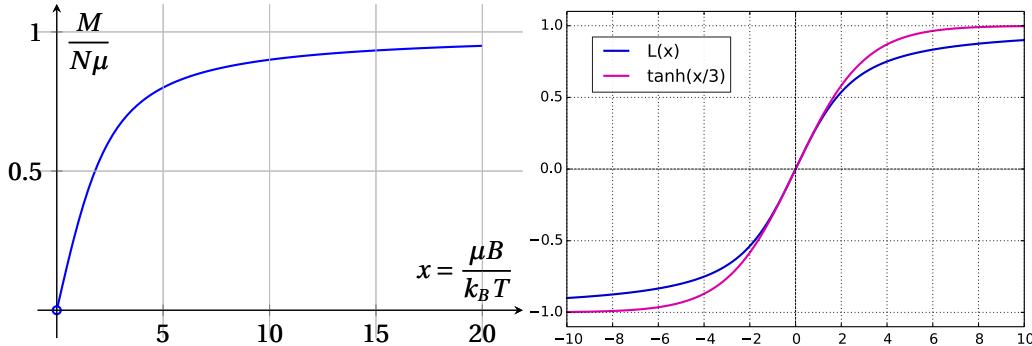


图 42: 总磁矩随  $x = \frac{\mu B}{k_B T}$  变化以及 Langevin 函数

低温或弱磁场情况下,  $x \gg 1, L(x) \approx 1$ , 几乎所有原子磁矩都沿外磁场方向排列, 系统达到磁化饱和; 在高温或者弱磁场情况下,  $x \ll 1, L(x) \approx \frac{x}{3} + \dots$ , 系统的总磁矩为:

$$M \approx \frac{N\mu^2}{3k_B T} B \equiv C \frac{B}{T} \quad (4.223)$$

其中  $C = \frac{N\mu^2}{3k_B T}$  为顺磁体的 Curie 系数。通过自由能式 4.220 得到系统的熵为:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B = Nk_B \left\{ \ln \left[ 4\pi \frac{\sinh(x)}{x} \right] - xL(x) \right\} \quad (4.224)$$

一个常常讨论的模型——两能级系统, 即磁矩只存在两种情况: 与磁场同向或者反向, 其能量差为  $2\mu B$ , 则配分函数为:

$$Z_1(T, B) = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} = e^{-\beta \mu B} + e^{\beta \mu B} = 2 \cosh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad (4.225)$$

其中外磁场  $B$  可以看做为广义位移, 则系统的自由能为:

$$F(N, T, B) = -Nk_B T \ln Z_1 = -Nk_B T \left[ \ln 2 + \ln \cosh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \right] \quad (4.226)$$

同样通过微分关系得到熵、磁化强度

$$S = Nk_B \left[ \ln 2 + \ln \cosh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) - \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \tanh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \right] \quad (4.227a)$$

$$M = N\mu \tanh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad (4.227b)$$

于是内能得到:

$$U = F + TS = -N\mu B \tanh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) = -MB \quad (4.228)$$

在弱场或高温极限下,  $\mu B \ll k_B T, \tanh(\mu B / k_B T) \approx \mu B / k_B T, \ln[\cosh(\mu B / k_B T)] \sim (\mu B / k_B T)^2 / 2$ , 故有

$$F \approx -Nk_B T \left[ \ln 2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \right], \quad (4.229a)$$

$$M \approx N\mu \frac{\mu B}{k_B T} \equiv \chi H, \quad \text{Curie 定律} \quad (4.229b)$$

$$S \approx Nk_B \ln 2 = Nk_B \ln 2, \quad \text{最大熵} \quad (4.229c)$$

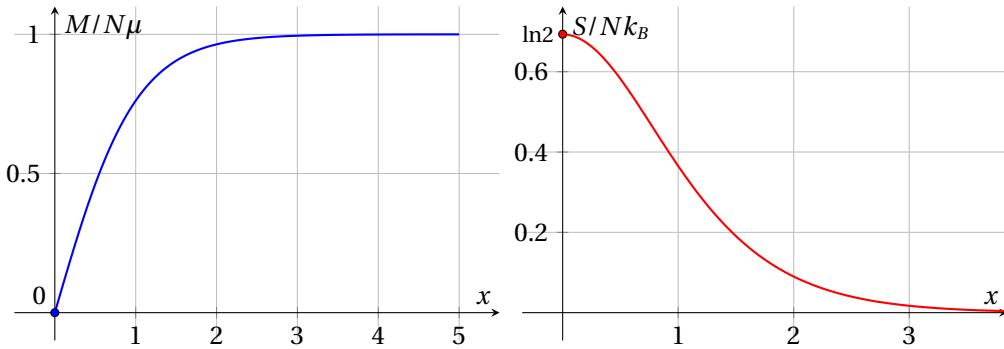


图 43: 两能级系统的磁化强度和熵随  $x = \frac{\mu B}{k_B T}$  变化

其中磁化率  $\chi = N\mu^2/k_B T_0$ ；而在强场或低温极限下， $\mu B \gg k_B T, e^{\mu B/k_B T} \gg e^{-\mu B/k_B T}, \cosh(\mu B/k_B T) \approx e^{\mu B/k_B T/2}$ 。于是各个物理量

$$F \approx -N\mu B, \quad (4.230a)$$

$$M \approx N\mu, \quad (4.230b)$$

$$S \approx 0 \quad (4.230c)$$

所以在强场或低温极限下，磁矩基本都沿着磁场方向排列，每一个磁矩的微观状态都是确定的，因此系统的总微观状态数是 1，因此系统的熵为 0。

下面考虑负温度的产生，如果低温状态下，使得外磁场方向突然反向，则有激发态粒子数  $N_+$  多于基态粒子数  $N_-$ ，即  $N_+ - N_- > 0$ ，此时再增加系统内能，将有更多粒子跃迁到激发态，系统有序而熵减小，这样的状态称为负温度状态。

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{-\frac{2\mu B}{k_B T}} > 1, \quad \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_N < 0 \quad (4.231)$$

系统的总粒子数和内能分别为：

$$N = N_- + N_+, \quad U = N_- \varepsilon_- + N_+ \varepsilon_+ = \mu B (N_+ - N_-) \quad (4.232)$$

于是激发态、基态粒子数

$$N_{\pm} = \frac{1}{2} \left( N \pm \frac{U}{\mu B} \right) \quad (4.233)$$

系统的熵

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} \approx N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_- \quad (4.234)$$

其中利用了  $N_+ \gg 1$  和  $N_- \gg 1$  的近似条件。

将式 4.233 代入上式，得到比熵  $s \equiv S/Nk_B$  作为单位粒子内能  $u \equiv U/N\mu B$  的函数

$$s = \ln 2 - \frac{1}{2}(1+u)\ln(1+u) - \frac{1}{2}(1-u)\ln(1-u) \quad (4.235)$$

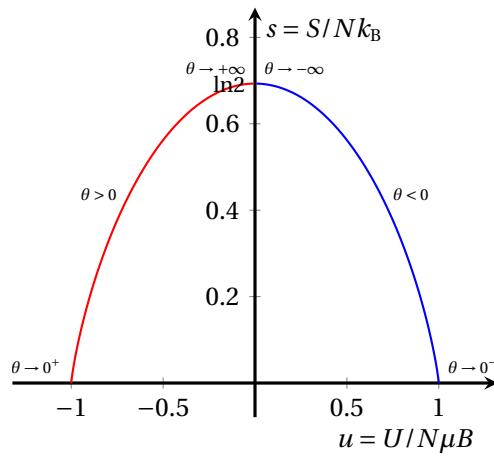


图 44: 比熵-单位粒子内能函数, 斜率为无量纲化温度倒数  $\frac{1}{\theta}$

于是给出系统无量纲化的温度  $\theta$  为:

$$\theta = \frac{1}{\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_N} = \frac{2}{\ln\left(\frac{1-u}{1+u}\right)} = \begin{cases} 0^+, & u = -1, \\ +\infty, & u = 0^-, \\ -\infty, & u = 0^+, \\ 0^-, & u = 1. \end{cases} \quad (4.236)$$

由此得到负温度的出现有三个条件: 系统必须存在能量上限、粒子数反转以及系统与外界绝热(否则处于激发态的粒子会跃迁到基态)。

## 第5章 量子统计理论

### 5.1 巨配分函数

从式 4.75 给出的 Bose 分布的形式出发, 我们需要选取一个合适的热力学势来产生各种热力学参数。对于经典理想气体, 选取自由能  $F(T, V, N)$  为热力学势, 因为在 Boltzmann 统计中, 化学势和粒子数满足

$$Ne^\alpha = Z_1(T, V) \quad (5.1)$$

然而在 Bose/Fermi 统计, 化学势 ( $\mu$ ) 和粒子数 ( $N$ ) 之间不再存在简单的代数关系, 只能选巨热力学势  $J(\mu, T, V)$  作为热力学势。对于 Bose 统计, 将从巨配分函数  $\Xi$  出发讨论, 根据 Legendre 变换:

$$\begin{aligned} \delta \ln \Omega &= \alpha \delta N + \beta \delta E \\ \ln \Xi &= \ln \Xi(\beta, \alpha, V) = \ln \bar{\Omega} - \alpha N - \beta E \end{aligned} \quad (5.2)$$

通过 Legendre 变换, 把自由参量从  $(E, V, N)$  变为了  $(T, V, \mu) \Leftrightarrow (\beta, V, \alpha)$ 。等价于是从孤立系统变成开放系统: 系统和大热源和大粒子源接触, 保持温度和化学势不变。代入 Bose 系统微观状态数表达式 4.27, 则有

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \ln \Xi(\beta, \alpha, V) = \ln \bar{\Omega} - \alpha N - \beta E \\ &= \sum_l \left\{ [(\omega_l + a_l) \ln (\omega_l + a_l) - (\omega_l + a_l)] - (a_l \ln a_l - a_l) - (\omega_l \ln \omega_l - \omega_l) - (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right\} \\ &= \sum_l \left\{ \omega_l \ln \frac{\omega_l + a_l}{\omega_l} + a_l \ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right\} \\ &= \sum_l \left[ \omega_l \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-1} + a_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) - a_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) \right] = - \sum_l \omega_l \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \end{aligned} \quad (5.3)$$

其中, 利用了  $\frac{\omega_l + a_l}{\omega_l} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}$ ,  $\frac{\omega_l + a_l}{a_l} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}$ , 得到巨配分函数

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-\omega_l} \quad (5.4)$$

对于 Fermi 统计同样利用式 5.2 从巨配分函数  $\Xi$  讨论, 代入 Fermi 系统微观状态数表达式 4.23, 有

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \ln \Xi(\beta, \alpha, V) = \ln \bar{\Omega} - \alpha N - \beta E \\ &= \sum_l \left\{ \omega_l \ln \omega_l - \omega_l - (a_l \ln a_l - a_l) - [(\omega_l - a_l) \ln (\omega_l - a_l) - (\omega_l - a_l)] - (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right\} \\ &= \sum_l \left\{ \omega_l \ln \frac{\omega_l}{\omega_l - a_l} - a_l \ln \frac{a_l}{\omega_l - a_l} - (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right\} \\ &= \sum_l \left[ \omega_l \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) + a_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) - a_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) \right] = \sum_l \omega_l \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \end{aligned} \quad (5.5)$$

其中, 利用了  $\frac{\omega_l}{\omega_l - a_l} = 1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ ,  $\frac{a_l}{\omega_l - a_l} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ , 得到巨配分函数

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{\omega_l} \quad (5.6)$$

所以 Bose/Fermi 系统巨配分函数统一写为 (+ 号对应 Fermi, - 号对应 Bose)

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 \mp e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{\mp \omega_l} = \prod_l (1 \mp e^{(\mu - \varepsilon_l)/k_B T})^{\mp \omega_l} \quad (5.7)$$

### 5.1.1 巨势及物理量

利用巨配分函数满足的微分关系

$$d\ln \Xi = -Ed\beta - Nd\alpha \quad (5.8)$$

得到内能用巨配分函数表示的表达式

$$\begin{aligned} U = \bar{E} &= \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \frac{\omega_l \varepsilon_l}{e^{\beta \varepsilon_l + \alpha} \pm 1} = \sum_l \omega_l \varepsilon_l \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}{1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} \\ &= \pm \sum_l \omega_l \left[ (-) \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \right]_{\alpha, V} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ (\pm) \sum_l \omega_l \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \right] = -\left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\alpha V} \end{aligned} \quad (5.9)$$

得到粒子数用巨配分函数表示的表达式

$$\begin{aligned} N &= \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1} = \sum_l \frac{\omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}{1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} \\ &= (\pm) \sum_l \left[ \omega_l (-) \frac{\partial}{\partial \alpha} (\ln 1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})_{\beta V} \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left[ \pm \sum_l \omega_l (\ln 1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \right]_{\beta V} = -\left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta V} \end{aligned} \quad (5.10)$$

根据内能的全微分展开

$$\begin{aligned} dU &= \sum_l \varepsilon_l d a_l + \sum_l a_l d \varepsilon_l = \sum_l \left( \varepsilon_l + \frac{\alpha}{\beta} \right) d a_l + \sum_l a_l d \varepsilon_l - \frac{\alpha}{\beta} \sum_l d a_l \\ &= \delta Q - \delta W + \mu \delta N \end{aligned} \quad (5.11)$$

热量变化项写作

$$\begin{aligned} \beta dQ &= \beta \sum_l \left( \varepsilon_l + \frac{\alpha}{\beta} \right) d a_l = \sum_l (\beta \varepsilon_l + \alpha) d a_l \\ &= \sum_l d [(\beta \varepsilon_l + \alpha) a_l] - \sum_l a_l d (\beta \varepsilon_l + \alpha) \\ &= d \left[ \beta \sum_l a_l \varepsilon_l + \alpha \sum_l a_l \right] - \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\beta \varepsilon_l + \alpha} \pm 1} d (\beta \varepsilon_l + \alpha) \\ &= d(\beta U + \alpha N) + \sum_l (\pm) \omega_l d \ln [1 \pm e^{-\beta \varepsilon_l - \alpha}] \\ &= d(\beta U + \alpha N) + d \ln \Xi = d(\beta U + \alpha N + \ln \Xi) \end{aligned} \quad (5.12)$$

可以给出熵表达式，同样也满足  $S = k_B \ln \Omega$

$$S = k_B (\ln \Xi + \alpha N + \beta U) = k_B \ln \Xi + \frac{U - \mu N}{T} \quad (5.13)$$

通过元功变化得到压强

$$\begin{aligned} p &= \frac{\delta W}{\delta V} = - \sum_l a_l \left( \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} \right) = - \sum_l \omega_l \left( \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} \right) \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}{1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} \\ &= \pm \sum_l \omega_l \left[ \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \right]_{\alpha, \beta} \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ (\pm) \sum_l \omega_l \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \right] = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\alpha \beta} \end{aligned} \quad (5.14)$$

由巨势  $J = U - TS - N\mu$ , 得到巨热力学势的统计表达式

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) = k_B T \sum_l (\mp) \omega_l \ln (1 \mp e^{(\mu - \varepsilon_l)/k_B T}) \quad (5.15)$$

以及巨势满足全微分关系

$$dJ = -S dT - p dV - N d\mu \quad (5.16)$$

再根据 Legendre 变换, 可以得到热力学特性函数  $(F, U, H, G)$  的统计表达式

$$F = J + N\mu = k_B T \left( -\ln \Xi + \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right) \quad (5.17a)$$

$$U = J + TS + N\mu = k_B T \left( \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi \right) \quad (5.17b)$$

$$H = J + TS + pV + N\mu = k_B T \left( \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi + V \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right) \quad (5.17c)$$

$$G = J + pV + N\mu = k_B T \left( -\ln \Xi + \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi + V \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right) \quad (5.17d)$$

考虑将参量  $(\beta, \alpha, V)$  更改为  $(T, \mu, V)$ , 设  $\lambda = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu}$ , 称  $\lambda$  为逸度, 则物理量表示为

$$N = - \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta V} = \lambda \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{\beta V} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{\beta V} = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{TV} \quad (5.18a)$$

$$\begin{aligned} U &= - \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\alpha V} = - \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\lambda V} = - \frac{\partial (\ln \Xi, \alpha)}{\partial (\beta, \alpha)} = - \frac{\partial (\ln \Xi, \alpha)}{\partial (\beta, \mu)} \frac{\partial (\beta, \mu)}{\partial (\beta, \alpha)} \\ &= - \left[ \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\mu V} (-\beta) - \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{\beta V} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \beta} \right)_\mu \right] \frac{-1}{\beta} = - \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\mu V} + N\mu = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu V} + N\mu \end{aligned} \quad (5.18b)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta \alpha} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta \lambda} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta, -\beta \mu} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta, \mu} = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad (5.18c)$$

表 4: 热力学特性函数与巨配分函数的关系

状态函数	统计力学表达
$U$	$- \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\alpha V} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu V} + k_B T \mu \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{TV}$
$J$	$-k_B T \ln \Xi$
$N$	$- \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta V} = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{TV}$
$F = J + N\mu$	$-k_B T \ln \Xi + k_B T \mu \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{TV}$
$S = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_V = \frac{U - F}{T}$	$k_B \ln \Xi + k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu V}$
$p = - \left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_T$	$\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta \alpha} = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T, \mu}$
$H = U + pV$	$k_B T \left[ \mu \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{TV} + T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu V} + V \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T, \mu} \right]$
$G = F + pV = H - TS$	$k_B T \left[ -\ln \Xi + \mu \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{TV} + V \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T, \mu} \right]$
$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$	$k_B \left[ 2T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu V} + T^2 \left( \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial T^2} \right)_{\mu V} + \mu \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{TV} \right]$

### 5.1.2 自由 Bose/Fermi 气体

对理想、自由的三维玻色气体，在一定空间  $dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z$  内的量子态数为

$$\omega_s \frac{\Delta\omega_l}{h^3} = \omega_s \frac{d^3x d^3p}{h^3} \quad (5.19)$$

$\omega_s$  是自旋简并度，质量非零粒子一般  $\omega_s = 2s + 1$ ,  $s$  为自旋量子数；对光子（质量为 0）， $s = 1, \omega_s = 2$ 。首先讨论自由 Bose 气体，假设系统温度远高于 Bose-Einstein 凝聚发生的临界温度，可忽略基态占据的贡献，将巨势改写为积分形式：

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) = k_B T \int \omega_s \frac{V d^3p}{h^3} \ln(1 - e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}) = -p(T, \mu) V \quad (5.20)$$

由此得到热力学参量熵、压强、粒子数分别为

$$S = -k_B \int \omega_s \frac{V d^3p}{h^3} \ln(1 - e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}) + k_B \int \omega_s \frac{V d^3p}{h^3} f(\varepsilon, \mu) \left( \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right), \quad (5.21a)$$

$$p = -k_B T \int \omega_s \frac{d^3p}{h^3} \ln(1 - e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}) \quad (5.21b)$$

$$N = \int \omega_s \frac{V d^3p}{h^3} f(\varepsilon, \mu), \quad f(\varepsilon, \mu) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} - 1} \quad (5.21c)$$

为了更好讨论，可以将物理量用分布函数  $f(\varepsilon, \mu)$  表示，对于压强

$$\begin{aligned} p &= -k_B T \int \omega_s \frac{d^3p}{h^3} \ln(1 - e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}) \\ &= -k_B T \omega_s \frac{1}{h^3} \int d\Omega \int \frac{1}{3} dp^3 \ln(1 - e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}) \\ &= \omega_s \frac{1}{h^3} \int d\Omega \int \left( \frac{p^2 c^2}{3\varepsilon} \right) p^2 dp \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} - 1} \\ &= \int \omega_s \frac{d^3p}{h^3} \left( \frac{p^2 c^2}{3\varepsilon} \right) \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} - 1} \\ &= \int \omega_s \frac{d^3p}{h^3} f(\varepsilon, \mu) \left( \frac{p^2 c^2}{3\varepsilon} \right) \end{aligned} \quad (5.22)$$

推导第三步使用了分部积分，并采用了 Einstein 的质能关系： $\varepsilon^2 = (pc)^2 + (mc^2)^2$ ,  $\varepsilon d\varepsilon = c^2 pdp$

因此公式适用于非相对论性/相对论性的 Bose 气体。上式还表明，压强微观统计量，即每个粒子对总压强贡献为  $p^2 c^2 / 3\varepsilon$ 。单独讨论：

(1) 非相对论 Bose 气体，利用  $\varepsilon \approx mc^2 + p^2/2m$ ，单位体积内能、压强

$$u = \frac{U}{V} - nmc^2 \approx \int \omega_s \frac{d^3p}{h^3} f(\varepsilon, \mu) \frac{p^2}{2m} \quad (5.23a)$$

$$p \approx \int \omega_s \frac{d^3p}{h^3} f(\varepsilon, \mu) \frac{p^2}{3m} \quad (5.23b)$$

所以有非相对论 Bose 气体单位体积内能和压强关系

$$p = \frac{2}{3} u \quad (5.24)$$

(2) 相对论性的 Bose 气体，利用  $\varepsilon \approx pc$ ，单位体积内能、压强

$$u = \frac{U}{V} - nmc^2 \approx \int \omega_s \frac{d^3p}{h^3} f(\varepsilon, \mu) pc \quad (5.25a)$$

$$p \approx \int \omega_s \frac{d^3p}{h^3} f(\varepsilon, \mu) \frac{pc}{3} \quad (5.25b)$$

所以有相对论性 Bose 气体单位体积内能和压强关系

$$p = \frac{1}{3} u \quad (5.26)$$

可以详细见节 5.2.3 的讨论；讨论 Fermi 气体的巨势，同样也可以得到压强微观统计量为  $p^2 c^2 / 3\epsilon$

## 5.2 经典 Bose 气体

利用逸度  $\lambda = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu}$ ，将分布函数进行改写

$$f_s = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} \pm 1} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_s + \alpha} \pm 1} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_s} / \lambda \pm 1} \quad (5.27)$$

如果  $\lambda \ll 1 (\mu\beta \gg 0)$ ，此时为弱简并情况，全同性不重要

$$f_s \simeq \lambda e^{-\beta\varepsilon_s} = e^{-\beta\varepsilon_s - \alpha} \quad (5.28)$$

如果  $\lambda \sim 1$  或者  $\lambda \geq 1 (\mu\beta \leq 0)$ ，此时为强简并，全同性重要，对于费米子  $\lambda \geq 1$ ，有

$$f_s = \frac{1}{e^{\varepsilon_s} / \lambda + 1} \simeq 1 \quad (5.29)$$

而对于玻色子  $\lambda \sim 1 (\lambda \leq 1)$ ，有

$$f_s = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_s} / \lambda - 1} \simeq \begin{cases} \frac{\lambda}{1 - \lambda} & , \varepsilon_s = 0 \\ \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_s} - 1} \simeq \frac{k_B T}{\varepsilon_s} & , \varepsilon_s > 0 \end{cases} \quad (5.30)$$

从巨配分函数角度来讨论 (+ 号对应费米子，- 号对应玻色子)

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \pm \sum_s \omega_s \ln [1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_s - \mu)}] = \pm \sum_s \omega_s \ln [1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon_s}] \\ &= \pm \int_0^\infty g(\varepsilon) \ln [1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}] d\varepsilon \pm \omega_g \ln [1 \pm \lambda] \end{aligned} \quad (5.31)$$

写成两项，一项为激发态贡献，另一项为基态贡献，多数情况可以忽略（强简并 Bose 气体需考虑）

### 5.2.1 弱简并理想气体

利用对数函数级数

$$\ln(1+x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} x^n}{n} \quad (5.32)$$

根据 3 维能态密度式 4.199，则弱简并气体的巨配分函数为（变换后 + 对应玻色子，- 对应费米子）

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \pm \int_0^\infty g(\varepsilon) \ln [1 \pm e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}] d\varepsilon = \pm \int_0^\infty g(\varepsilon) \ln [1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}] d\varepsilon \\ &= \pm \int_0^\infty g(\varepsilon) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} (\pm \lambda e^{-\beta\varepsilon})^n}{n} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp)^{n+1} \lambda^n}{n} \int_0^\infty g(\varepsilon) e^{-n\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= 2\pi V \omega_s \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp)^{n+1} \lambda^n}{n} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} e^{-n\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= 2\pi V \omega_s \left( \frac{2mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp)^{n+1} \lambda^n}{n^{5/2}} \int_0^\infty e^{-t} t^{1/2} dt \\ &= V \omega_s \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{5/2}^{(\mp)}(\lambda) = z(T, V) \text{Li}_{5/2}^{(\mp)}(\lambda) \end{aligned} \quad (5.33)$$

其中,  $\text{Li}_s(z)$  为定义在复空间 Jonqui  re 多重对数函数, 与 Fermi-Dirac 积分  $F_j(x)$  的关系为

$$\text{Li}_s(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^s} = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} \frac{t^{s-1}}{e^t/z - 1} dt \quad (5.34)$$

Fermi-Dirac 部分积分  $F_j(x)$  的定义为

$$F_j(x, b) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_b^{\infty} \frac{t^j}{\exp(t-x)+1} dt \quad (5.35)$$

多重对数函数的导数满足

$$z \frac{\partial \text{Li}_s(z)}{\partial z} = \text{Li}_{s-1}(z), \quad \frac{\partial \text{Li}_s(e^{\mu})}{\partial \mu} = \text{Li}_{s-1}(e^{\mu}) \quad (5.36)$$

于是粒子数为

$$N = \lambda \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{TV} = z(T, V) \text{Li}_{3/2}^{(\mp)}(\lambda) \quad (5.37)$$

$$\text{令 } y(T, n) = \frac{N}{z(T, V)} = \text{Li}_{3/2}^{(\mp)}(\lambda) = \lambda \mp \frac{\lambda^2}{2^{3/2}} + \frac{\lambda^3}{3^{3/2}} \mp \dots, \quad y \ll 1$$

$$y = \frac{N}{z(T, V)} = \frac{N}{V\omega_S} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (5.38)$$

利用待定系数法  $\lambda = a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \dots$  反解  $\lambda$  为了更好计算, 得到

$$\lambda = y \pm \frac{1}{2^{3/2}} y^2 + \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) y^3 + \dots \quad (5.39)$$

于是体系内能为

$$\begin{aligned} U &= - \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\lambda V} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\lambda V} = k_B T^2 \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_V \text{Li}_{5/2}^{(\mp)}(\lambda) \\ &= \frac{3k_B T}{2} z \text{Li}_{5/2}^{(\mp)}(\lambda) = \frac{3k_B T}{2} z \text{Li}_{3/2}^{(\mp)}(\lambda) \frac{\text{Li}_{5/2}^{(\mp)}(\lambda)}{\text{Li}_{3/2}^{(\mp)}(\lambda)} = \frac{3Nk_B T}{2} \frac{\text{Li}_{5/2}^{(\mp)}(\lambda)}{\text{Li}_{3/2}^{(\mp)}(\lambda)} \\ &= \frac{3Nk_B T}{2y} \left( \lambda \mp \frac{1}{2^{5/2}} \lambda^2 + \frac{1}{3^{5/2}} \lambda^3 + \dots \right) \\ &= \frac{3Nk_B T}{2} \left[ 1 \pm \frac{y}{2^{5/2}} + \left( \frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}} \right) y^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (5.40)$$

热容为

$$\begin{aligned} C_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{NV} = \frac{3Nk_B}{2} \left[ 1 \pm \frac{y}{2^{5/2}} + \left( \frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}} \right) y^2 + \dots \right] \\ &\quad + \frac{3Nk_B T}{2} \left[ \pm \frac{1}{2^{5/2}} \left( \frac{\partial y}{\partial T} \right)_{NV} + \left( \frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}} \right) \left( \frac{\partial y^2}{\partial T} \right)_{NV} + \dots \right] \\ &= \frac{3Nk_B}{2} \left\{ 1 \mp \frac{y}{2^{7/2}} - \left( \frac{1}{4} - \frac{4}{3^{5/2}} \right) y^2 + \dots \right\} \\ &= 3Nk_B / 2 \times (1 \mp 0.08839y + 0.0066y^2 + \dots) \end{aligned} \quad (5.41)$$

利用式 5.14 或者式 5.24, 得到压强

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T,V} = \frac{k_B T}{V} \ln \Xi = \frac{2U}{3V} \\ &= \frac{Nk_B T}{V} \left[ 1 \pm \frac{y}{2^{5/2}} + \left( \frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}} \right) y^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (5.42)$$

在粒子数可以分辨的定域系统，熵表达式不同于粒子数不可分辨的非定域系统式 5.13，而是

$$S = Nk_B \ln z + U/T \quad (5.43)$$

由此可以得到两种粒子系统的微观状态数的关系

$$\Omega_{\text{nonlocal}} = \frac{1}{N!} \Omega_{\text{local}} \quad (5.44)$$

还可以给出弱简并另一种条件，即  $\lambda \approx y \ll 1$ ，其中式 4.107 给出  $\lambda_T$ ，粒子平均运动距离  $a = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$

$$\lambda \approx y = \frac{N}{\omega_S V} \left( \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)^3 \sim \left( \frac{\lambda_T}{a} \right)^3 \quad (5.45)$$

实际上说明了全同粒子不可区分，粒子波函数互相交叠，空间扩展范围  $\sim \lambda_T$

下面从熵角度讨论 Gibbs 佯谬

$$S_{\text{local}}(T, V, N) = Nk_B \ln z + U/T = Nk_B \ln \left[ V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + 3Nk_B/2 \quad (5.46a)$$

$$\begin{aligned} S_{\text{nonlocal}}(T, V, N) &= S_{\text{local}}(T, V, N) - k_B \ln N! = Nk_B \ln z + U/T - k_B \ln N! \\ &= Nk_B \ln \left[ V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + 3Nk_B/2 - k_B N \ln N + Nk_B \\ &= Nk_B \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + 5Nk_B/2 \end{aligned} \quad (5.46b)$$

式 5.46b 称为 Sackur-Tetrode 方程，如果将粒子数和体积同时扩大 2 倍，则有

$$S_{\text{local}}(T, 2V, 2N) = 2S_{\text{local}}(T, V, N) + 2Nk_B \ln 2 \quad (5.47a)$$

$$S_{\text{nonlocal}}(T, 2V, 2N) = 2S_{\text{nonlocal}}(T, V, N) \quad (5.47b)$$

说明对于定域系统的非全同粒子，用隔板将两边相同粒子数分开不能回到混合前状态，而非定域系统考虑全同粒子则可以解决熵的广延性质，即 Sackur-Tetrode 方程。

### 5.2.2 Bose-Einstein 凝聚

Bose-Einstein 凝聚 (BEC) 通常是当密度非常低的玻色子气体冷却到非常接近绝对零度时形成的（温度参见图 33），在此条件下，很大一部分玻色子占据了最低的量子态，在这个状态下，微观量子力学现象，特别是波函数干涉，在宏观上变得明显。随着温度下降，化学势  $\mu$  不断增大， $\mu \rightarrow 0^-$ ，此时基态粒子数不断增加。利用两能级的本征方程式 4.91，

(1) 在 Boltzmann 分布下，得到分布数

$$a_0 = \frac{N}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}, \quad a_1 = \frac{Ne^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}, \quad \frac{a_1}{a_0} = e^{-\beta\varepsilon} \quad (5.48)$$

于是得到

$$\text{量子化极限: } \frac{\varepsilon}{k_B T} \gg 1, a_1 \ll a_0 \quad (5.49a)$$

$$\text{经典极限: } \frac{k_B T}{\varepsilon} \gg 1, a_1 \simeq a_0 \simeq \frac{N}{2} \sim O(N) \quad (5.49b)$$

经典粒子的微观状态数给出  $\Omega = \binom{N}{a_1} = \frac{N!}{a_0! a_1!}$ , 根据自由能极小给出

$$\begin{aligned} F &= U - TS = a_1 \varepsilon - k_B T [N \ln N - (N - a_1) \ln (N - a_1) - a_1 \ln a_1] \\ 0 &= \left( \frac{\partial F}{\partial a_1} \right) = \varepsilon + k_B T [-\ln(N - a_1) + \ln a_1] \Rightarrow \frac{a_1}{a_0} = e^{-\varepsilon/(k_B T)} \end{aligned} \quad (5.50)$$

(2) 在 Bose-Einstein 分布下, 得到分布数

$$a_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}, \quad a_1 = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}, \quad a_0 + a_1 = N \quad (5.51)$$

于是得到

$$\text{量子化极限: } \frac{\varepsilon}{k_B T} \gg 1, a_1 \ll a_0 \quad (5.52a)$$

$$\text{经典极限: } \frac{k_B T}{\varepsilon} \sim 10^{12} \gg 1, a_0 = N - a_1 \simeq N \sim 10^{23} \gg a_1 \quad (5.52b)$$

由于玻色子的全同性, 分布为  $\{a_0, a_1\}$  时微观态数为  $\Omega = 1$ , 自由能极小给出  $F = U - TS = a_1 \varepsilon$ , 要求

$$a_1 = 0, \quad a_0 = N \quad (5.53)$$

下面讨论三维 Bose 气体的 BEC, 根据式 5.30, 处于基态和激发态粒子数  $N_g, N_{ex}$  为

$$N_g = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{1}{1/\lambda - 1} = \frac{\lambda}{1 - \lambda}, \quad \lambda < 1 \quad (5.54a)$$

$$N_{ex} = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{3/2}^+(\lambda) \leq V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{3/2}^+(1) = N_c \quad (5.54b)$$

(1) 从粒子数角度: 说明激发态上的粒子数有上限。我们假设这个情景: 保持温度和容积不变, 往容器里逐个增加粒子, 一开始  $\lambda \ll 1$ , 处于基态上的粒子数很少  $N_g \sim \lambda \sim O(1)$ , 粒子基本处于激发态上,  $N_{ex} = N$ ; 粒子数  $N$  增加时,  $\lambda$  增加, 但  $N_g \sim \lambda \sim O(1)$  时候, 粒子仍然基本上处于激发态上,  $N_{ex} = N$ ;  $N$  增加到  $N_c$  时,  $N_{ex}$  不能继续增加, 新添加的粒子只能处于基态上。

(2) 从温度改变角度: 高温时,  $\lambda \ll 1$ , 粒子主要在激发态上, 温度降低时,  $\lambda$  增加, 直到  $N_{ex} = N_c(T_c)$ , 给出相变温度  $T_c \propto n^{2/3}$

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} [\text{Li}_{3/2}^+(1)]^{-2/3} n^{2/3} \quad (5.55)$$

低于临界温度  $T < T_c$  的基态粒子数为

$$N_g = N - N_{ex} = [1 - (T/T_c)^{3/2}] N \quad (5.56)$$

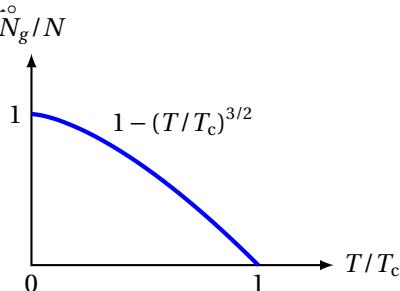


图 45: 基态粒子数和温度变化

(3) 从体积改变角度: 在保持温度和粒子数不变时, 减小体积同样会导致粒子密度变大, 从而发生 BEC, 根据式 5.54b 给出临界体积

$$V_c = N \lambda_T^3 \frac{1}{\text{Li}_{3/2}^+(1)} \quad (5.57)$$

同样得到基态粒子数

$$N_g = N - N_{ex} = N \left( 1 - \frac{V}{V_c} \right) \quad (5.58)$$

下面进行物理量、状态方程讨论：假设基态能量为 0，则给出内能，首先是  $T \geq T_c$  情况

$$U = U_{ex} = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3k_B T}{2} V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{5/2}^+(\lambda) = \frac{3}{2} \frac{k_B T V}{\lambda_T^3} \text{Li}_{5/2}^+(\lambda) \quad (5.59)$$

相应的高温热容，热容不连续为特殊的一阶相变

$$C_V = \frac{15Nk_B}{4} \frac{\text{Li}_{5/2}^+(\lambda)}{\text{Li}_{3/2}^+(\lambda)} - \frac{9Nk_B}{4} \frac{\text{Li}_{3/2}^+(\lambda)}{\text{Li}_{1/2}^+(\lambda)} \quad (5.60)$$

认为在  $T > T_c$ ，粒子基本在激发态，且粒子数不随温度变化，对式 5.54b 温度求导，得到  $\lambda, \mu$  满足

$$\frac{d \ln \lambda}{d \ln T} = -\frac{3 \text{Li}_{3/2}^+(\lambda)}{2 \text{Li}_{1/2}^+(\lambda)} \quad (5.61)$$

高温下， $\lambda = \exp(\mu\beta) \rightarrow 1$ ,  $\text{Li}_s(\lambda) \rightarrow \lambda$ ,  $C_V \approx 1.5Nk_B$

在  $T \leq T_c$ ，即发生了 BEC，内能和热容改写为

$$U = U_{ex} = \frac{3k_B T}{2} V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{5/2}^+ = \frac{3Nk_B T}{2} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{\text{Li}_{5/2}^+(1)}{\text{Li}_{3/2}^+(1)} = 0.770 Nk_B T \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (5.62a)$$

$$C_V = \frac{15Nk_B}{4} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{\text{Li}_{5/2}^+(1)}{\text{Li}_{3/2}^+(1)} = 1.93 Nk_B \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (5.62b)$$

其中，利用了多重对数函数和 Riemann  $\zeta$  函数的关系  $\text{Li}_s(1) = \zeta(s)$ , ( $\text{Re}(s) > 1$ )

$$\text{Li}_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.6114, \quad \text{Li}_{5/2}(1) = \zeta(5/2) = 1.3415 \quad (5.63)$$

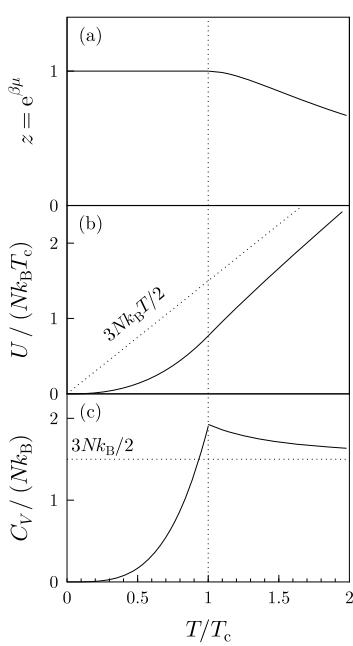


图 46: BEC 温度附近 Bose 气体逸度、内能、热容

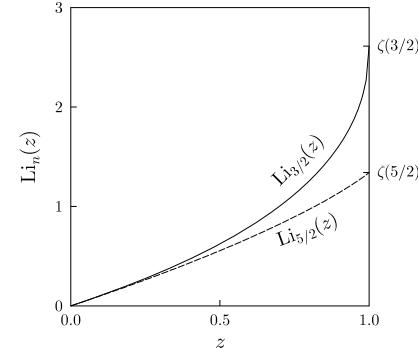
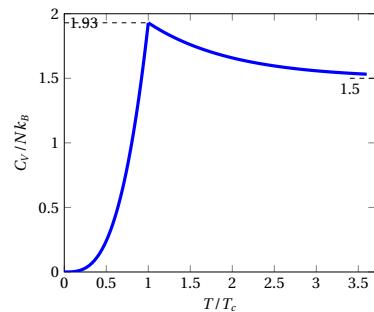


图 47: 常用多重对数函数



根据 Bose 气体巨配分函数式 5.31, 式 5.33 可以得到 (注意基态、激发态两项分别贡献)

$$\ln \Xi = -\ln(1 - \lambda) + V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{5/2}^+(\lambda) = -\ln(1 - \lambda) + \frac{V}{\lambda_T^3} \text{Li}_{5/2}^+(\lambda) \quad (5.64)$$

从巨配分函数得到物理量内能  $U$ , 压强  $p$ , 熵  $S$  (利用式 5.54b)

(1)  $T > T_c$ , 正常相:  $\lambda = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu} < 1$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3k_B T}{2} V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{5/2}^+(\lambda) = \frac{3}{2} \frac{k_B T V}{\lambda_T^3} \text{Li}_{5/2}^+(\lambda) \quad (5.65a)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{k_B T}{\lambda_T(T)^3} \text{Li}_{5/2}^+(\lambda) = \frac{N k_B T}{V} \frac{\text{Li}_{5/2}^+(\lambda)}{\text{Li}_{3/2}^+(\lambda)} \quad (5.65b)$$

$$S = k_B \ln \Xi - \mu N/T + U/T = \frac{5}{2} \frac{k_B V}{\lambda_T^3} \text{Li}_{5/2}^+(\lambda) - \frac{V}{\lambda_T^3} \text{Li}_{3/2}^+(\lambda) k_B \ln \lambda \quad (5.65c)$$

(2)  $T < T_c$ , BEC 凝聚相:  $\lambda = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu} = 1$ ,  $\mu = 0$ ,  $U_g = S_g = 0$ , 利用式 5.57, 式 5.58

$$N_{ex} = \frac{V}{\lambda_T^3} \text{Li}_{3/2}^+(1) = N \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}, \quad N_g = N - N_{ex} \quad (5.66)$$

物理量变为

$$U = \frac{3}{2} \frac{k_B T V}{\lambda_T^3} \text{Li}_{5/2}^+(1) = 2.01 \frac{k_B T V}{\lambda_T^3} \quad (5.67a)$$

$$p = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \text{Li}_{5/2}^+(1) = \frac{N_{ex} k_B T}{V} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} = 0.51 \frac{N_{ex} k_B T}{V} \quad (5.67b)$$

$$S = \frac{5k_B V}{2\lambda_T^3} \text{Li}_{5/2}^+(1) = \frac{5N_{ex} k_B}{2} \frac{\text{Li}_{5/2}^+(1)}{\text{Li}_{3/2}^+(1)} = 1.28 N_{ex} k_B \quad (5.67c)$$

通过对 BEC 态和正常态压强的比较, 可以得知处于 BEC 相 Bose 气体压强和体积无关, 压缩系数为无穷大, 考虑比容  $v = V/N = 1/n$ , 由于  $n \propto T^{3/2}$ , 则相变曲线  $p \propto T^{5/2} \propto n^{5/3}$

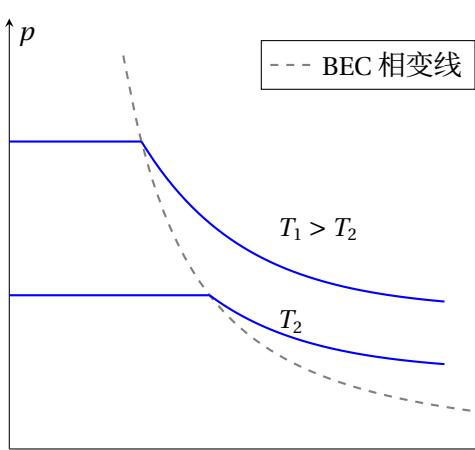


图 48: 低温 Bose 气体的  $p-v$  相图,  
虚线下为 BEC 态

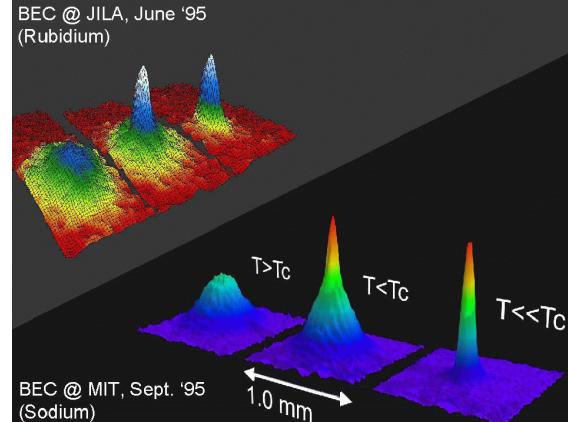


图 49: 利用激光致冷和磁陷阱蒸发方法使得铷、钠原子发生 Bose-Einstein 凝聚的速度分布三维图, 从左到右凝聚逐渐完全

下面讨论相变过程的潜热

$$L = T \Delta S = \frac{5k_B T}{2} \frac{\text{Li}_{5/2}^+(1)}{\text{Li}_{3/2}^+(1)} \quad (5.68)$$

得到 BEC 相变满足 Clapeyron 方程式 3.70

$$\frac{dp}{dT} = \frac{5p}{2T} = \frac{5k_B}{2\lambda_T^3(T)} \text{Li}_{5/2}^+(1) = \frac{L}{T \Delta v} \quad (5.69)$$

### 5.2.3 再谈光子/声子气体

根据光子气体的色散关系和能量关系

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad \omega = ck, \quad \epsilon(\mathbf{p}) = \hbar\omega = cp \quad (5.70)$$

根据自旋自由度  $\omega_s = 2$ , 得到其能态密度

$$\begin{aligned} g(\epsilon) &= 2 \int \delta(\epsilon - cp) \frac{d^3 p d^3 r}{h^3} \\ &= \frac{2V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty \delta(\epsilon - cp) p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{p^2}{c} \Big|_{p=\epsilon/c} = \frac{8\pi V \epsilon^2}{h^3 c^3} \end{aligned} \quad (5.71)$$

以及态密度

$$g(\omega) = g(\epsilon) \frac{d\epsilon}{d\omega} = \frac{8\pi V (\hbar\omega)^2}{c^3 h^3} \hbar d\omega = \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (5.72)$$

以及利用光子满足 Planck 分布式 4.177, 得到 Planck 定律 (单位能量间隔辐射能量密度)

$$u(\omega, T) = \frac{U(\omega)}{V} = \epsilon g(\omega) f(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (5.73)$$

在高频区和低频区, 可以得到 Wien 位移定律和 Rayleigh-Jeans 定律  $u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} =$

$$\text{Rayleigh-Jeans 定律: } \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\beta\hbar\omega} = \frac{k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3}, \quad \hbar\omega \ll k_B T \quad (5.74a)$$

$$\text{Wien 位移定律: } \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/k_B T}, \quad \hbar\omega \gg k_B T \quad (5.74b)$$

在腔体内种能量密度为

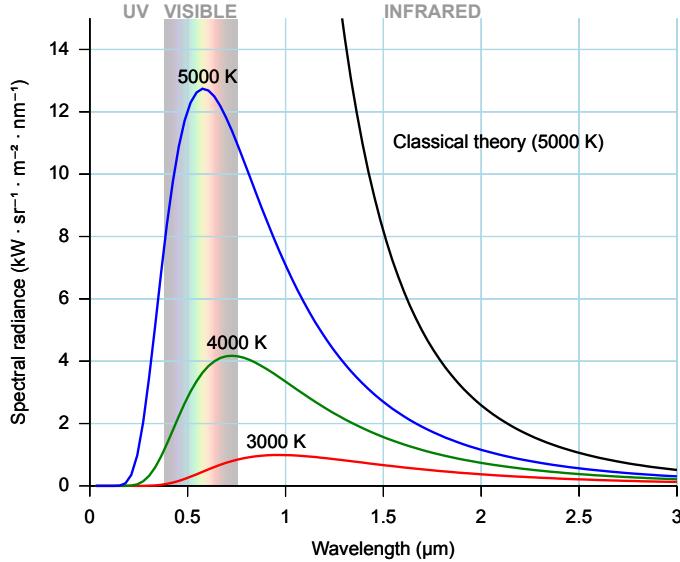


图 50: 黑体辐射单位能量间隔能量密度和波长关系

$$\begin{aligned} u(T) &= \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} (\beta\hbar)^{-4} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} (\beta\hbar)^{-4} \sum_l \frac{3!}{l^4} = \frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{15 c^3 \hbar^3} \end{aligned} \quad (5.75)$$

其中，利用了  $\sum_l \frac{3!}{l^4} = \frac{6\pi^4}{90}$ ，相应的能流密度回到了 Stefan-Boltzmann 定律式 2.50

$$J(\omega, T) = \frac{c}{4} u(\omega, T) \Rightarrow J(T) = \frac{c}{4} u(T) = \frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{60 c^3 \hbar^3} = \sigma T^4 \quad (5.76)$$

式 5.75 的讨论中，给出一个积分公式，这个式子在 Debye 模型中式 4.205 也会用到，这里给出证明

$$\begin{aligned} I_n &= \int_0^\infty \frac{x^n}{e^x - 1} dx = \int_0^\infty x^n \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \\ &= \int_0^\infty x^n e^{-x} \sum_{p=0}^\infty e^{-px} dx = \sum_{p=1}^\infty \int_0^\infty x^n e^{-px} dx \\ &= \sum_{p=1}^\infty \frac{1}{p^{n+1}} \int_0^\infty x^{n+1-p} e^{-x} dx = \zeta(n+1) \Gamma(n+1) = n! \zeta(n+1) \end{aligned} \quad (5.77)$$

可以得到 Debye 函数，从而进行固体的讨论，详见节 4.5.2。

$$D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) = \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \begin{cases} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} & T \ll \Theta_D \\ \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{x} dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 & T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (5.78)$$

光子气体的巨配分函数的对数  $\ln \Xi$

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= -\omega_s \int \frac{d^3 p d^3 r}{h^3} \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) = -\frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int dp p^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{pc}{k_B T}}\right) \\ &= -\frac{V}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3 \int dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) \\ &= \frac{V \pi^2}{45} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3 = \frac{\beta U(T, V)}{3} = \frac{u(T)}{3 k_B T} V \end{aligned} \quad (5.79)$$

其中无量纲动量定义为  $x = \frac{pc}{k_B T}$ ，采取分布积分  $\int_a^b u(x) v'(x) dx = [u(x)v(x)]_a^b - \int_a^b u'(x)v(x) dx$  得到

$$\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = \frac{x^3}{3} \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = -\frac{\pi^4}{45} \quad (5.80)$$

得到光子气体的巨势  $J$  两种方法

$$J = -k_B T \ln \Xi = -\frac{\pi^2}{45} \frac{k^4 T^4}{\hbar^3 c^3} V \quad (5.81a)$$

$$J = -pV = -V \frac{\omega_s}{h^3} \int d^3 p \left(\frac{p^2 c^2}{3\epsilon}\right) \frac{1}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} \quad (5.81b)$$

对于光子气体化学势  $\mu = 0$ ，则  $F = J$ ，根据  $dJ = -SdT - pdV = dF$  于是各个物理量

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_V = \frac{4\pi^2}{45} \frac{k^4 T^3}{\hbar^3 c^3} V, \quad (5.82a)$$

$$p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_T = \frac{\pi^2}{45} \frac{k^4 T^4}{\hbar^3 c^3}, \quad (5.82b)$$

$$U = J + TS = \frac{\pi^2}{15} \frac{k^4 T^4}{\hbar^3 c^3} V \quad (5.82c)$$

可以验证光子气体满足相对论性的状态方程式 5.26 即  $p = \frac{1}{3}u$

下面讨论相对论气体的配分函数，单粒子配分函数可以写出

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int d^3 k g(k) e^{-\beta \epsilon} = \int_0^{+\infty} \frac{V \cdot 4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} e^{-\beta(\hbar c k)} \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{\beta \hbar c} \right)^3 \int_0^\infty e^{-x} x^2 dx = \frac{V}{\pi^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 = \frac{V}{\Lambda^3} \end{aligned} \quad (5.83)$$

由此定义无质量粒子或者极端相对论气体的热力学波长  $\Lambda$

$$\Lambda = \frac{\hbar c \pi^{2/3}}{k_B T} = \frac{\hbar c}{2\pi^{1/3} k_B T} \quad (5.84)$$

得到  $N$  粒子配分函数的对数

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}, \quad \ln Z_N = N \ln V + 3N \ln T + \text{const.} \quad (5.85)$$

由此得到内能

$$U = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = 3Nk_B T \quad (5.86)$$

自由能

$$F = -k_B T \ln Z_N = -k_B T N \ln V - 3Nk_B T \ln T - k_B T \times \text{const.} \quad (5.87)$$

于是压强得到

$$p = -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_B T}{V} = nk_B T \quad (5.88)$$

焓表达式为

$$H = U + pV = 4Nk_B T \quad (5.89)$$

粒子数很多情况下，使用 Stirling 公式近似得到配分函数

$$\ln Z_N = N \ln V - 3N \ln \Lambda - N \ln N + N = N \ln \left( \frac{1}{n \Lambda^3} \right) + N \quad (5.90a)$$

表 5: 热力学特性函数与巨配分函数的关系

状态函数	非相对论表达	极端相对论表达
$Z_1$	$\frac{V}{\lambda_T^3}, \quad \lambda_T = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$	$\frac{V}{\Lambda^3}, \quad \Lambda = \frac{\hbar c \pi^{2/3}}{k_B T}$
$U$	$\frac{3}{2} N k_B T$	$3Nk_B T$
$H$	$\frac{5}{2} N k_B T$	$4Nk_B T$
$p$	$\frac{2}{3} u$	$\frac{1}{3} u$
$F$	$Nk_B T [\ln(n\lambda_T^3) - 1]$	$Nk_B T [\ln(n\Lambda^3) - 1]$
$S$	$Nk_B \left[ \frac{5}{2} - \ln(n\lambda_T^3) \right]$	$Nk_B \left[ \frac{5}{2} - \ln(n\Lambda^3) \right]$
$G$	$Nk_B T \ln(n\lambda_T^3)$	$Nk_B T \ln(n\Lambda^3)$
绝热过程	$pV^{\frac{2}{3}} = \text{const.}$	$pV^{\frac{4}{3}} = \text{const.}$

### 5.3 经典 Fermi 气体

Fermi 系统的波函数可以由式 4.21 给出，根据 Pauli 不相容原理，Fermi 子会逐个占据能级，直到全部 Fermi 子占据完成，等能面为球面。在动量倒易空间中，体系的基态是一个 Fermi，其表面是一个等能面，称为 Fermi 面，对应的能量是 Fermi 能。Fermi 面是占据态和非占据态的边界。对于一个低能激发态，有一个粒子从 Fermi 球里跳到球外，在 Fermi 球里留下一个空穴，称之为粒子—空穴激发。系统激发态能量表示为粒子型激发的能量和空穴型激发的能量之和。

Fermi 面相关物理量为：Fermi 温度、Fermi 能量、Fermi 动量、Fermi 波矢、Fermi 速度

$$k_B T_F = \varepsilon_F, \quad p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}, \quad k_F = p_F/\hbar, \quad v_F = p_F/m \quad (5.91)$$

#### 5.3.1 强简并 Fermi 气体

根据节 5.2 的讨论，强简并条件满足逸度

$$\lambda = e^{\beta\mu} \gg 1 \Leftrightarrow \mu \gg k_B T \quad (5.92)$$

由此得知强简并要求体系处于低质量，低温，高浓度条件。例如金属中电子、中子星、液体<sup>3</sup>He。当  $T = 0$  K，低能态被完全占据，分布函数变为阶梯函数

$$f(\varepsilon_s, T=0) = \begin{cases} 1 & , \varepsilon_s < \mu \\ 0 & , \varepsilon_s > \mu \end{cases} = \Theta(\mu - \varepsilon_s) \quad (5.93)$$

零温状态化学势和简并 Fermi 能量相等

$$\mu(T=0 \text{ K}) = \varepsilon_F \quad (5.94)$$

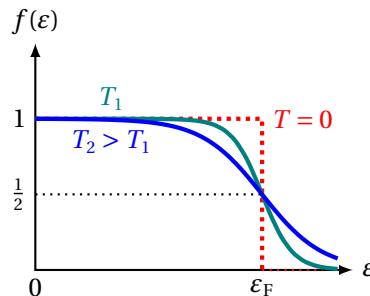


图 51: Fermi 系统的分布函数

$T \neq 0$  K 的时候， $\varepsilon < \mu$ ， $f(\varepsilon) < 1$ ，有一部分粒子被激发出去，Fermi 面下粒子数减少，空穴型激发数目： $f_h = 1 - f(\varepsilon)$ ； $\varepsilon > \mu$ ， $f(\varepsilon) > 0$ ，有一部分粒子被激发出去粒子型激发数目： $f(\varepsilon)$ 。

给出 Fermi 系统巨配分函数形式

$$\ln \Xi = \sum_l \omega_l \ln [1 + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}] = \omega_s \int \frac{V d^3 p}{h^3} \ln [1 + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}] \quad (5.95)$$

于是得到巨势

$$J = -pV = -k_B T \ln \Xi = -V k_B T \int \frac{V d^3 p}{h^3} \ln [1 + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}] \quad (5.96)$$

根据式 5.21c, 式 5.21b, 以及电子自旋简并度为 2, 得到粒子数密度、能量密度、压强 (简并压强)

$$n = \int \omega_s \frac{d^3 p}{h^3} f(\varepsilon, \mu) = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3 \quad (5.97a)$$

$$u = \int \omega_s \frac{d^3 p}{h^3} f(\varepsilon, \mu) \varepsilon = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{p_F} \varepsilon(p) p^2 dp \quad (5.97b)$$

$$p = \int \omega_s \frac{d^3 p}{h^3} f(\varepsilon, \mu) \left( \frac{p^2 c^2}{3\varepsilon} \right) = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2 c^2}{3\varepsilon(p)} p^2 dp \quad (5.97c)$$

其中, 式 5.97a 给出 Fermi 动量和粒子数密度关系,  $p_F \sim n^{1/3}$

$$p_F = \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} hn^{1/3} \sim n^{1/3} \quad (5.98)$$

狭义相对论给出能量

$$\varepsilon^2(p) = m^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (5.99)$$

下面分三种情况讨论: 非相对论性、极端相对论性、一般相对论性。

(1) 非相对论性 ( $p_F c \ll \varepsilon_F$ ) 下, 能量动量关系为

$$\varepsilon(p) \simeq mc^2 + \frac{p^2}{2m} \quad (5.100)$$

非相对论的能量密度、压强, 并应用式 5.98

$$u = nmc^2 + \frac{4\pi}{5h^3} \frac{p_F^5}{m} = \frac{3^{5/3}}{40\pi^{2/3}} \frac{h^2}{m} n^{5/3} \sim n^{5/3} \quad (5.101a)$$

$$p = \frac{8\pi}{15h^3} \frac{p_F^5}{m} = \frac{3^{2/3}}{20\pi^{2/3}} \frac{h^2}{m} n^{5/3} = \frac{2}{3} u \sim n^{5/3} \quad (5.101b)$$

(2) 极端相对论性下, 电子密度高, Fermi 能远大于电子静止能量, 即  $p_F c \gg \varepsilon_F$ , 能量动量关系为

$$\varepsilon(p) \simeq pc \quad (5.102)$$

极端相对论性的能量密度、压强, 并应用式 5.98

$$u = \frac{2\pi c}{h^3} p_F^4 = \frac{3^{4/3}}{8\pi^{1/3}} hc n^{4/3} \sim n^{4/3} \quad (5.103a)$$

$$p = \frac{1}{3} u = \frac{3^{1/3}}{8\pi^{1/3}} hc n^{4/3} \sim n^{4/3} \quad (5.103b)$$

(3) 一般相对论性下, 需要考虑能量密度的积分

$$u_e = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{p_F} \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} p^2 dp = \frac{8\pi}{h^3} m_e^4 c^5 \int_0^{\tilde{p}_F} \sqrt{1 + \tilde{p}_F^2} \tilde{p}_F^2 d\tilde{p}_F \quad (5.104)$$

其中, 利用了积分元变换无量纲的  $\tilde{p} = p/m_e c = \sinh \frac{\xi}{4}$ ,  $\xi_F = 4 \sinh^{-1} \frac{p_F}{m_e c}$ , 利用电子 Compton 波长  $\lambda_e = \frac{h}{m_e c}$ , 于是一般相对论能量密度积分为

$$\begin{aligned} u_e &= \frac{8\pi}{h^3} m_e^4 c^5 \int_0^{\xi_F} \sqrt{1 + \sinh^2(\xi/4)} \sinh^2(\xi/4) d\xi \sinh(\xi/4) = \frac{8\pi}{h^3} m_e^4 c^5 \int_0^{\xi_F} \frac{1}{16} \sinh^2(\xi/2) d\xi \\ &= \frac{8\pi}{h^3} m_e^4 c^5 \frac{1}{64} (e^\xi - e^{-\xi} - 2\xi) \Big|_0^{\xi_F} = \frac{8\pi}{h^3} m_e^4 c^5 \frac{1}{32} (\sinh \xi_F - \xi_F) = \frac{1}{2^5 \pi^2} \frac{m_e c^2}{\lambda_e^3} (\sinh \xi_F - \xi_F) \end{aligned} \quad (5.105)$$

一般相对论性的压强为

$$\begin{aligned} p_e &= \frac{8\pi}{h^3} m_e^4 c^5 \int_0^{p_F} \frac{p^2 c^2}{3\sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2}} p^2 \, dp = \frac{2\pi}{3h^3} m_e^4 c^5 \int_0^{\xi_F} \sinh^4(\xi/4) d\xi \\ &= \frac{\pi}{24h^3} m_e^4 c^5 (e^\xi - e^{-\xi} - 8e^{\xi/2} + 8e^{-\xi/2} + 6\xi) \Big|_0^{\xi_F} = \frac{1}{2^5 \cdot 3\pi^2} \frac{m_e c^2}{\lambda_c^3} [\sinh \xi_F - 8 \sinh(\xi_F/2) + 3\xi_F] \end{aligned} \quad (5.106)$$

以及一般相对论的电子数密度

$$n_e = \frac{1}{3\pi^2} \frac{1}{\lambda_c^3} \sinh^3(\xi_F/4) \quad (5.107)$$

当  $\xi_F \ll 1$ , 即非相对论性下, 电子数密度、能量密度、压强分别为

$$n_e \simeq \frac{1}{2^6 \cdot 3\pi^2} \frac{1}{\lambda_c^3} \xi_F^3 \quad (5.108a)$$

$$u_e \simeq \frac{1}{2^6 \cdot 3\pi^2} \frac{m_e c^2}{\lambda_c^3} \xi_F^3 \sim n \quad (5.108b)$$

$$p_e \simeq \frac{1}{2^{10} \cdot 15\pi^2} \frac{m_e c^2}{\lambda_c^3} \xi_F^5 \sim n^{5/3} \quad (5.108c)$$

当  $\xi_F \gg 1$ , 即极端相对论性下, 电子数密度、能量密度、压强分别为

$$n_e \simeq \frac{1}{2^3 \cdot 3\pi^2} \frac{1}{\lambda_e^3} e^{\frac{3\xi_F}{4}} \quad (5.109a)$$

$$u_e \simeq \frac{1}{2^6 \pi^2} \frac{m_e c^2}{\lambda_e^3} e^{\xi_F} \sim n^{4/3} \quad (5.109b)$$

$$p_e \simeq \frac{1}{2^6 \cdot 3\pi^2} \frac{m_e c^2}{\lambda_e^3} e^{\xi_F} \sim n^{4/3} \quad (5.109c)$$

### 5.3.2 金属中电子

可以根据以下电子数密度

$$n_e = N_A \frac{Z\rho}{A} \quad (5.110)$$

估计金属中的电子数密度, 其中  $Z$  为原子序数,  $\rho$  为金属的质量密度,  $A$  为原子量。例如,  $\rho_{\text{Cu}} = 8.9 \text{ g cm}^{-3}$ , 原子量  $A = 63$ , 则电子数密度为:  $n_e = 8.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , 根据式 5.98 得到 Fermi 动量  $p_F = 2.7 \text{ keV}$ 。由于  $p_F \ll m_e$ , 因此金属中的电子是非相对论性的。Fermi 能量为  $E_F = 7.1 \text{ eV} = 8.2 \times 10^4 \text{ K}$  远高于室温, 因此金属中的电子是强简并 (利用了电子伏特和温度关系  $1 \text{ eV} = 1.16 \times 10^4 \text{ K}$ )。

考虑强简并气体的分布, 则粒子数分布

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \Rightarrow N'(\varepsilon) = g(\varepsilon) \quad (5.111)$$

得到配分函数与粒子数分布的形式

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \int_0^\infty \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}] g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}] dN(\varepsilon) \\ &= N(\varepsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}] \Big|_0^\infty - \int_0^\infty N(\varepsilon) d\ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}] = \beta \int_0^\infty \frac{N(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = \beta \int_0^\infty N(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned} \quad (5.112)$$

我们可以通过计算下面积分，来预演一些物理量积分运算

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty I(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty I(\varepsilon) [f(\varepsilon) - \Theta(\varepsilon - \mu) + \Theta(\varepsilon - \mu)] d\varepsilon \\ &= \int_0^\mu I(\varepsilon) d\varepsilon + \int_\mu^\infty I(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^\mu I(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] d\varepsilon \end{aligned} \quad (5.113)$$

这三项对应着三部分贡献：Fermi 球贡献 + 粒子型激发贡献 + 空穴型激发贡献。继续化简积分

$$\begin{aligned} I &= I_0 + \int_\mu^\infty \frac{I(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} d\varepsilon - \int_0^\mu \frac{I(\varepsilon)}{e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T} + 1} d\varepsilon = I_0 + \int_0^\infty \frac{I(\mu + \varepsilon) - I(\mu - \varepsilon)}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} d\varepsilon + \int_\mu^\infty \frac{I(\mu - \varepsilon)}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} d\varepsilon (\sim e^{-\mu/k_B T} \sim 0) \\ &= I_0 + 2I'(\mu) \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} d\varepsilon + 2 \frac{I^{(3)}(\mu)}{3!} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} d\varepsilon + \dots = I_0 + 2I'(k_B T)^2 \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx + 2 \frac{I^{(3)}(k_B T)^4}{3!} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x + 1} dx + \dots \end{aligned} \quad (5.114)$$

其中，利用了 Sommerfeld 展开，有积分式

$$C_n = n! \left[ \left( 1 - \frac{1}{2^{n+1}} \right) \zeta(n+1) - \frac{1}{2^{n+1}} \zeta(n+1) \right] = n! \left( 1 - \frac{1}{2^n} \right) \zeta(n+1) \quad (5.115)$$

则积分算式最后变为 Sommerfeld 展开公式

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty I(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = I_0 + 2 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{I^{(2l+1)}(k_B T)^{2l+2}}{(2l+1)!} C_{2l+1} \\ &= I_0(\mu) + 2 \sum_{l=0}^{\infty} I^{(2l+1)}(\mu) (k_B T)^{2l+2} \left[ 1 - \frac{1}{2^{2l+1}} \right] \zeta(2l+2) \\ &= \int_0^\mu I(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} I'(\mu) + \frac{7\pi^4 (k_B T)^4}{360} I^{(3)}(\mu) + \dots \end{aligned} \quad (5.116)$$

粒子数的展开

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\mu g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \dots \\ &= \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) + \int_\mu^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \dots \\ &\simeq N + g(\varepsilon_F) (\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_F) \end{aligned} \quad (5.117)$$

化学势变化量

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \mu - \varepsilon_F \simeq -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)} \\ &= -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\ln g(\varepsilon_F)]' = -\frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} \end{aligned} \quad (5.118)$$

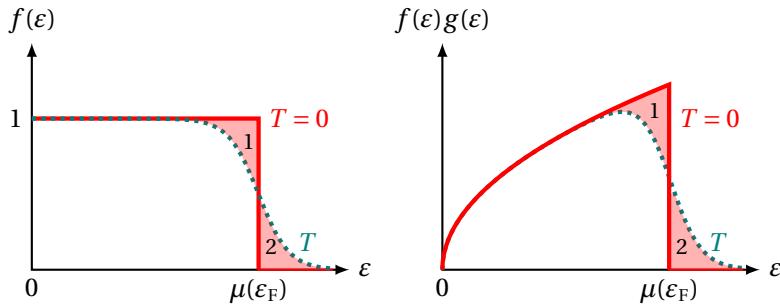


图 52: 分布函数、粒子数分布函数，其中态密度  $g(\varepsilon) \propto \varepsilon^{\frac{1}{2}}$

可以得到，热激发沿能量对称分布， $f(\mu + \Delta\epsilon) = 1 - f(\mu - \Delta\epsilon)$ ，面积 1,2 相等；而总粒子数的态密度不对称，为保持总粒子数不变，化学势必然随温度改变，受到态密度的导数影响，化学势  $\mu$  随温度变化趋势不同。

$$\Delta\mu \simeq -\frac{\pi^2}{6} \frac{g'(\epsilon_F)}{g(\epsilon_F)} (k_B T)^2 \quad (5.119)$$

下面计算内能  $U = U_0 + \Delta U$

$$\begin{aligned} U &\simeq \int_0^\mu g(\epsilon) \epsilon d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [g(\mu)\mu]' \simeq \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) \epsilon d\epsilon + [g(\epsilon_F)\epsilon_F] \Delta\mu + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [g(\epsilon_F)\epsilon_F]' \\ &= U_0 + g(\epsilon_F)\epsilon_F \left[ -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g'(\epsilon)}{g(\epsilon_F)} \right] + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [g'(\epsilon_F)\epsilon_F + g(\epsilon_F)] = U_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\epsilon_F) \end{aligned} \quad (5.120)$$

得到自由电子热容

$$C_e = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} g(\epsilon_F) k_B^2 T = \frac{\pi^2 N}{2 \epsilon_F} k_B^2 T = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \quad (5.121)$$

考虑强简并电子，能被热激发的电子能量大致范围： $\epsilon_F - k_B T < \epsilon \leq \epsilon_F$ ，即能被有效热激发电子的比例： $k_B T / \mu$ ，每个能被热激发的电子对比热的贡献： $3k_B/2$ ，因此，强简并电子气体对比热的贡献为：

$$C_V = \frac{3}{2} n_e k_B \frac{k_B T}{\mu} \quad (5.122)$$

考虑到金属中电子为非相对论性的粒子，则电子气体的压强为：

$$p_e = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty \left( \frac{p^2}{3m} \right) \frac{p^2 dp}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}} + 1} = \frac{16\sqrt{2}\pi}{3h^3} m^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}} + 1} = \frac{16\sqrt{2}\pi}{3h^3} m^{3/2} \mu^{5/2} \int_0^\infty \frac{\tilde{\epsilon}^{3/2} d\tilde{\epsilon}}{e^{\frac{\tilde{\epsilon}-1}{T}} + 1} \quad (5.123)$$

其中，无量纲化的电子能量和温度为， $\tilde{\epsilon} = \epsilon/\mu$ ， $\tilde{T} = k_B T/\mu$ ，积分表达式为：

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_0^\infty \frac{\tilde{\epsilon}^{3/2} d\tilde{\epsilon}}{e^{\frac{\tilde{\epsilon}-1}{T}} + 1} = \tilde{T} \left( \int_{-1/T}^0 + \int_0^\infty \right) \frac{(1 + \tilde{T}x)^{3/2} dx}{e^x + 1} \\ &= \tilde{T} \int_0^{1/\tilde{T}} \frac{(1 - \tilde{T}x)^{3/2} dx}{e^{-x} + 1} + \tilde{T} \int_0^\infty \frac{(1 + \tilde{T}x)^{3/2} dx}{e^x + 1} \\ &= \tilde{T} \int_0^{1/\tilde{T}} (1 - \tilde{T}x)^{3/2} \left( 1 - \frac{1}{e^x + 1} \right) dx + \tilde{T} \int_0^\infty \frac{(1 + \tilde{T}x)^{3/2} dx}{e^x + 1} \\ &= \tilde{T} \int_0^{1/\tilde{T}} (1 - \tilde{T}x)^{3/2} dx + \tilde{T} \int_0^\infty \frac{(1 + \tilde{T}x)^{3/2} - (1 - \tilde{T}x)^{3/2}}{e^x + 1} dx \\ &= \int_0^1 y^{3/2} dy + 3\tilde{T}^2 \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{2}{5} \left( 1 + \frac{5\pi^2}{8} \tilde{T}^2 \right) \end{aligned} \quad (5.124)$$

于是得到，强简并电子气体压强

$$p_e = \frac{32\sqrt{2}\pi}{15h^3} m_c^{3/2} \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \equiv C \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (5.125)$$

由巨势表达式，得到粒子数、熵、内能表达式（其中忽略  $\tilde{T}$  高阶项）

$$N_e = - \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T = \frac{5}{2} C \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] V \quad (5.126a)$$

$$S_e = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu,V} = V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu = \frac{5\pi^2}{4} C k \mu^{3/2} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right) V \quad (5.126b)$$

$$U = -p_e V + n_e \mu + TS_e = \frac{3}{2} C \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] V \quad (5.126c)$$

### 5.3.3 白矮星/中子星

白矮星是一类特殊的天体，“白”指的是它的表面温度比太阳高，“矮”是指它的光度比太阳小，可以估算天狼星 B 的半径和密度。天狼星 B 的光度为太阳光度的  $1/18$ ，即:  $L_{\text{WD}} = 0.026L_{\odot}$ ，温度为  $T = 2.5 \times 10^4 \text{ K} = 4.3T_{\odot}$ ，太阳温度为  $T_{\odot} = 5772 \text{ K}$ ，根据 Stefan-Boltzmann 定律式 2.73，白矮星的光度为

$$L_{\text{WD}} = 4\pi R_{\text{WD}}^2 \sigma T_{\text{WD}}^4 \quad (5.127)$$

天狼星 B 半径和太阳半径之比

$$\frac{R_{\text{WD}}}{R_{\odot}} = \left( \frac{L_{\text{WD}}}{L_{\odot}} \right)^{1/2} \left( \frac{T_{\odot}}{T_{\text{WD}}} \right)^2 \approx 0.0084 \quad (5.128)$$

于是根据太阳半径  $R_{\odot} = 7 \times 10^8 \text{ m}$ ，得到天狼星 B 半径约为  $R_{\text{WD}} = 6 \times 10^6 \text{ m}$ ，再根据 Kepler 定律，计算出天狼星 B 的质量为  $M_{\text{WD}} = 1.0M_{\odot}$ ，同时还可以估计密度为

$$\frac{\rho_{\text{WD}}}{\rho_{\odot}} = \left( \frac{M_{\text{WD}}}{M_{\odot}} \right) \left( \frac{R_{\odot}}{R_{\text{WD}}} \right)^3 \approx 1.7 \times 10^6 \quad (5.129)$$

白矮星和中子星可以统称为 Fermi 星体，因其内部压强来自于 Fermi 气体简并压强，然而这两种星体虽然质量相当，但中子星半径小 1800 倍，中子星比白矮星更加致密。白矮星内部是由于简并压和引力抗衡，考虑狭义相对论效应下，随着白矮星密度不断增加，电子的 Fermi 能不断增加变成极端相对论性粒子，此时为质量上限，即 Chandrasekhar 极限。

下面以氦白矮星（或者也适用于碳氧白矮星）为例，讨论 Chandrasekhar 极限。首先需要在零温近似下，得到白矮星物质的状态方程:  $p = p(\rho)$ （不是零温是  $p = p(\rho, T)$ ）。假设氦白矮星内部由氦离子与自由的电子组成，为了维持星体整体电中性，一个氦原子对应两个自由电子。白矮星的压强由电子提供，而质量则由氦核提供，可以将氦核的质量平均分配给电子，即引入电子的平均分子量：

$$\mu_e = \frac{n_B}{n_c} = 2 \quad (5.130)$$

其中， $n_B$  为重子氦核数密度， $n_c$  为电子数密度。物质的质量密度为

$$\rho = n_B m_B = n_e \mu_e m_B = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{p_F c}{\hbar c} \right)^3 \mu_e m_B \quad (5.131)$$

反解出电子的 Fermi 动量

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3} \hbar \mu_e^{-1/3} m_B^{-1/3} \rho^{1/3} \quad (5.132)$$

先估算一下电子开始变得相对论性时的临界密度  $\rho_c$ 。当电子开始变得相对论性时， $p_F \sim mec$ ，此时的电子数密度为：

$$n_e = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3 = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{m_e c}{\hbar} \right)^3 = \frac{1}{3\pi^2} \lambda_c^{-3} \approx 5.87 \times 10^{35} \text{ m}^{-3} \quad (5.133)$$

上式中  $\lambda_d = \pi/m_e c = 3.86 \times 10^{-13} \text{ m}$  为电子的 Compton 波长。相应的临界质量密度为：

$$\rho_c = n_e \mu_e m_B = \frac{1}{3\pi^2} \frac{\mu_e m_B}{\lambda_e^3} = 9.80 \times 10^8 \mu_e \text{kgm}^{-3} \quad (5.134)$$

其中  $m_B = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$  为核子质量。将  $p_F = mec$  代入式 5.140b，可以估算  $\rho = \rho_c$  时，白矮星内部的临界压强为：

$$p_e \approx \frac{0.77}{15\pi^2} \frac{m_e c^2}{\lambda_e^3} \approx 7.37 \times 10^{17} \text{ Pa} \quad (5.135)$$

(1)  $\rho \ll \rho_c$  时, 电子为非相对论性粒子, 致密物质的压强主要为电子简并压(忽略了原子核对系统压强的贡献):

$$p = \frac{1}{15\pi^2} \frac{p_F^5}{\hbar^3 m_c} = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5m_c} \frac{\hbar^2}{(\mu_e m_B)^{5/3}} \rho^{5/3} \equiv K \rho^{5/3} \quad (5.136)$$

在核区质量密度较低时, 核区的电子为非相对论性粒子, 电子简并压与质量密度为幂指数为 5/3 的常指数关系。

(2)  $\rho \gg \rho_c$  时, 电子为极端相对论性粒子, 致密物质的压强主要为电子简并压:

$$p = \frac{1}{12\pi^2} \frac{p_F^4 c}{\hbar^3} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \frac{\hbar c}{(\mu_e m_B)^{4/3}} \rho^{4/3} \equiv K \rho^{4/3} \quad (5.137)$$

小结如下, 在低密度 ( $\rho \ll \rho_c$ ) 和高密度 ( $\rho \gg \rho_c$ ) 两种极端条件下, 白矮星的状态方程可以近似为如下多方过程的形式:

$$p = K \rho^\gamma \quad (5.138)$$

其中,  $K$  为常数,  $\gamma$  为幂指数, 从  $\frac{5}{3}$  变化到  $\frac{4}{3}$ , 对白矮星最大质量有影响。  
任意密度下, 引入参数

$$\xi_F \equiv 4 \sinh^{-1} \left( \frac{p_F}{m_e c} \right) = 4 \ln \left\{ \frac{p_F}{m_e c} + \left[ 1 + \left( \frac{p_F}{m_e c} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (5.139)$$

根据式 5.105, 式 5.106, 得到白矮星内部质量密度、压强

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \frac{1}{\lambda_e^3} \mu_e m_B \sinh^3 \left( \frac{\xi_F}{4} \right) \quad (5.140a)$$

$$p = \frac{1}{2^5 \cdot 3\pi^2} \frac{m_e c^2}{\lambda_e^3} \left( \sinh \xi_F - 8 \sinh \frac{1}{2} \xi_F + 3 \xi_F \right) \quad (5.140b)$$

下面讨论白矮星的内部结构: 可以假设完全球对称, 星体内部压强和引力达到流体静力学平衡, 考察半径为  $(r - r + dr)$  的薄壳层, 该壳层的总质量  $dm(r)$  为:

$$dm(r) = \rho(r) 4\pi r^2 dr \quad (5.141)$$

壳层受到的总的压力差为:

$$dF_p = [p(r) - p(r + dr)] \cdot 4\pi r^2 \simeq - \frac{dp(r)}{dr} \cdot 4\pi r^2 dr \quad (5.142)$$

另外, 壳层受到半径为  $r$  的球体内总质量为  $m(r)$  的万有引力, 其大小为:

$$dF_{\text{grav}} = - \frac{G m(r) dm(r)}{r^2} \quad (5.143)$$

星体内部达到流体静力学平衡时,  $dF_p + dF_{\text{grav}} = 0$ , 因此得到流体静力学平衡方程为:

$$\frac{dp(r)}{dr} = - \frac{G m(r) \rho(r)}{r^2} \Rightarrow \frac{r^2}{\rho(r)} \frac{dp(r)}{dr} = - G m(r) = - G \int_0^r 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (5.144)$$

方程两边再对半径  $r$  求导, 得到完全微分方程形式的流体静力学平衡方程:

$$\frac{d}{dr} \left( \frac{r^2}{\rho(r)} \frac{dp(r)}{dr} \right) = - G \cdot 4\pi r^2 \rho(r) \quad (5.145)$$

该二次微分方程的边界条件为:

$$\rho(r=0) = \rho_0, \quad \frac{dp}{dr}(r=0) = 0 \quad (5.146)$$

即需要提供星体中心的质量密度  $\rho_0$ , 以及星体中心总质量为 0, 导致星体中心压强梯度也为 0.

假设在星体内部状态方程为统一的多方状态方程  $p = K\rho^\gamma$ , 将该多方状态方程代入流体静力学平衡方程, 求解星体的结构, 该问题就是著名的多方球理论。先将方程无量纲化。

$$\frac{\rho}{\rho_c} \equiv \theta^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (5.147)$$

半径用  $\alpha$  参数无量纲化, 即:  $\frac{r}{\alpha} \equiv \xi$ , 其中常数

$$\alpha \equiv \left[ \frac{K}{4\pi G} \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \right]^{1/2} \rho_c^{(\gamma-2)/2} \quad (5.148)$$

无量纲化的流体静力学平衡方程 (Lane-Emden 方程,  $n \equiv \frac{1}{\gamma-1}$ ) 为:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left[ \xi^2 \frac{d\theta}{d\xi} \right] = -\theta^n \quad (5.149)$$

方程的边界条件为:  $\xi = 0$  时,  $\theta(\xi = 0) = 1$ , 以及  $\frac{d\theta}{d\xi}(\xi = 0) = 0$ , 方程的数值求解需要从星体中心  $\xi = 0$  处开始不断向外积分 Lane-Emden 方程。对  $n < 5$ , 解  $\theta(\xi)$  随着半径  $\xi$  增加不断减小, 并且在某个有限值  $\xi = \xi^*$  时。 $\theta(\xi^*) = 0$ , 即密度为 0, 相应于到达星体的表面, 星体的半径为:

$$R = \alpha \xi_n^* \quad (5.150)$$

星体的总质量为:

$$M = \int_0^R 4\pi r^2 \rho(r) dr = 4\pi \rho_0 \alpha^3 \int_0^{\xi^*} \xi^2 \theta^n d\xi = 4\pi \rho_0^{\frac{3(\gamma-4)}{2}} \left( \frac{K\gamma}{4\pi G(\gamma-1)} \right)^{3/2} M_n^* \quad (5.151)$$

其中  $M_n^*$  为无量纲的数值积分:

$$M_n^* \equiv \int_0^{\xi^*} \xi^2 \theta^n d\xi = -\xi^2 \frac{d\theta}{d\xi} \Big|_{\xi=\xi_n^*} \quad (5.152)$$

根据式 5.149, 式 5.152, 消去  $\rho_0$ , 得到:

$$\left( \frac{GM}{M_n^*} \right)^{n-1} \left( \frac{R}{\xi_n^*} \right)^{3-n} = \frac{[(n+1)K]^n}{4\pi G} \quad (5.153)$$

考虑白矮星状态方程的多方指数, 低密度时候, 电子非相对论性的  $\gamma = 5/3$ , 对应  $n = 1.5$ , 在这种情况下, 白矮星的质量和半径与中心质量密度的标度关系:

$$M \propto \rho_0^{1/2}, \quad R \propto \rho_0^{-1/6} \quad (5.154)$$

随着中心密度的增加, 白矮星的质量不断增加, 但半径不断减小, 白矮星变得越来越致密。当中心质量密度远超过临界密度  $\rho_c$  时, 电子变得极端相对论, 白矮星状态方程的多方指数为  $\gamma = 4/3$ , 对应  $n = 3$ , 在这种情况下, 白矮星的质量和半径与中心质量密度的标度关系如下:

$$M \propto \rho_0^0 = \text{const.}, \quad R \propto \rho_0^{-1/3} \quad (5.155)$$

如果白矮星的质量达到极大值, 不再随着中心质量密度的增加而增加、因为白矮星的质量不变, 不难理解, 白矮星的半径随着密度的  $1/3$  不断下降, 白矮星越来越致密, 星体会变得不稳定, 继续塌缩。此时星体的最大质量为:

$$M_{\max} = M_3^* 4\pi \left(\frac{K}{\pi G}\right)^{3/2}, \quad K = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \frac{\hbar c}{(\mu_c m_B)^{4/3}} \quad (5.156)$$

于是得到 Chandrasekhar 质量为:

$$M_{\text{Ch}} = \frac{\sqrt{3\pi}}{2} M_3^* \frac{m_{\text{pl}}^3}{(\mu_e m_B)^2} = 5.83 \mu_e^{-2} M_\odot \quad (5.157)$$

其中  $m_{\text{pl}} = \sqrt{\hbar c/G} = 2.18 \times 10^{-8}$  kg 为 Planck 质量。对氦白矮星、碳氧白矮星,  $\mu_e = 2$ , Chandrasekhar 质量为  $M_{\text{Ch}} = 1.46 M_\odot$ ; 对铁白矮星  $\mu_e = 56/26 = 2.15$ , Chandrasekhar 质量为  $M_{\text{Ch}} = 1.26 M_\odot$ 。白矮星达到最大质量时, 内部的电子变得相对论性, 平均密度已经超过临界密度, 白矮星的半径不超过:

$$R_{\text{WD}} \leq \left(\frac{3M_{\text{Ch}}}{4\pi\rho_c}\right)^{1/3} = 2.3 \frac{m_{\text{pl}}}{\mu_c m_B} \frac{1}{\lambda_e} \simeq 1.2 \times 10^4 \mu_e^{-1} \text{ km} \quad (5.158)$$

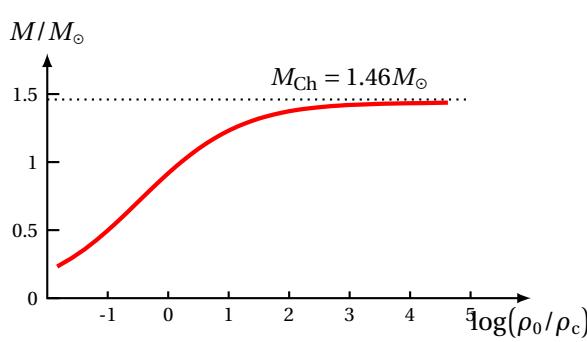


图 53: 碳氧白矮星的质量与星体中心密度的关系

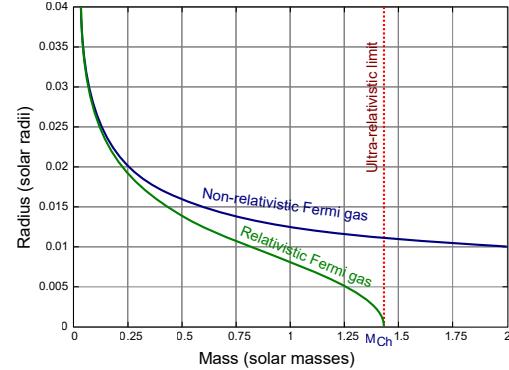


图 54: 碳氧白矮星的质量与星体半径的关系

对于中子星, Oppenheimer 取简单的模型是假设中子星由纯理想的自由中子星气体组成。中子星的内部压强由中子简并压提供, 其所有质量也由中子提供。类似地, 中子星的最大质量应该为:

$$M_{\text{NS}} \sim \frac{\sqrt{3\pi}}{2} M_3 \frac{m_{\text{pl}}^3}{m_n^2} \sim 5.83 M_\odot \quad (5.159)$$

中子星的半径满足:

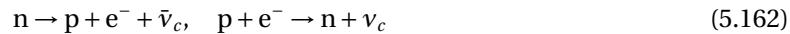
$$R_{\text{NS}} \leq 2.3 \frac{m_{\text{pl}}}{m_n} \frac{\hbar}{m_n c} \simeq 6.3 \text{ km} \quad (5.160)$$

中子星内部中子是相对论性的, 中子星核区的质能密度需要包括中子内能的贡献, 而并不是简单地为中子静能 ( $\rho \neq n_n m_n$ ), 即:

$$\rho = \frac{u_n}{c^2} = \frac{1}{2^5 \pi^2} \frac{m_n^4 c^3}{\hbar^3} (\sinh \xi_F - \xi_F) \quad (5.161)$$

其中  $\xi_F = 4 \sinh^{-1}(p_F/m_n c)$  为中子的无量纲费米动量参数。中子星已经非常致密, 接近撕缩成为黑洞, 牛顿力学不再适用, 需要广义相对论下流体静力学平衡方程来求解中子星结构。Oppenheimer 在 1939 年数值求解了中子星的结构, 得到中子星的最大质量约为  $0.7 M_\odot$ , 称之为 Oppenheimer 极限。

中子星不是纯中子组成的，因为质子的质量要小于中子的质量，自由中子通过  $\beta$  衰变到质子和电子。在中子星内部，由于核区密度比较高，只要大约百分之十几的中子变和逆  $\beta$  衰变为等量的质子和电子，将导致电子的 Fermi 能量  $E_F^e$  达到中子和质子的质量差，这时  $\beta$  衰变和逆  $\beta$  衰变达到平衡（ $\beta$  平衡），则有



系统达到  $\beta$  平衡，即化学反应平衡后，两边的化学势相等，即中子的化学势等于质子的化学势加电子的化学势：

$$\mu_n = \mu_p + \mu_e \quad (5.163)$$

上式只适用于系统的温度近似为零，费米子处于强简并的情况。在系统温度  $T \approx 0$  K 时，可以忽略中微子的影响，因为辐射的中微子的能量  $\varepsilon_\nu \sim T \sim 0$  K。对于高温质子、中子和正负电子对系统，中微子的影响不能忽略，我们得到了一个新的、解析的  $\beta$  平衡条件：

$$\mu_n = \mu_p + 2\mu_e \quad (5.164)$$

因此，中子星内部并不是由百分之百的中子组成，而是由大部分的中子、少量质子、与质子数相等的电子组成。在给定核区的重子数密度  $n_B$  后，可以根据重子数守恒 ( $n_B = n_n + n_p$ )，电荷守恒 ( $n_p = n_e$ ) 以及  $\beta$  平衡计算质子数密度与中子数密度的比值。内部组成成分尚有待研究，中子、质子、电子只是一种最简单的模型。

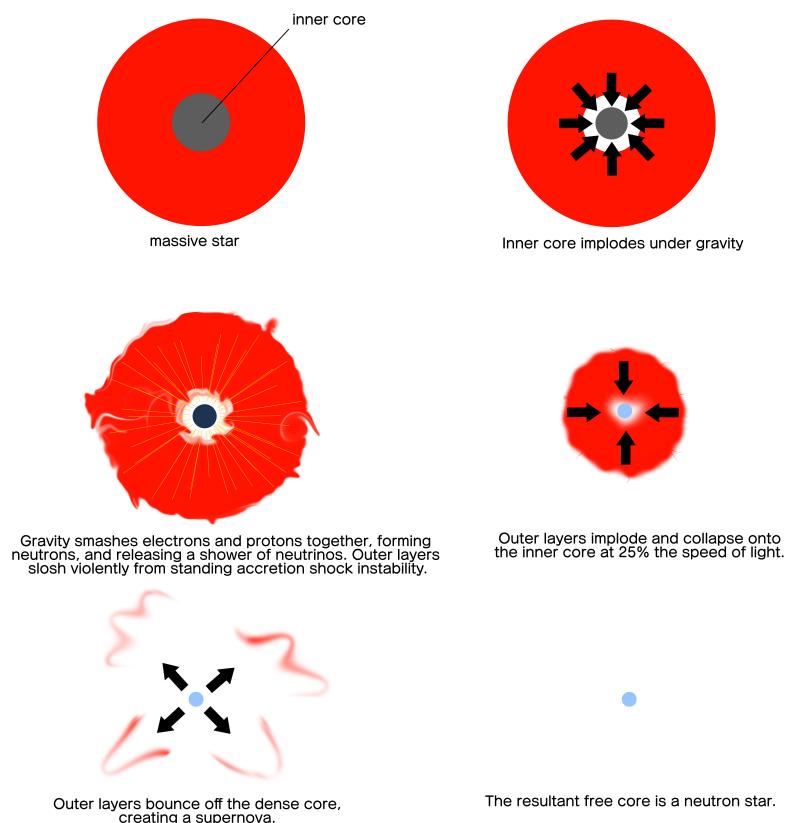


图 55: 中子星形成过程

## 第6章 系综理论

系综理论的思想是，在给定宏观条件下，系统存在大量可能的微观状态，虽然在任意时刻，系统只能处于某一个可能的微观状态，但是在实际测量过程中，总是经历了宏观短但微观长的时间  $\Delta t$ ，在  $\Delta t$  的时间内，系统遍历了所有可能的微观状态。得到的测量其实是在  $\Delta t$  时间之内某物理量的时间平均值，称之为系综平均（也就是热力学量）。在很多情况，我们无法准确预测系统微观状态，但是系综反映了宏观物理量的变化性质，和时间无关。

宏观态可由  $(E, N, V), (T, N, V), (T, \mu, V) \dots$  描述；微观态可以是量子力学中的系统态  $|\psi(t)\rangle$ ，也可以是经典力学中的系统相空间  $\Gamma$  中的一个点， $\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2 \dots = \{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i\}$ 。系综理论最重要几点的是：相空间的描述、微观粒子的分布、宏观物理量的统计平均（系综平均）。

### 6.1 经典系综理论

考虑  $N$  个粒子在  $d$  维空间里运动，一个微观态对应着  $\Gamma$  空间（相空间）里的一个点，称之为代表点，简记为  $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ ，为了描述系统态随时间的状态演化，考虑正则方程

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \nabla_{\mathbf{p}_i} H, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{q}_i} H \quad (6.1)$$

系统态随时间演化意味着代表点在  $\Gamma$  空间移动的曲线/轨道，对于物理量  $O = O(t) = O(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$  的平均值，可以写成 Poission 括号的形式

$$\begin{aligned} \dot{O} &= \frac{dO}{dt} = \sum_i \frac{\partial O}{\partial \mathbf{q}_i} \dot{\mathbf{q}}_i + \frac{\partial O}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \\ &= \sum_i \frac{\partial O}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial O}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} = \{O, H\} \end{aligned} \quad (6.2)$$

守恒量满足  $\dot{O} = 0$ ，例如：保守系里的能量  $H$ ，粒子数等。

假设系综里有  $\mathcal{N}$  个系统， $t$  时刻，第  $l$  个系统的态为  $\mathbf{q}^l, \mathbf{p}^l$ ，系综平均给出了物理量  $O$  的统计平均，其中  $\Delta n(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  为  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} + \Delta \mathbf{q}, \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}$  之间的系统数目

$$O = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{l=1}^{\mathcal{N}} O[\mathbf{q}^l(t), \mathbf{p}^l(t)] = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{p}} \Delta \mathbf{q} \Delta \mathbf{p} \frac{\Delta n(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\mathcal{N} \Delta \mathbf{q} \Delta \mathbf{p}} O(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) O(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (6.3)$$

于是得到相空间的几率密度： $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \Delta \mathbf{q} \Delta \mathbf{p} = \frac{1}{\mathcal{N}} \Delta n(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\{l | \mathbf{q} < \mathbf{q}^l(t) < \mathbf{q} + \Delta \mathbf{q}, \mathbf{p} < \mathbf{p}^l(t) < \mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}\}} 1 \quad (6.4)$$

而  $t$  时刻系统处于  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} + \Delta \mathbf{q}, \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}$  的几率为： $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \Delta \mathbf{q} \Delta \mathbf{p}$ ，满足正定性、归一性

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \geq 0, \quad \int \rho d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \frac{1}{\mathcal{N}} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \sum_{\{l | \mathbf{q} < \mathbf{q}^l(t) < \mathbf{q} + d\mathbf{q}, \mathbf{p} < \mathbf{p}^l(t) < \mathbf{p} + d\mathbf{p}\}} 1 = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}} = 1 \quad (6.5)$$

如果系综中的系统数  $\mathcal{N}$  足够大，即  $\Gamma$  空间中的系统足够密，系统的态密度函数足够光滑，可将系综看作是在相空间中的流体。定义相空间的速度和梯度算符  $\mathbf{v}_{\mathbf{q}}$  和  $\nabla_{\mathbf{q}}$  分别为：

$$\mathbf{v}_{\Gamma} \equiv (\dot{\mathbf{q}}_1, \dot{\mathbf{q}}_2, \dots, \dot{\mathbf{q}}_f, \dot{\mathbf{p}}_1, \dot{\mathbf{p}}_2, \dots, \dot{\mathbf{p}}_f) \quad (6.6a)$$

$$\nabla_{\Gamma} \equiv \left( \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_f}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_f} \right) \quad (6.6b)$$

在系统演化过程中, 它们都满足 Hamilton 正则方程式 6.1, 因此有:

$$\nabla_{\Gamma} \cdot \mathbf{v}_r \equiv \sum_{\alpha=1}^f \left( \frac{\partial \dot{q}_{\alpha}}{\partial q_{\alpha}} + \frac{\partial p_{\alpha}}{\partial p_{\alpha}} \right) = \sum_{\alpha=1}^f \left( \frac{\partial^2 H}{\partial q_{\alpha} \partial p_{\alpha}} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_{\alpha} \partial q_{\alpha}} \right) = 0 \quad (6.7)$$

改写为系统数守恒方程:

$$\iiint_{\Delta\Omega} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\Gamma} \cdot (\rho \mathbf{v}_{\Gamma}) \right] d\Omega = 0 \quad (6.8)$$

上式的物理含义是, 如果将系综看作是相空间中的流体, 则该流体是不可压缩流体。该方程类似流体力学中的质量守恒方程。在相空间中取任意一个固定不动的体积元  $\Delta\Omega$ , 则在该体积元中的系统数为  $\mathcal{N} = \iiint_{\Delta\Omega} \rho d\Omega$ , 该体积微元中系统数的改变数为  $\frac{d\mathcal{N}}{dt} = \iiint_{\Delta\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Omega$ , 则  $\frac{d\mathcal{N}}{dt} > or < 0$ , 说明  $\Delta\Omega$  体积中的系统数增加/减少。由于系统数是守恒的, 体积  $\Delta\Omega$  中系统数的增加数应该等于从体积元  $\Delta\Omega$  的总表面  $S$  流出的系统数, 即系统数守恒的积分表达式

$$\frac{d\mathcal{N}}{dt} = \iiint_{\Delta\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Omega = - \iint_{\Omega} \rho \mathbf{v}_{\Gamma} \cdot d\mathbf{S} = - \iiint_{\Delta\Omega} \nabla_{\Gamma} \cdot (\rho \mathbf{v}_{\Gamma}) d\Omega \Rightarrow \iiint_{\Delta\Omega} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\Gamma} \cdot (\rho \mathbf{v}_{\Gamma}) \right] d\Omega = 0 \quad (6.9)$$

将式 6.7 代入式 6.8, 得到 Liouville 定理

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\Gamma} \cdot (\rho \mathbf{v}_{\Gamma}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v}_{\Gamma} \cdot \nabla_{\Gamma} \rho = 0 \quad (6.10)$$

Liouville 定理表明, 在相空间跟随任一系统移动过程, 周围系统态密度  $\rho$  始终保持常数, 周围的系统既不聚集也不发散。在相空间中演化中系统受到正则方程限制, 代表点占据体积始终保持不变。

### 6.1.1 Liouville 定理

将正则方程代入 Liouville 定理, 可以得到如下 Liouville 定理用 Poisson 括号表示的形式:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^J \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} \right] = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0 \quad (6.11)$$

由此看出, 系统微观动力学方程具有时间反演对称性, 即如果  $p(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f, t)$  满足 Liouville 定理, 则  $\rho(q_1, q_2, \dots, q_f; -p_1, -p_2, \dots, -p_f, -t)$  也满足。

给出 Liouville 算子

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q^i} - \frac{\partial H}{\partial q^i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right] = \{\bullet, H\} \quad (6.12)$$

Liouville 定理写做

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\}, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \hat{\mathbf{L}}\rho = 0 \quad (6.13)$$

下面推导 Liouville 定理的另一个推论, 即物理量  $B$  是系统状态的函数,  $\langle B \rangle$  代表  $B$  的期望值

$$\frac{d\langle B \rangle}{dt} = \langle [B, H] \rangle \quad (6.14)$$

其中态函数:  $B = B(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$ 。根据系综平均的定义及 Liouville 定理, 有:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle B \rangle}{dt} &= \int d\Omega \frac{\partial \rho}{\partial t} B(\Omega) = \int d\Omega B(\Omega) \sum_{\alpha=1}^f \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} - \frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} \right) \\ &= - \sum_{\alpha=1}^f \int d\Omega \rho \left( \frac{\partial B}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} - \frac{\partial B}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} \right) = - \int d\Omega \rho [H, B] = \langle [B, H] \rangle \end{aligned} \quad (6.15)$$

其中分部积分是假设任何有意义的物理量在  $\Gamma$ -空间的无穷远处都趋近于零。对于平衡态,  $\frac{d\langle B \rangle}{dt} = 0$ , 要求平衡态密度  $\rho_{eq}$  满足:  $\frac{\partial \rho_{eq}}{\partial t} = 0$ , 代入 Liouville 定理, 满足  $[\rho_{eq}, H] = 0$ , 即  $\rho_{eq}$  与系统的 Hamilton 量  $H$  对易, 是系统的守恒量。如果满足  $\rho = \rho(H)$ , 可得:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ , 说明平衡态密度是 Hamilton 量的函数。

$$\text{微正则系综: } \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\Omega} \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) \quad (6.16a)$$

$$\text{正则系综: } \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \quad (6.16b)$$

$$\text{巨正则系综: } \rho(\mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta [H(\mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N)_N - \mu N]} \quad (6.16c)$$

## 6.2 量子系综理论

量子系综理论中, 经典理论系综密度  $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  写为系综密度算符  $\hat{\rho}$ , 量子态描述用 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (6.17)$$

假设  $|m\rangle, m = 1, 2, \dots$  为其波函数某线性 Hermite 算符正交归一完备的本征态, 满足  $\langle m | m' \rangle = \delta_{mm'}$ ;  $\sum_m |m\rangle \langle m| = 1$ , 选取它们作为基底, 将波函数展开

$$|\psi\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m | \psi \rangle = \sum_m a_m |m\rangle \quad (6.18)$$

其中系综密度算符定义为

$$\hat{\rho} \equiv \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^N |(i)\rangle \langle (i)| \quad (6.19)$$

满足 Hermite 共轭等于自身

$$\hat{\rho}^\dagger(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = \hat{\rho}(t) \quad (6.20)$$

系综密度算符矩阵元

$$\rho_{nm} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^N \langle n | (i) \rangle \langle (i) | m \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^N a_n^{(i)} a_m^{(i)*} \quad (6.21)$$

将上式带回系综密度算符定义6.19, 得到

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^N \sum_n \sum_m a_n^{(i)} a_m^{(i)*} |n\rangle \langle m| \quad (6.22)$$

密度矩阵的迹为 1, 因为

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_n \hat{\rho}_{nn} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^N \sum_n |a_n^{(i)}|^2 = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^N 1 = 1 \quad (6.23)$$

密度矩阵  $\hat{\rho}$  是系综中各个态的经典概率相加, 它反映了系综中系统的分布, 与经典系综中的密度  $\rho$  相对应, 也可以用来求任何物理量的系综平均值。如力学量  $\hat{A}$ , 用矩阵表示为:

$$\hat{A} = \sum_{mn} B_{mn} |m\rangle \langle n| \quad (6.24)$$

则  $A$  的系综平均值为:

$$\begin{aligned}\langle \hat{A} \rangle &\equiv \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^{\mathcal{N}} \langle (i) | \hat{A} | (i) \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^{\mathcal{N}} \sum_m \sum_n \langle (i) | m \rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle \langle n | (i) \rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^{\mathcal{N}} \sum_m \sum_n a_m^{(i)*} a_n^{(i)} \hat{A}_{mn} = \sum_m \sum_n \hat{\rho}_{nm} \hat{A}_{mn} = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}),\end{aligned}\quad (6.25)$$

即力学量  $\hat{A}$  的系综平均值就是它与密度矩阵相乘之后的迹, 与经典系综平均  $\langle \hat{A} \rangle = \int \rho A d\Omega$  对应。下面考察密度  $\hat{\rho}$  的动力学演化。根据 Schrödinger 方程, 可知:

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = i\hbar \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^{\mathcal{N}} \left\{ \frac{d}{dt} |(i)\rangle \langle (i)| + |(i)\rangle \frac{d}{dt} \langle (i)| \right\} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i^{\mathcal{N}} \{ \hat{H}|(i)\rangle \langle (i)| - |(i)\rangle \langle (i)| \hat{H} \} = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (6.26)$$

推出密度算符  $\hat{\rho}$  动力学演化方程 (量子 Liouville 定理) 为:

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (6.27)$$

系统处于平衡态时系综稳定, 即要求  $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$ , 等价于要求  $\hat{\rho}$  为守恒量, 也就是经典理论稳定系综。密度矩阵分为纯态/混合态密度矩阵, 纯态密度矩阵是指系综中所有的粒子都处于同一个态, 写为

$$\rho_p^2 = |\psi\rangle \langle \psi| \psi \langle \psi| = |\psi\rangle \langle \psi| = \rho_p \quad (6.28)$$

矩阵特征值是 1 个 1 和其余的 0, 例如

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \Rightarrow \hat{\rho}_p = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.29)$$

混合态密度矩阵则是指系综中的粒子处于多个态, 矩阵特征值介于 0 到 1, 写为

$$\rho_m = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_l |\psi_l\rangle \langle \psi_l|, \quad \rho_m^2 = \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{ll'} (\langle \psi_l | \psi_{l'} \rangle) |\psi_l\rangle \langle \psi_{l'}| \neq \rho_m \quad (6.30)$$

例如

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \quad |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) \Rightarrow \hat{\rho}_m = \frac{1}{4} \left[ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.31)$$

一般选系统的能量本征态作为基底, 一般情况下能量本征态是简并的, 引入量子数  $s$  退简并, 其中  $s$  是算符  $\hat{S}$  的本征值。要求算符  $\hat{S}$  与  $\hat{H}$  以及  $\hat{\rho}$  对易。因此有:

$$\hat{S}|ns\rangle = s|ns\rangle \quad (6.32)$$

由于  $\hat{\rho}$  与  $\hat{H}$  对易, 因此  $|ns\rangle$  也是  $\hat{\rho}$  的本征态, 因此  $\hat{\rho}$  的矩阵元是对角的, 即有:

$$\hat{\rho} = \sum_{n,s} \hat{\rho}_{ns} |ns\rangle \langle ns| \quad (6.33a)$$

$$\hat{\rho}_{ns} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i \langle ns | (i) \rangle \langle (i) | ns \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i |a_{ns}^{(i)}|^2 = \frac{\mathcal{N}_{ns}}{\mathcal{N}} \quad (6.33b)$$

其中  $\mathcal{N}_{ns} = \sum_i |a_{ns}^{(i)}|^2$  为系综中处于量子态  $|ns\rangle$  的系统数目。 $\hat{\rho}_{ns}$  的物理意义是系综中的系统处于能量本征态  $|ns\rangle$  的概率。由此可以得到几大系综的密度矩阵表达:

对微正则系综，其中  $\Omega$  为系综处于  $E \leq E_n \leq E + \Delta E$  范围量子态的总数。

$$\hat{\rho}_{ns} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega}, & E \leq E_n \leq E + \Delta E, \\ 0, & \text{其它,} \end{cases} \quad (6.34)$$

对量子正则系综相应的正则配分函数为，考虑到能级的简并性对  $s$  量子数求和，得到：

$$Z = \text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_{ns} e^{-\beta E_n} = \sum_n \Omega_n e^{-\beta E_n} \quad (6.35)$$

得到正则系综的密度矩阵为：

$$\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta \hat{H}} \sum_{ns} |ns\rangle \langle ns| = \sum_{ns} e^{-\beta E_n} |ns\rangle \langle ns| \quad (6.36)$$

巨正则系综巨配分函数为：

$$\Xi = \text{Tr}\left(e^{\beta(\mu \hat{N} - \hat{H})}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} (e^{\beta \mu})^N \sum_{ns} e^{-\beta E_n} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z \quad (6.37)$$

对应的密度算符为：

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} \quad (6.38)$$

总结写成下式，与式 6.16a, 式 6.16b, 式 6.16c 对应。

$$\text{微正则系综: } \hat{\rho} = \frac{1}{\Omega} \delta(E - \hat{H}) \quad (6.39a)$$

$$\text{正则系综: } \hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \quad (6.39b)$$

$$\text{巨正则系综: } \hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} \quad (6.39c)$$

系综	密度 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$	密度矩阵 $\hat{\rho}$
微正则系综	$\frac{1}{\Omega} \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))$	$\frac{1}{\Omega} \delta(E - \hat{H})$
正则系综	$\frac{1}{Z} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}$	$\frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$
巨正则系综	$\frac{1}{\Xi} e^{-\beta[H(\mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N)_N - \mu N]}$	$\frac{1}{\Xi} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})}$

表 6: 经典系综、量子系综下密度

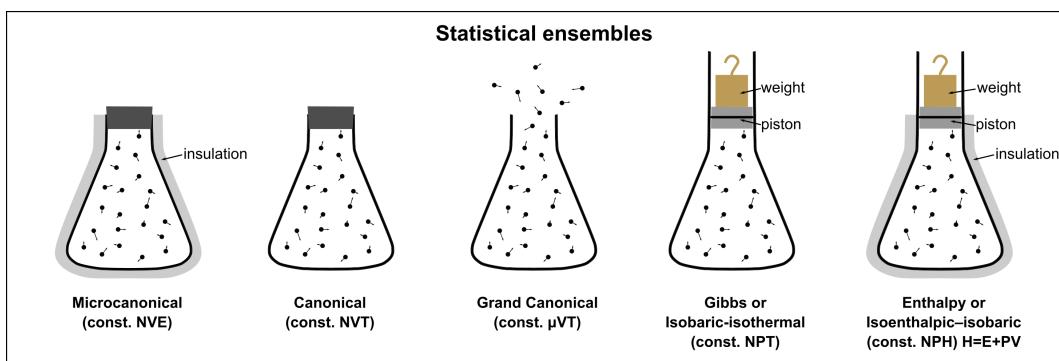


图 56: 几种统计系综

### 6.3 微正则系综

微正则系综又称为  $NVE$  系综，是孤立系统构成的系综。

微正则系综的特点是，所有系统具有相同的能量、粒子数和体积，温度可以变化。微正则系综满足等几率假设，即由孤立系统组成的系综里的系统处于不同微观态的几率相同。

#### 6.3.1 热力学特性函数：熵

微正则系综的态密度函数  $\rho_{mc}$  为：

$$\rho_{mc}(q_i, p_i) = \frac{1}{\sigma(E)} \delta(H(q_i, p_i) - E) \quad (6.40)$$

孤立系统的能量守恒，所有系统都位于相空间的能量曲面上

$$H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f) = E \quad (6.41)$$

其中  $\sigma(E)$  为能量曲面  $H(q_i, p_i) = E$  的总面积， $1/\sigma(E)$  因子确保了的  $\rho_{mc}$  归一化：

$$\int \rho_{mc} d\Omega = \frac{1}{\sigma(E)} \int \delta(H(q_i, p_i) - E) d\Omega = \frac{1}{\sigma(E)} \int d\sigma = 1 \quad (6.42)$$

处理  $\delta$  函数不方便，且在大多数情况  $E$  也不是严格单值，一般假设系统能量范围  $E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E$ ，其中  $\Delta E \ll E$ ，假设  $\rho_{mc}$  为常数

$$\rho_{mc} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega}, & E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{其它,} \end{cases} \quad (6.43)$$

其中  $\Omega$  为微正则系综在相空间中的总体积：

$$\Omega = \int_{E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E} d\Omega \quad (6.44)$$

下面证明，式 6.43 表示的  $\rho_{mc}$  为常数分布是系统的最概然分布。将等能量曲面划分成大量等面积的面元  $\sigma_i$ ，假设各个面元上包含了  $n_i$  个系统。对于一给定的分布  $\{n_i\}$ ，总的方法数  $W\{n_i\}$  为： $\frac{\mathcal{N}!}{\prod_i n_i!}$ ，进一步假设  $\omega_i$  为一个系统在  $\sigma_i$  中出现概率，则  $n_i$  个子系统在  $\Delta\sigma_i$  中出现概率为  $\omega_i^{n_i}$ 。最终得到分布  $\{n_i\}$  概率  $W_i\{n_i\}$  为（类似于 Boltzmann 分布微观状态数）

$$W_{tot}\{n_i\} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{\omega_i^n}{n_i!} \quad (6.45)$$

对其进行求极值（应用近似条件），考虑约束条件系统数守恒

$$d\ln W_{tot} = - \sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i) dn_i, \quad d\mathcal{N} = \sum_i dn_i = 0 \quad (6.46)$$

得到最概然分布满足

$$\ln n_i = \alpha + \ln \omega_i \Leftrightarrow n_i = \omega_i e^\alpha \propto \omega_i \propto \Delta\sigma_i \quad (6.47)$$

因此，能量曲面上所单位面积的微正则系综的系统数是常数，即  $\rho_{mc}$  为常数。

根据 Gibbs 熵的定义式 4.81， $S = \langle k_B \ln \Omega \rangle = \langle -k_B \ln \rho \rangle$ ，则微正则系统的熵

$$S(N, V, E) = \langle -k_B \ln \rho_{mc} \rangle = \int \rho_{mc} (-k_B \ln \rho_{mc}) d\Omega = k_B \ln \Omega(N, V, E) \quad (6.48)$$

由热力学特性函数-熵可以得到物理量的表达式，由于微分关系  $dS = \frac{p}{T} dV + \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (6.49a)$$

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N,E} \quad (6.49b)$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{V,E} \quad (6.49c)$$

### 6.3.2 理想气体

利用微正则系综理论推导三维的单原子分子理想气体的热力学参量。假设气体含存  $N$  个分子，其 Hamilton 量（不考虑势能）为：

$$H = \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (6.50)$$

考虑粒子的全同性，系统能量在  $E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E$  之间的系综在相空间的体积为：

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E} dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \quad (6.51)$$

先计算  $H \leq E$  能量球的体积  $\Sigma(E)$ ：

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H(q_i, p_i) \leq E} dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{H(q_i, p_i) \leq E} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \int \cdots \int_{\sum_i x_i^2 \leq 1} dx_1 \cdots dx_{3N} \end{aligned} \quad (6.52)$$

上式中的  $3N$  维积分，代表着半径为 1 的  $3N$  维球的体积，其值为：

$$V_{3N}(1) = \int \cdots \int_{\sum_i x_i^2 \leq 1} dx_1 \cdots dx_{3N} = C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (6.53)$$

可以简单计算证明此公式，由于量纲分析，半径为  $R$  的  $n$  维球体积为  $V_n = C_n R^n$ ，相应的  $n$  维球表面积为  $S_n = dV_n/dR = nC_n R^{n-1}$ ，其中  $C_n$  为积分常数， $n$  为维数。根据 Euler 积分公式，有

$$\begin{aligned} \pi^{n/2} &= \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sum_{i=1}^n x_i^2} dx_1 \cdots dx_n \\ &= \int_0^{\infty} e^{-R^2} dV_n = \int_0^{\infty} e^{-R^2} nC_n R^{n-1} dR \\ &= nC_n \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \left(\frac{n}{2}\right)! C_n \end{aligned} \quad (6.54)$$

能量球的体积

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (6.55)$$

得到系统能量在  $E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E$  之间的微观状态数为：

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta E = \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} \Sigma(E) \quad (6.56)$$

理想气体的熵为:

$$S = k_B \ln \Omega = N k_B \ln \left[ \frac{V}{h^3 N} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} N k_B + k_B \left[ \ln \left( \frac{3N}{2} \right) + \left( \frac{\Delta E}{E} \right) \right] \quad (6.57)$$

其中利用了 Stirling 公式。当  $N$  非常大时,  $\ln N \ll N$ , 在热力学极限下可以忽略掉最后一项, 气体分子数很多的理想气体的熵

$$S = N k_B \ln \left[ \frac{V}{h^3 N} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} N k_B + O(\ln N) \quad (6.58)$$

说明能壳的宽度  $\Delta E$  对熵的数值实际上并无太大影响, 但如果令  $\Delta E$  趋于零, 则将得到熵趋于负无穷的非物理结论。这说明具有确定能量的严格孤立系统在物理上并不存在。

由上式 6.58 可以反解得到内能的表达式为:

$$U(S, V, N) = E = \frac{3h^2 N^{5/3}}{4\pi m V^{2/3}} \exp \left( \frac{3S}{3Nk_B} - \frac{5}{3} \right) \quad (6.59)$$

利用内能的全微分  $dU = T dS - p dV + \mu dN$ , 得到温度为:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} = \frac{2}{3Nk_B} U, \quad U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (6.60)$$

压强为:

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,V} = \frac{2}{3V} U, \quad pV = Nk_B T \quad (6.61)$$

单粒子化学势为:

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{N,S} = \frac{5}{3} \frac{U}{N} - \frac{2}{3} \frac{U}{N} \frac{S}{Nk_B} = k_B T \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right] \quad (6.62)$$

### 6.3.3 谐振子系统

谐振子系统的 Hamilton 量为:

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right) \quad (6.63)$$

类以上小节讨论, 先计算  $H(q_i, p_i) \leq E$  在相空间中的体积  $\Sigma(E, V, N)$ :

$$\begin{aligned} \Sigma(E, V, N) &= \frac{1}{h^N} \int_{H(q_i, p_i) \leq E} dq_1 dq_2 \cdots dq_N dp_1 dp_2 \cdots dp_N \\ &= \frac{1}{h^N} \left( \frac{2E}{\omega} \right)^N \int_{\sum_{i=1}^{2N} x_i^2 \leq 1} d^{2N} x_i = \frac{1}{N!} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^N \end{aligned} \quad (6.64)$$

其中利用了  $2N$  维空间中单位球的体积为:  $C_{2N} = \pi^N / N!$ ,  $(q_i, p_i)$  无量纲化得到广义坐标

$$\begin{aligned} x_i &\equiv \frac{q_i}{\sqrt{2E/m\omega^2}}, \quad i = 1, 2, \dots, N \\ x_i &\equiv \frac{p_i}{\sqrt{2mE}}, \quad i = N+1, N+2, \dots, 2N. \end{aligned} \quad (6.65)$$

在上面的计算中, 我们已利用了因此, 系统能量在  $E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E$  之间的微观状态数为:

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta E = \frac{1}{(N-1)!} \frac{E^{N-1}}{(\hbar\omega)^N} \Delta E \quad (6.66)$$

谐振子系统的熵为

$$S = k_B \ln \Omega = N k_B \left[ 1 + \ln \left( \frac{E}{N\hbar\omega} \right) + \frac{1}{N} \ln \left( \frac{\Delta E}{E} \right) \right] \quad (6.67)$$

一般  $\ln(\Delta E/E)$  是一个有限值, 因此可以忽略掉最后一项。最终, 谐振子系统的熵:

$$S = k_B \ln \Omega = N k_B \left[ 1 + \ln \left( \frac{E}{N\hbar\omega} \right) \right] \quad (6.68)$$

根据全微分关系:  $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$ , 可得温度、能量、热容为  $Nk_B$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = N k_B \frac{1}{E}, \quad E = N k_B T \quad (6.69)$$

压强为 (由于谐振子在空间固定, 没有自由运动来产生压强, 且热力学量和体积无关):

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = 0, \quad p = 0 \quad (6.70)$$

系统的化学势:

$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,N} = k_B \ln \left( \frac{E}{N\hbar\omega} \right) \quad (6.71)$$

#### 6.3.4 顺磁系统

在磁场  $H$  中  $N$  个无相互作用的自旋  $\frac{1}{2}$  粒子, 其中  $g$  为 Landé-g 因子, 把真空磁导率  $\mu_0$  归一化

$$H = - \sum_i g \mu_B H \hat{s}_{iz} \quad (6.72)$$

根据讨论过的两能级系统配分函数式 4.225, 利用几率法计算得到

$$z = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} = e^{\beta g \mu_B H} + e^{-\beta g \mu_B H} \quad (6.73)$$

于是体系内能为

$$U = -N \left( \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right) = -N g \mu_B H \frac{e^{\beta g \mu_B H} - e^{-\beta g \mu_B H}}{e^{\beta g \mu_B H} + e^{-\beta g \mu_B H}} = -N g \mu_B H \tanh \beta g \mu_B H \quad (6.74)$$

在微正则体系下讨论, 系统态有  $2^N$  个可能

$$|s\rangle = \{ |\uparrow\uparrow\cdots\rangle, |\downarrow\uparrow\cdots\rangle, |\uparrow\downarrow\cdots\rangle, |\downarrow\downarrow\cdots\rangle, \dots \} \quad (6.75)$$

列出系统的本征方程

$$\hat{H}|\uparrow\downarrow\cdots\rangle = [-g\mu_B H + g\mu_B H + \cdots]|\uparrow\downarrow\cdots\rangle = -g\mu_B H(N_\uparrow - N_\downarrow)|\uparrow\downarrow\cdots\rangle \quad (6.76)$$

于是得到自旋向上的粒子数

$$E_S = -g\mu_B H(N_\uparrow - N_\downarrow) = (N - 2N_\downarrow)g\mu_B H \Rightarrow N_\uparrow = \frac{N}{2} - \frac{E_S}{2g\mu_B H} \quad (6.77)$$

相应地，微观状态数和熵

$$\Omega(E, N) = C_N^{N_1} = \frac{N!}{N_1! N_{\bar{1}}!} \quad (6.78a)$$

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B [\ln N! - \ln N_1! - \ln N_{\bar{1}}!] \\ &\approx k_B \left[ N \ln N - \left( \frac{N}{2} - \frac{E}{2g\mu_B H} \right) \ln \left( \frac{N}{2} - \frac{E}{2g\mu_B H} \right) - \left( \frac{N}{2} + \frac{E}{2g\mu_B H} \right) \left( \frac{N}{2} + \frac{E}{2g\mu_B H} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.78b)$$

根据冷度得到

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{k_B T} = \left( \frac{\partial S / k_B}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{2g\mu_B H} \ln \left( \frac{N}{2} - \frac{E}{2g\mu_B H} \right) - \frac{1}{2g\mu_B H} \ln \left( \frac{N}{2} + \frac{E}{2g\mu_B H} \right) \\ &= \frac{1}{2g\mu_B H} \ln \frac{N - E / (g\mu_B H)}{N + E / (g\mu_B H)} \Rightarrow \frac{N - E / (g\mu_B H)}{N + E / (g\mu_B H)} = e^{2\beta g\mu_B H} \end{aligned} \quad (6.79)$$

可以得到和式 6.74 相同的能量结果

$$E = Ng\mu_B H \frac{1 - e^{2\beta g\mu_B H}}{1 + e^{2\beta g\mu_B H}} = -Ng\mu_B H \tanh \beta g\mu_B H \quad (6.80)$$

化学势

$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,N} = -k_B \ln N + \frac{1}{2} \ln \frac{N - E / (g\mu_B H)}{N + E / (g\mu_B H)} - 1 \quad (6.81)$$

## 6.4 正则系综

正则系综又称为  $NVT$  系综，是由和恒温大热源有热接触的系统组成的系综。

正则系综的特点是，所有系统具有相同的温度、粒子数和体积，能量可以变化和交换。

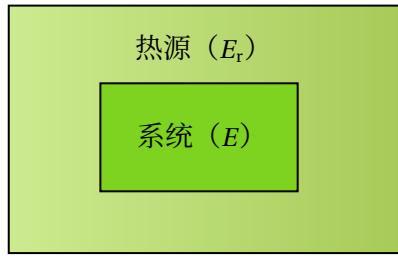


图 57: 正则系综中系统处于大热源中，与热源存在能量交换

为了利用微正则系综的结论，将系综和热源一起看作一个更大的孤立系统，这个系统的总能量为热源能量 ( $E_r$ ) 加上系统能量  $E$ ，并且为常数：

$$E_r + E = E_t = \text{const.} \quad (6.82)$$

### 6.4.1 热力学特性函数：自由能

系统与热源之间存在能量交换，当系统处于能量  $E_s$  的某个确定的微观态时，则热源处在能量为  $E_t - E_s$  的任何一个可能的微观态。根据等概率原理，系统处在  $s$  态的概率  $\rho_s$  与热源的能量为  $E_t - E_s$  的微观状态数  $\Omega_r(E_t - E_s)$  成正比，即：

$$\rho_{c,s} \propto \Omega_r(E_t - E_s) \quad (6.83)$$

由于  $\Omega_r(E_t - E_s)$  数值太大, 对共取对数, 并将  $\Omega_r$  展开为  $E_s$  的幂级数并近似, 利用  $S_r = k_B \ln \Omega_r$

$$\ln \Omega_r(E_t - E_s) \approx \ln \Omega_r(E_t) - \left( \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E_t} E_s = \ln \Omega_r(E_t) - \beta E_s, \quad \left( \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{N_r, V_r} = \frac{1}{k_B} \left( \frac{\partial S_r}{\partial E_r} \right)_{N_r, V_r} = \frac{1}{k_B T} = \beta \quad (6.84)$$

由上两式得到正则系综的态密度函数 (归一化系数  $Z$  为的正则配分函数)

$$\rho_{c,s} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}, \quad Z = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad (6.85)$$

求和是对给定了粒子数、体积和温度的系统的所有微观态的求和。对于能级  $E_l$ , 其简并度为  $\Omega_l$ , 即该能级对应  $\Omega_l$  个系统微观态, 因此系统处在能级  $E_l$  的概率为 (重新改写配分函数)

$$\rho_{c,l} = \frac{1}{Z} \Omega_l e^{-\beta E_l}, \quad Z = \sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l} \quad (6.86)$$

上面讨论的是系统能级分立的情况。对于经典物理系统、相空间连续, 将相空间剖分为一个个相空间体积为  $h^{Nd}$  的相格, 其中  $d$  为系统的自由度。每个相格对应一个物理态, 正则系综的态分布函数

$$\rho_c(q_i, p_i) = \frac{1}{N! h^{Nd}} \frac{e^{-\beta E(q_i, p_i)}}{Z}, \quad Z = \frac{1}{N! h^{Nd}} \int e^{-\beta E(q_i, p_i)} d\Omega \quad (6.87)$$

同样可以证明, 对于第  $i$  个相格, 由  $n_i$  系统, 同样根据等概率原理得到在第  $i$  个相格 (对应的系统能量为  $E_i$ ) 中找到系统的概率为:

$$p_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (6.88)$$

平衡态时, 系统内能为能量的平均值:

$$U = \langle E_i \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (6.89)$$

熵是系统 Gibbs 熵的系综平均值:

$$\begin{aligned} S &= \langle -k_B \ln \rho \rangle = \int \rho_c (-k_B \ln \rho_c) d\Omega \\ &= \int \rho_c [k_B \beta H(q_i, p_i) + k_B \ln Z] = k_B \beta \langle H \rangle + k_B \ln Z = k_B \beta U + k_B \ln Z \end{aligned} \quad (6.90)$$

也可以因此证明冷度

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = k_B U \frac{\partial \beta}{\partial U} + k_B \beta + \frac{\partial}{\partial U} (k_B \ln Z) = k_B \beta \quad (6.91)$$

得到正则系综理论中特性函数 Helmholtz 自由能:

$$F(N, V, T) = U - TS = -k_B T \ln Z(N, V, T) \quad (6.92)$$

根据自由能  $F$  的全微分:  $dF = -S dT - p dV + \mu dN$ , 得到热力学量:

$$p = -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (6.93a)$$

$$S = -\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (6.93b)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (6.93c)$$

### 6.4.2 理想气体

理想气体正则配分函数为:

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(q_i, p_i)} = \frac{1}{N!h^{3N}} V^N \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} dp_i, H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (6.94)$$

其中, 积分利用 Gauss 积分以及无量纲化  $p_i : x_i = \frac{p_i}{\sqrt{2m/\beta}}$ , De Brogile 波长, 得到正则配分函数

$$Z(N, V, T) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} = \frac{V^N}{N!\lambda_T^{3N}} \quad (6.95)$$

由此得到自由能:

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \left\{ 1 + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (6.96)$$

根据自由能  $F$  的全微分:  $dF = -S dT - p dV + \mu dN$ , 得到:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{Nk_B T}{V}, \quad pV = Nk_B T \quad (6.97a)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (6.97b)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (6.97c)$$

根据 Legendre 变换, 得到系统的内能

$$U = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (6.98)$$

用内能代替温度改写系统熵的表达式, 得到:

$$S(N, V, U) = Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (6.99)$$

以上结果与从微正则系综理论得到的结果几乎一致, 不同的地方在于在微正则系综中系统的能量  $E$  为常数, 这里系统能量存在涨落, 但系统能量平均值  $U = \langle E \rangle$  与微正则系综中系统能量值相等。

### 6.4.3 实际气体: 两体近似

实际气体考虑  $(i, j)$  两个分子间的势能为  $V_{ij}$ , 则系统的 Hamilton 量为:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V_{ij} (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (6.100)$$

假设  $V_{ij}$  只与分子间的距离  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  有关。系统的正则配分函数为:

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}p \exp \left( -\frac{1}{2mk_B T} \sum_{i=1}^N p_i^2 \right) \int d^{3N}r \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \sum_{i < j} V_{ij} \right) \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \int d^{3N}r \prod_{i < j} e^{-3V_{ij}} \end{aligned} \quad (6.101)$$

计算的关键是相互作用因子  $Q_N(V, T)$ , 如果  $V_{ij} = 0$ , 则  $Q_N = V^N$ , 回到理想气体结果

$$Q_N(V, T) \equiv \int d^{3N}r \prod_{i < j} e^{-\beta V_{ij}} \quad (6.102)$$

分子间相互作用的特点是长程吸引、短程排斥。其中  $r = r_0$  处有一个势能的最小值  $-V_0$ , 该极小值小于 0, 说明分子间在  $r = r_0$  处存在吸引。与实验拟合的较好的 Lennard-Jones 势为:

$$V(r) = V_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (6.103)$$

当两个分子间距  $r \rightarrow \infty$  时,  $V \rightarrow 0$ , 即气体密度比较低时, 分子间平均距远大于  $r_0$  时, 实际气体趋

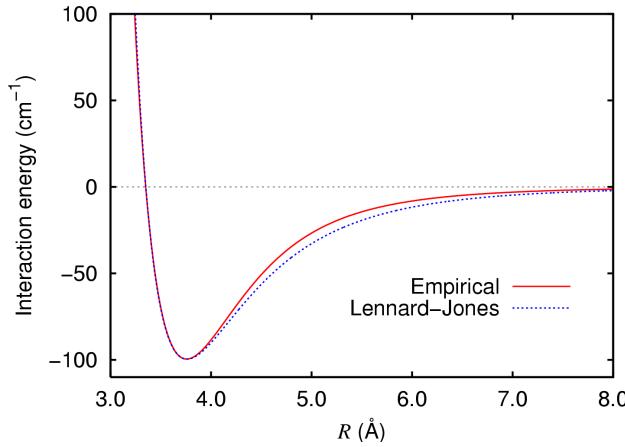


图 58: 氖原子实验和 Lennard-Jones 势能

于理想气体。另外, 当  $k_B T \gg V_0$  时, 即在高温时, 粒子间相互作用其本可以忽略, 实际气体也趋于理想气体。下面将配分函数  $Z$  近似到  $\beta V_0$  的一阶项, 一阶小量  $f_{ij}$ , 相互作用因子  $Q$  为:

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \int d^{3N}r \prod_{i < j} (1 + f_{ij}), \quad f_{ij} = e^{-\beta V_{ij}} - 1 \ll 1 \\ &= \int d^{3N}r \left( 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \dots \right) \\ &= V^N + V^{N-2} \sum_{i < j} \int d^3r_i d^3r_j (e^{-\beta V_{ij}} - 1) \\ &\simeq V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r (e^{-\beta V_{ij}} - 1) \end{aligned} \quad (6.104)$$

第一项为零级近似项, 与预期理想气体一致。第二项为  $V_{ij}$  带来的一级修正。引入  $i, j$  号分子的质心坐标:  $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j)/2$  与相对坐标  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ . 对于  $i < j$ , 有  $\binom{N}{2} = N(N-1)/2$  个分子对给出相同贡献  
引入只与温度相关的积分系数  $a(T)$ :

$$a(T) = \int d^3r (e^{-\beta V_{ij}} - 1) = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr (e^{-\beta V_i} - 1) \quad (6.105)$$

代入正则配分函数的表达式, 取近似:  $N(N-1)/2 \simeq N^2/2$ , 得到:

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \left[ V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} a(T) + \dots \right] = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda_T^{3N}} \left[ 1 + \frac{N^2}{2V} a(T) + \dots \right] \quad (6.106)$$

根据自由能  $F$  的全微分关系, 得到实际气体的状态方程:

$$p(N, V, T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N, T} = \frac{Nk_B T}{V} - k_B T \frac{\frac{aN^2}{2V^2}}{1 + \frac{aN^2}{2V}} \simeq \frac{Nk_B T}{V} \left(1 - \frac{a}{2} \frac{N}{V}\right) \quad (6.107)$$

考虑更加简化的 Sutherland 模型, 将分子当作具有相互吸引的刚球, 分子间相互作用势能为:

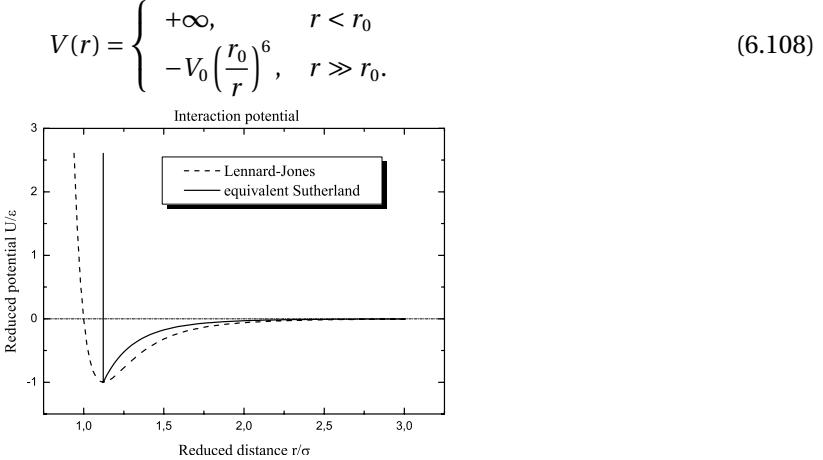


图 59: Sutherland 势能和 Lennard-Jones 势能

两个分子最短距离为  $r_0$ , 分子的半径为  $r_0/2$ 。将 Sutherland 势能代入  $a(T)$  表达式 6.105, 得到:

$$\begin{aligned} a(T) &= 4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr (-1) + 4\pi \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \left(e^{3V_0(r_0/r)^6} - 1\right) \\ &\simeq -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + 4\pi \beta V_0 \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \simeq -\frac{4\pi}{3} r_0^3 (1 - \beta V_0) \end{aligned} \quad (6.109)$$

得到实际气体的状态方程

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + \frac{2\pi r_0^3 N}{3V} \left(1 - \frac{V_0}{k_B T}\right)\right] \quad (6.110)$$

根据单位粒子体积比容  $v = V/N$ , 以及气体密度不太大的近似  $4\pi r_0^3/3 \ll v$ , 即原子的体积远小于其自身在容器中所占据的平均体积。定义  $a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 V_0$ ,  $b = \frac{2\pi}{3} r_0^3$ , 回到 Van der Waals 方程式 2.14

$$\begin{aligned} p + \frac{2\pi r_0^3 V_0}{3v^2} &= \frac{k_B T}{v} \left(1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right) \simeq \frac{k_B T}{v} \left(1 - \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right)^{-1} \\ &\Rightarrow \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T \end{aligned} \quad (6.111)$$

#### 6.4.4 谐振子系统

系统的正则配分函数:

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{1}{h^N} \int d^N q d^N p e^{-\beta H(q_i, p_i)}, \quad H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right) \\ &= \frac{1}{h^N} \prod_{i=1}^N \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dq_i e^{-\beta \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \right] \\ &= \frac{1}{h^N} \left[ \left( \frac{2\pi}{\beta m\omega^2} \right)^{1/2} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \right]^N = \left( \frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^N \end{aligned} \quad (6.112)$$

得到系统的自由能  $F$ :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(N, V, T) = -N k_B T \ln \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \quad (6.113)$$

根据自由能  $F$  的全微分:  $dF = -S dT - p dV + \mu dN$ , 得到:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = 0, \quad (6.114a)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B \left[ 1 + \ln \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \right], \quad (6.114b)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \ln \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \quad (6.114c)$$

经过 Legendre 变换, 得到系统的内能为:

$$U = F + TS = N k_B T \quad (6.115)$$

将系统的熵  $S(N, V, T)$  改写为  $S(N, V, U)$  的函数, 得到:

$$S(N, V, U) = N k_B \left[ 1 + \ln \left( \frac{U}{N \hbar \omega} \right) \right] \quad (6.116)$$

忽略掉系统的涨落, 该结果与我们用微正则系统理论得到的结果完全一致。

#### 6.4.5 正则系统涨落: 能量涨落

正则系综系统的能量分布存在一个峰态密度存在极大值, 因为能态密度  $D(E) \propto E^N$ , Boltzmann 因子指数下降

$$\rho_c = \frac{1}{Z} D(E) e^{-\beta E}, \quad Z(N, V, T) = \int dE D(E) e^{-\beta E} \quad (6.117)$$

为了求解取极大值时的能量值  $E^*$ 。对  $\rho_c(E)$  求导并令其等于 0:

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial E} = \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial D}{\partial E} - D \beta \right) e^{-\beta E} = 0 \Rightarrow \frac{1}{D} \left( \frac{\partial D}{\partial E} \right)_{E^*} = \left( \frac{\partial \ln D}{\partial E} \right)_{E^*} = \frac{1}{k_B T} \quad (6.118)$$

定义  $E$  的方差  $\Delta E^2$ :

$$\Delta E^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad (6.119)$$

根据内能的对冷度的微分

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \int_0^\infty dE D(E) E^2 e^{-\beta E} + \frac{1}{Z^2} \left( \int_0^\infty dE D(E) E e^{-\beta E} \right)^2 = -\left( \overline{E^2} - \bar{E}^2 \right) \quad (6.120)$$

由此得到能量方差

$$\Delta E^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B T^2 C_V \quad (6.121)$$

方差  $\Delta E$  与能量  $E$  的相对比值:

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{U} \sqrt{k_B T^2 C_V} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0, (N \rightarrow \infty) \quad (6.122)$$

其中利用了  $U, C_V \propto N$ 。结果表明, 在热力学极限下,  $N \rightarrow \infty$ , 正则分布逼近于微正则分布。因此, 利用正则系综理论和利用微正则系综理论得到系统在平衡态时的热力学性质是一致的。

下面可以将  $\ln \rho_c(E) \propto \ln [D(E)e^{-\beta E}]$  在  $E^* = U$  附近展开, 并近似到  $(E - E^*)$  的二阶项

$$\ln [D(E)e^{-\beta E}] \simeq \ln [De^{-\beta E}]|_{E^*} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln [De^{-\beta E}] \Big|_{E^*} (E - E^*)^2 + \dots = -\beta(U - TS) - \frac{1}{2k_B T^2 C_V} (E - U)^2 + \dots \quad (6.123)$$

其中利用了  $\ln [D(E)e^{-\beta E}]$  在  $E = E^*$  处的一阶导数为 0。以及, 在  $E = E^*$  处

$$\ln [De^{-\beta E}]|_{E^*} = \ln [De^{-\beta E}]|_{E_0} = -\beta F = -\beta(U - TS) \quad (6.124)$$

二阶项满足

$$\ln D|_{E^*} \simeq \ln(D\Delta E)|_{E^*} \simeq \ln \Omega|_{E^*} \simeq \frac{S}{k_B}|_{E^*}, \quad \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln (De^{-\beta E}) \Big|_{E^*} \simeq \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}|_{E^*} \quad (6.125)$$

其中有熵对能量的导数

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}|_{E^*} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V} \quad (6.126)$$

最终得到  $\rho_c(E)$  在平均值  $\langle E \rangle = U$  附近的形状近似为 Gauss 函数:

$$\rho_c(E) = \frac{1}{Z} D(E)e^{-\beta E} \simeq \frac{1}{Z} e^{-\beta(U-TS)} e^{-\frac{(E-U)^2}{2k_B T^2 C_V}} \quad (6.127)$$

#### 6.4.6 铁磁-顺磁相变

Heisenberg 认为晶格中的原子通过自旋-自旋相互作用产生铁磁性, 只针对相邻的原子求和, 记为  $\langle ij \rangle$ , 则铁磁体的相互作用 Hamilton 量为

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (6.128)$$

铁磁体内很多磁畴, 其中原子自旋平行, 发生了自发磁化。但是铁磁体不具有转动不变性, 因为铁磁体自发磁化方向随机。自发磁化一旦发生, 就选定了某个特殊的方向, 称之为对称性自发破缺。当系统温度高于临界温度 ( $T > T_c$ ) 时, 自发磁化消失, 发生铁磁体到顺磁体相变。

#### 一维 Ising 模型

单轴各向同性的铁磁性晶体可以先讨论最简单的一维 Ising 模型, 晶体中  $N$  个原子位于周期性格点上, 原子磁矩只能取两个方向: 平行或反平行晶轴方向, 用量子数  $\sigma_i$  表示:  $\sigma_i = \pm 1$ 。原子磁矩大小为 Bohr 磁矩  $\mu_B = e\hbar/2m$ , 与顺磁体不同, 铁磁体两个原子存在短程相互作用, 自旋平行/反平行时相互作用能为  $-J/+J$ , 这种相互作用又称为交换相互作用, 如果  $J > 0$ , 则原子自旋相互作用使得原子自旋倾向于同向排列。在没有外磁场时, 仅考虑近邻相互作用的铁磁体的 Hamilton 量为:

$$H(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad \sigma_i, \sigma_j = \pm 1 \quad (6.129)$$

如果在晶轴方向加磁感应强度为  $B$  的外磁场, 磁矩  $\mu_i$  在外场下的势能为  $-\mu_i \cdot \mathbf{B} = \mp \mu_B B \sigma_i$ , 因此系统的 Hamilton 量为:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu_B B \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (6.130)$$

其中  $\sigma = +1$ , 表明原子自旋与磁场同向。取周期性边界条件:  $s_{N+1} = s_1$ , 将 Hamilton 展开为对称形式

$$H = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{1}{2} \mu_B B \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \quad (6.131)$$

正则配分函数为:

$$Z(N, B, T) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left\{ \beta \sum_{i=1}^N \left[ J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu_B B (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right] \right\} \quad (6.132)$$

Ising 采取排列组合方法计算上式, Kramers 和 Wannier 采取矩阵法, 在一维自旋空间取两个基底:

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.133)$$

引入算符  $\hat{p}$ , 由于矩阵元为:

$$\langle \sigma_i | \hat{p} | \sigma_{i+1} \rangle = \exp \left\{ \beta \sum_{i=1}^N \left[ J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu_B B (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right] \right\} \quad (6.134)$$

得到算符  $\hat{p}$  的矩阵为:

$$\hat{p} = \sum_{i,j=1}^2 \hat{p}_{ij} |\sigma_i\rangle \langle \sigma_j| = \begin{pmatrix} \exp[\beta(J + \mu_B B)] & \exp(-\beta J) \\ \exp(-\beta J) & \exp[\beta(J - \mu_B B)] \end{pmatrix} \quad (6.135)$$

正则配分函数改写为:

$$Z(N, B, T) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \langle \sigma_1 | \hat{p} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | \hat{p} | \sigma_3 \rangle \dots \langle \sigma_N | \hat{p} | \sigma_1 \rangle = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \langle \sigma_1 | \hat{p}^N | \sigma_1 \rangle = \text{Tr}(\hat{p}^N) \quad (6.136)$$

其中利用了基底的完备性条件:  $\sum_{\sigma=\pm 1} |\sigma\rangle \langle \sigma| = I$  单位矩阵。如果将  $\hat{p}$  矩阵对角化, 它的迹就是其对角元之和, 即  $\hat{p}$  矩阵的两个本征值之和。因此, 先求  $\hat{p}$  矩阵的两个本征值。 $\hat{p}$  矩阵的本征方程为:

$$0 = \begin{vmatrix} \exp[\beta(J + \mu_B B)] - \lambda & \exp(-\beta J) \\ \exp(-\beta J) & \exp[\beta(J - \mu_B B)] - \lambda \end{vmatrix} \Rightarrow \lambda^2 - 2\lambda \exp(\beta J) \cosh(\beta \mu_B B) + 2 \sinh(2\beta J) = 0 \quad (6.137)$$

得到两个本征值  $\lambda_{1,2}$  分别为:

$$\lambda_{1,2} = \exp(\beta J) \cosh(\beta \mu_B B) \pm [\exp(-2\beta J) + \exp(2\beta J) \sinh^2(\beta \mu_B B)]^{1/2} \quad (6.138)$$

由此得到系统的正则配分函数为:

$$Z(N, B, T) = \text{Tr}(\hat{p}^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N \quad (6.139)$$

系统的自由能  $F$  为

$$F = -k_B T \ln Z(N, B, T) = -k_B T \ln (\lambda_1^N + \lambda_2^N) \quad (6.140)$$

根据  $F$  的全微分表达式, 可以得到系统的磁矩  $M$  为:

$$M = - \left( \frac{\partial F}{\partial B} \right)_{N,T} = N \mu_B \frac{\sinh(\beta \mu_B B)}{[e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta \mu_B B)]^{1/2}} \cdot \frac{\lambda_1^N - \lambda_2^N}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} \quad (6.141)$$

如果自旋之间没有相互作用, 即:  $J = 0$ , 则两个本征值为:

$$\lambda_{1,2} = \cosh(\beta\mu_B B) \pm [1 + \sinh^2(\beta\mu_B B)]^{1/2} = \begin{cases} 2 \cosh(\beta\mu_B B) \\ 0 \end{cases} \quad (6.142)$$

此时磁矩为:

$$M(J=0) = N\mu_B \tanh(\beta\mu_B B) \quad (6.143)$$

回到顺磁体的磁矩公式。

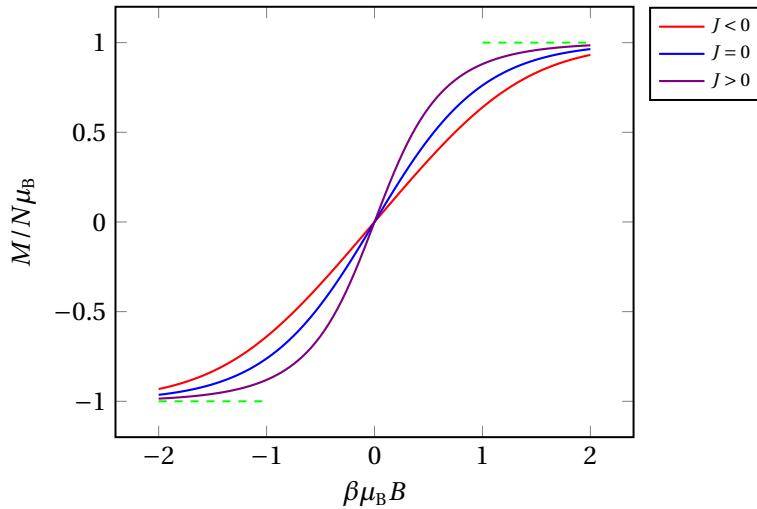


图 60: 一维 Ising 模型中磁矩  $M$  与外磁感应强度  $B$  关系

如果相互作用能量远大于热运动的能量, 即:  $\beta J \gg 1$ , 则两个本征值近似为:

$$\lambda_{1,2} \approx e^{\beta J} [\cosh(\beta\mu_B B) \pm \sinh(\beta\mu_B B)] = e^{\beta J \pm \beta\mu_B B} \quad (6.144)$$

铁磁体的磁矩为:

$$M(\beta J \gg 1) = N\mu_B \frac{e^{N\beta\mu_B B} - e^{-N\beta\mu_B B}}{e^{N\beta\mu_B B} + e^{-N\beta\mu_B B}} = N\mu_B \tanh(N\beta\mu_B B) \quad (6.145)$$

可以得出, 当  $B = 0$  时,  $M = 0$ , 即使自旋相互作用很强, 一维 Ising 模型也没有发生自发磁化。该结果与预期不一致, 自旋相互作用很强时, 应该倾向于使得原子自旋同向, 产生铁磁性。

为了解释一维 Ising 模型中没有发生铁磁相变, 需要计算向上与向下自旋平均数(长程序), 以及近邻的平行与反平行对数(短程序), 从微观角度研究自旋之间的关联。假设  $N$  个自旋中,  $N_+$  个自旋朝上 ( $\sigma = +1$ ),  $N_-$  个自旋朝下 ( $\sigma = -1$ )。假设最近邻的自旋对中两个自旋都是  $\sigma = +1$  的有  $N_{++}$  对, 两个都是  $\sigma = -1$  的有  $N_{--}$  对, 一个自旋朝上, 另一个自旋朝下的有  $N_{+-}$  对。考虑更一般的情形: 每个原子与近邻的  $\gamma$  个原子发生自旋相互作用。对所有  $\sigma = +1$  的原子, 用  $\gamma$  条线把与其发生自旋相互作用的原子连接起来, 则  $N_+$  个自旋朝上的原子共有  $\gamma N_+$  条线, 原子之间只有一条连线, 因此:

$$\gamma N_+ = 2N_{++} + N_{+-} \quad (6.146a)$$

$$\gamma N_- = 2N_{--} + N_{+-} \quad (6.146b)$$

$$N = N_+ + N_- \quad (6.146c)$$

共有三个约束条件。自旋一自旋相互作用平均值为:

$$\left\langle \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \right\rangle = N_{++} + N_{--} - N_{+-} \quad (6.147)$$

即自旋同向取正值、自旋反向取负值。为了研究自旋关联,利用约束关系,尽量用  $N_+, N_-$  和  $\left\langle \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j \right\rangle$  来表示自旋关联量:  $N_{++}, N_{--}, N_{+-}$ 。对 Ising 模型,  $\gamma = 2$ , 因此有:

$$\frac{N_{+-}}{N} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} \right\rangle \right) \quad (6.148a)$$

$$\frac{N_{++}}{N} = \frac{N_+}{N} - \frac{1}{2} \frac{N_{+-}}{N} \quad (6.148b)$$

$$\frac{N_{--}}{N} = \frac{N_-}{N} - \frac{1}{2} \frac{N_{+-}}{N} \quad (6.148c)$$

由于晶格平移不变性, 平均值  $\left\langle \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} \right\rangle$  与下标无关, 因此有:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} \right\rangle = N \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle \quad (6.149)$$

根据统计平均值的计算公式, 直接计算自旋相互作用项的平均值:

$$\left\langle \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} \right\rangle = \frac{\sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} (\sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}) \exp \{ \beta \sum_{i=1}^N [\sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu_B B (\sigma_i + \sigma_{i+1})] \}}{\sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \{ \beta \sum_{i=1}^N [\sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu_B B (\sigma_i + \sigma_{i+1})] \}} \quad (6.150)$$

该平均值可以直接从正则配分函数对  $\beta J$  求导得到, 这是因为在配分函数的指数函数中,  $\sigma_i \sigma_{i+1}$  前面的系数为  $\beta J_0$ , 得到

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} \right\rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial J} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial J} \ln (\lambda_1^N + \lambda_2^N) \\ &= N \left( 1 - \frac{2e^{-2\beta J}}{[e^{-2\beta J} + e^{2\beta J} \sinh^2(\beta \mu_B B)]^{1/2}} \cdot \frac{\lambda_1^{N-1} - \lambda_2^{N-1}}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} \right) \end{aligned} \quad (6.151)$$

将上式代入式 6.148a, 得到:

$$\frac{N_{+-}}{N} = \frac{e^{-3\beta J}}{[e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta \mu_B B)]^{1/2}} \cdot \frac{\lambda_1^{N-1} - \lambda_2^{N-1}}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} \quad (6.152)$$

如果  $J = 0$ , 即不存在自旋相互作用, 那么上式变为:

$$\frac{N_{+-}}{N} (J = 0) = \frac{1}{2} \cosh^{-1}(\beta \mu_B B) \quad (6.153)$$

对  $B = 0$ , 有  $N_+ = N_- = \frac{N}{2}$ , 由式 6.148b 得到  $N_{++} = N_{--} = \frac{N}{4}$ , 即有一半的对是反平行的, 四分之一为向上平行, 四分之一为向下平行。

如果考虑自旋相互作用很强的情况 ( $\beta J \gg 1$ ),

$$\frac{N_{+-}}{N} \simeq e^{-4\beta J} \frac{\sinh(N-1)(\beta \mu_B B)}{\sinh(\beta \mu_B B) \cosh(N\beta \mu_B B)} \quad (6.154)$$

反平行的对数随着相互作用的增加以指数形式减少, 即在自旋链中, 形成了很多“磁畴”, 即  $N_{++}$  和  $N_{--}$  的值都比较大。每一个磁畴中自旋都是同向的, 但自旋朝上和朝下的磁畴相抵消即  $N_{++} = N_{--}$ , 总磁化强度为 0, 于是一维 Ising 模型没有铁磁性。如果自旋相互作用很强, 相邻的自旋同向、局部磁化, 即短程有序, 但在更大尺度上, 局部磁化的原子产生的磁矩相互抵消, 即长程无序。

### 二维 Ising 模型——平均场近似

二维 Ising 模型存在铁磁性。可以考虑两种近似方法：平均场近似和 Bragg-Williams 近似。

$N$  个自旋系统在外磁场作用下，微观磁矩沿磁场方向排列，产生宏观磁矩。系统中的每一磁矩也与它近邻的磁矩发生相互作用。将任一个磁矩周围的其它  $\gamma$  个磁矩对它的总效果等效于一个局域磁场，称之为分子场或内磁场，这种近似方法是平均场近似。可以类比 Van de Waals 方程方程中的内压强也是通过平均场近似方法得到。设两磁矩自旋相互作用能为  $-J\sigma_i\sigma_j$ ，写出磁矩表示式

$$E = -J\sigma_i\sigma_j = -\frac{J}{\mu_B^2} \mu_i\mu_j \equiv -\mu_i B_j^{eq} \quad (6.155)$$

其中等效磁场  $B_j^{eq} = J\mu_j/\mu_B^2$  等效了  $\mu_j$  对  $\mu_i$  的作用。假设铁磁体在外场的作用下的磁化强度为  $m$ ，则平均到每个磁矩的贡献是  $\bar{\mu} = m/n$ ，假设每个磁矩与它近邻的  $\gamma$  个磁矩发生相互作用，则近邻的  $\gamma$  个磁矩产生等效磁感应强度  $\gamma J\bar{\mu}/\mu_B^2$ ，第  $i$  个磁矩在外场、内场的联合作用下能量

$$\varepsilon_i = -\sigma_i \mu_B B^{\text{eff}} = -\sigma_i \mu_B (B + B^{eq}) = -\sigma_i \mu_B \left( B + \frac{\gamma J}{n\mu_B^2} M \right) \quad (6.156)$$

写出等效 Hamilton 量

$$H^{\text{eff}} = H + \gamma J \bar{\sigma} / (g\mu_B), \quad \bar{\sigma} = M / (n\mu_B) \quad (6.157)$$

系统的磁化强度为：

$$M = n\bar{\mu} = n\mu_B \frac{e^{\beta\mu_B B^{\text{eff}}} - e^{-\beta\mu_B B^{\text{eff}}}}{e^{\beta\mu_B B^{\text{eff}}} + e^{-\beta\mu_B B^{\text{eff}}}} \quad (6.158)$$

当  $B=0$  时，系统的自发磁化强度  $M$  满足的方程为：

$$M = n\mu_B \tanh \left( \frac{\gamma J}{k_B T} \cdot \frac{M}{n\mu_B} \right) \quad (6.159)$$

引入临界温度，即 Curie 温度  $T_c$ （铁磁相变温度）

$$T_c \equiv \frac{\gamma J}{k_B} \quad (6.160)$$

将温度无量纲化，即  $\theta = T/T_c$ ，引入无量纲的磁矩  $\tilde{L} = M/n\mu_B$ ，则有磁矩方程

$$\tilde{L} = \tanh(\tilde{L}/\theta) \quad (6.161)$$

上式为超越方程，方程的解为

$$\tilde{L} = \begin{cases} 0, & T > T_c, \\ 0, \pm L_0, & T < T_c, \end{cases} \quad (6.162)$$

当  $T > T_c$  时， $M = 0$ ，系统处于顺磁状态。当  $T < T_c$  时，系统可以处于  $M = 0$  的态，但是不稳定，会向  $M = \pm L_0 n\mu_B$  的两个态中的一个转变，从而发生自发磁化。自发磁化发生后，系统可能向两个稳定态中任一个转变。相变发生后，系统只能处于两个可能稳定态中的一个，即发生了对称性自发破缺。根据等效 Hamilton 量写出自洽平均场

$$\bar{\sigma} = \tanh \{ \beta g\mu_B [H + \gamma J \bar{\sigma} / (g\mu_B)] \} = \tanh(\beta g\mu_B H + \beta \gamma J \bar{\sigma}) \quad (6.163)$$

当  $T > T_c \Rightarrow \bar{\sigma} = 0$  对应无自发磁化, 即顺磁相; 当  $T < T_c \Rightarrow \bar{\sigma} = \pm L_0$  对应有自发磁化, 即铁磁相。外磁场  $B = 0$ ,  $T \leq T_c$ ,  $M = N\mu_B\bar{\sigma} \propto |T - T_c|^\beta$ , 由此计算临界指数

$$\begin{aligned}\bar{\sigma} &= \frac{\gamma J}{k_B T} \bar{\sigma} - \left( \frac{\gamma J}{k_B T} \right)^3 \bar{\sigma}^3 + \dots = \frac{T_c}{T} \bar{\sigma} - \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 \bar{\sigma}^3 + \dots \\ \bar{\sigma}^2 &\simeq (T_c/T - 1) \Rightarrow \bar{\sigma} \propto |T_c/T - 1|^{1/2} \Rightarrow \beta = 1/2\end{aligned}\quad (6.164)$$

当  $T > T_c$ ,  $H \rightarrow 0$ ,  $M = \chi(T)H$ ,  $\chi(T) \propto |T - T_c|^{-\gamma}$ , 计算临界指数

$$\begin{aligned}\bar{\sigma} &\simeq \frac{g\mu_B H}{k_B T} + \frac{\gamma J \bar{\sigma}}{k_B T} = \frac{g\mu_B H}{k_B T} + \frac{T_c}{T} \bar{\sigma}, \quad \bar{\sigma} = \frac{g\mu_B H / (k_B T)}{1 - T_c/T} = \frac{g\mu_B / k_B}{T - T_c} H \\ M &= N\mu_B \bar{\sigma} = \frac{Ng\mu_B^2 / k_B}{T - T_c} H \Rightarrow \chi(T) = \frac{Ng\mu_B^2 / k_B}{T - T_c} \Rightarrow \gamma = 1\end{aligned}\quad (6.165)$$

根据内能

$$U = -N\gamma J \bar{\sigma}^2 / 2 = \begin{cases} -N\gamma J (T_c/T - 1)/2 & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases}\quad (6.166)$$

得到等磁热容

$$C_H = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{H=0} = \begin{cases} \frac{N\gamma J T_c}{2T^2} = \frac{Nk_B T_c^2}{2T^2} \simeq \frac{Nk_B}{2}, & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases}\quad (6.167)$$

于是临界指数  $\alpha = 0$ 。最后当  $T = T_c$ ,  $H \rightarrow 0$ ,  $M \propto H^{1/\delta}$

$$\begin{aligned}\bar{\sigma} &= \tanh(\beta_c g\mu_B H + \bar{\sigma}) = \beta_c g\mu_B H + \bar{\sigma} - (\beta_c g\mu_B H + \bar{\sigma})^3 / 3 + \dots \\ &\Rightarrow 0 \simeq \beta_c g\mu_B H - \bar{\sigma}^3 / 3 \Rightarrow \delta = 3\end{aligned}\quad (6.168)$$

## 二维 Ising 模型——Bragg-Williams 近似

自旋相互作用是短程的, 二维 Ising 模型可能存在短程、长程序, 引入短程序参量  $\sigma$ 、长程序参量  $L$

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2}(L+1) \quad (-1 \leq L \leq 1), \quad (6.169a)$$

$$\frac{N_{++}}{\frac{1}{2}\gamma N} = \frac{1}{2}(\sigma+1) \quad (-1 \leq \sigma \leq 1). \quad (6.169b)$$

式 6.169a 给出系统中所有  $N$  个格点上自旋朝上的概率, 决定了晶体整体磁矩  $M = \mu_B(N_+ - N_-) = \mu_B NL$ ; 式 6.169b 给出了近邻两个格点的自旋都朝上的对数占近邻自旋的总对数的比例, 反映了近邻自旋的关联度, 故称  $\sigma$  为短程序。系统能量改写为:

$$E(N, L, \sigma) = -\frac{1}{2} NI\gamma(2\sigma - 2L + 1) - N\mu_B BL \quad (6.170)$$

对于独立参量长程序、短程序, Bragg-Williams 近似假设得到它们关系

$$\frac{N_{++}}{\frac{1}{2}\gamma N} \simeq \left( \frac{N_+}{N} \right)^2 \Rightarrow \sigma = \frac{1}{2}(L+1)^2 - 1 \quad (6.171)$$

即短程序与长程序近似有关联, 则最终晶体的磁矩只与晶格自旋长程序有序度有关, 故这本质上是一种平均场近似。在此近似下, 系统的能在只与  $N, L$  有关了, 具体为:

$$E(N, L) = -\frac{1}{2} NI\gamma IL^2 - N\mu_B BL \quad (6.172)$$

给定  $L$  之后, 即给定  $N_+$  后, 系统处于同一能量态的简并度为 (利用  $N_{\pm} = N(1 \pm L)/2$ )

$$g(L) = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{[\frac{1}{2}N(1+L)]! [\frac{1}{2}N(1-L)]!} \quad (6.173)$$

得到系统的正则配分函数:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma_0\}} e^{-\theta E(\sigma_0)} \simeq \sum_{L=-1}^L g(L) e^{\beta(\frac{1}{2}>1L^2+\mu_0 BL)} \\ &= \sum_{L=-1}^L \frac{N!}{[\frac{1}{2}N(1+L)]! [\frac{1}{2}N(1-L)]!} e^{\beta(\frac{1}{2}\gamma IL^2+\mu_0 BL)} \\ Z(B, T) &\simeq Z(B, T; \bar{L}) = g(\bar{L}) e^{\beta(\frac{1}{2}\gamma I\bar{L}^2+\mu_0 B\bar{L})} \end{aligned} \quad (6.174)$$

其中最后一步用最概然的  $\bar{L}$  对应的  $Z(\bar{L})$  来替代上式中的  $Z$ , 其中  $\bar{L}$  是配分函数的参数。在  $N \rightarrow \infty$  的热力学极限下,  $Z(B, T; \bar{L})$  较大, 对其取自然对数

$$\begin{aligned} \ln Z(B, T; \bar{L}) &= \ln \left\{ C_N^{N_+} \exp \left[ \beta N \left( \frac{1}{2} \gamma I \bar{L}^2 + I \bar{L} \right) \right] \right\} \\ &= N \left[ \beta \left( \frac{1}{2} \gamma I \bar{L}^2 + \mu_B B \bar{L} \right) - \frac{1+L}{2} \ln \frac{1+L}{2} - \frac{1-L}{2} \ln \frac{1-L}{2} \right] \end{aligned} \quad (6.175)$$

$\partial \ln Z / \partial L|_L = 0$ , 得到  $\bar{L}$  满足的方程为:

$$\beta(\gamma I \bar{L} + \mu_B B) = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\bar{L}}{1-\bar{L}} \Rightarrow \bar{L} = \tanh(\beta \mu_B B + \beta \gamma I \bar{L}) \quad (6.176)$$

由此改写系统的正则配分函数对数为:

$$\ln Z = N \left[ \beta \left( \frac{1}{2} \gamma I \bar{L}^2 + \mu_B B \bar{L} \right) - \frac{1+\bar{L}}{2} \ln \frac{1+\bar{L}}{2} - \frac{1-\bar{L}}{2} \ln \frac{1-\bar{L}}{2} \right] = \frac{1}{2} N \gamma I \bar{L}^2 + \frac{1}{2} N k_B T \ln \frac{1-\bar{L}^2}{4} \quad (6.177)$$

考虑自发磁化, 其中  $B = 0$  的情形。在式 6.176 中取  $B = 0$ ,  $\bar{L}$  满足的方程为:

$$\bar{L} = \tanh(\bar{L}/\theta) \quad (6.178)$$

回到了式 6.161, 这说明 Bragg-Williams 近似等效于平均场近似。

根据式 6.177, 系统的自由能为

$$F(T) = -k_B T \ln Z = \begin{cases} -N k_B T \ln 2, & T > T_c, \\ \frac{1}{2} N \gamma I \bar{L}_0^2 + \frac{1}{2} N k_B T \ln \frac{1-\bar{L}_0^2}{4}, & T < T_c \end{cases} \quad (6.179)$$

系统的内能为:

$$U(T) = F + TS = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ -\frac{1}{2} N \gamma I \bar{L}_0^2, & T < T_c \end{cases} \quad (6.180)$$

由此得到系统热容

$$C(T) = \frac{dU}{dT} = \begin{cases} 0, & T > T_c, \\ -\frac{1}{2} N \gamma I \frac{d\bar{L}_0^2}{dT}, & T < T_c. \end{cases} \quad (6.181)$$

当  $T < T_c$  时, 系统所有的热力学量都依赖于  $\bar{L}_0$ , 由式 6.178 可分析  $\bar{L}_0$  作为温度的函数关系  $\bar{L}_0(T)$ 。在  $T \rightarrow 0$  的时候

$$\bar{L}_0 \simeq 1 - 2e^{-2/\theta} = 1 - 2e^{-2T_c/T} \quad (6.182)$$

在临界温度  $T_c$  附近有:

$$L_0 \simeq \sqrt{3} \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)^{1/2} = \sqrt{3} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)^{1/2} \quad (6.183)$$

从式 6.181 可以看出, 当温度  $T \rightarrow T_c^-$  时, 热容量  $C = \frac{3}{2}Nk_B$ ; 而  $T > T_c$  时, 磁矩的热容量  $C = 0$ 。在相变点  $T = T_c$  处,  $L_0 = 0$ , 铁磁体的内能连续, 但热容量不连续。因此, 铁磁-顺磁相变为二级相变。

## 6.5 巨正则系综

巨正则系综又称为  $\mu VT$  系综, 是由和恒温大热源、恒化学势粒子源有接触的系统组成的系综。巨正则系综的特点是, 所有系统具有相同的温度、体积和化学势, 粒子数可以变化。

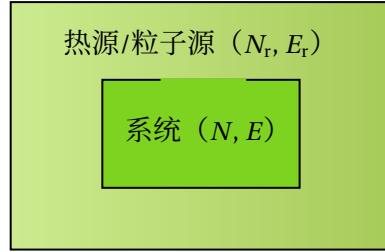


图 61: 巨正则系综处于大热源、粒子源中, 存在能量交换、粒子数交换

将系综和热源、粒子源一起看作一个更大的孤立系统, 这个系统的总能量为热源能量 ( $E_r$ ) 加上系综能量  $E$ , 总粒子数为粒子源 ( $N_r$ ) 加上系统粒子  $N$ , 并且为常数

$$E_r + E = E_t = \text{const.}, \quad N_r + N = N_t = \text{const.} \quad (6.184)$$

### 6.5.1 热力学特性函数: 巨热力学势

满足大热源、粒子源的条件:  $\frac{E}{E_t} = \left(1 - \frac{E_t}{E_r}\right) \ll 1$ ,  $\frac{N}{N_t} = \left(1 - \frac{N_r}{N_t}\right) \ll 1$ 。根据等概率原理, 系统处在  $s$  态的概率  $\rho_s$  与热源的能量为  $E_t - E_s$  的微观状态数  $\Omega_r(E_t - E_s)$  成正比, 即:

$$\rho_{gc,s} \propto \Omega_r(E_t - E_s, N_t - N_s) \quad (6.185)$$

同样进行对数并一阶项展开, 得到

$$\ln \Omega_r(E_t - E_s, N_t - N_s) \simeq \ln \Omega_r(E_t, N_t) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r}\right)_{E_t, N_t} E_s - \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r}\right)_{E_t, N_t} N_s = \ln \Omega_r(E_t, N_t) - \beta E_s + \alpha N_s \quad (6.186)$$

其中有  $\alpha, \beta$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r}\right)_{N_r, V_r} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S_r}{\partial E_r}\right)_{N_r, V_r} = \frac{1}{k_B T} = \beta \quad (6.187a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r}\right)_{N_r, V_r} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S_r}{\partial N_r}\right)_{N_r, V_r} = -\frac{\mu}{k_B T} = -\alpha \quad (6.187b)$$

得到巨正则系综的态密度函数 (归一化系数  $\Xi$  为巨配分函数)

$$\rho_{gc,s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_s + \alpha N_s} \quad (6.188)$$

其中巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\beta E_s + \alpha N} \quad (6.189)$$

对于经典物理系统, 相空间是连续的, 对于粒子数为  $N$  的系统、将相空间剖分为一个个相空间体积为  $h^{Nd}$  的相格, 其中  $d$  为系统的自由度。每个相格对应一个物理态, 巨正则系综的态分布函数则为:

$$\rho_{gc}(q_i, p_i) d^{Nd} q d^{Nd} p = \frac{1}{N! h^{Nd}} \frac{e^{-\beta E(q_i, p_i) + \alpha N}}{\Xi} d\Omega \quad (6.190)$$

其中巨正则系综的配分函数为:

$$\Xi = \sum_N \frac{e^{\alpha N}}{N! h^{Nd}} \int e^{-\beta E(q_i, p_i)} d^{Nd} q d^{Nd} p \quad (6.191)$$

每个相格  $\Delta\Omega_{i,N}$  大小相等, 可以假定  $\omega_{i,N}$  都是相等的, 得到了在第  $i$  个相格 (对应系统能量为  $E_i$ ) 中找到系统的概率为:

$$p_{gc,i,N} = \frac{n_{i,N}^*}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta E_i + \alpha N}}{\sum_{i,N} e^{-\beta E_i + \alpha N}} \quad (6.192)$$

熵是系统 Gibbs 熵的系综平均值, 其中  $\langle H \rangle = U$ ,  $\langle N \rangle = \bar{N}$

$$\begin{aligned} S(V, \beta, \alpha) &= \langle -k_B \ln \rho_{gs} \rangle = \sum_{N=1}^{\infty} \int \rho_g [k_B \ln \Xi + k_B \beta H(q_i, p_i) - k_B \alpha N] d\Omega_N \\ &= k_B \ln \Xi(V, \beta, \alpha) + k_B \beta \langle H \rangle - k_B \alpha \langle N \rangle = k_B \ln \Xi + \frac{U - \mu \bar{N}}{T} \end{aligned} \quad (6.193)$$

得到巨正则系综的巨热力学势 (巨势) 为

$$J(V, T, \mu) = U - TS - \mu \bar{N} = -k_B T \ln \Xi(V, T, \mu) \quad (6.194)$$

根据巨势  $J$  的全微分:  $dJ(V, T, \mu) = -S dT - p dV - \bar{N} d\mu$ , 得到热力学量

$$p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad (6.195a)$$

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad (6.195b)$$

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,T} \quad (6.195c)$$

对于由全同粒子组成的巨热力学系统, 系统的巨配分函数为:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \iint d^{3N} q d^{3N} p \exp[-\beta H(q_\alpha, p_\alpha) + \alpha N] \quad (6.196)$$

可以看出巨配分函数与正则配分函数  $Z(T, V, N)$  之间的关系为, 即巨配分函数为不同粒子数  $N$  的正则配分函数带权重求和

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} [\exp(\mu/k_B T)]^N Z(T, V, N) \quad (6.197)$$

对于理想气体, 将正则配分函数  $Z(T, V, N)$  用单粒子配分函数  $Z_1(T, V)$  表示得到系统的巨配分函数

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} [\exp(\mu/k_B T) Z_1(T, V)]^N = \exp[\exp(\mu\beta) Z_1], \quad Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z_1(T, V)]^N \quad (6.198)$$

### 6.5.2 近独立粒子系统

对近独立粒子系统，假设其能级分布为:  $\{n_i\} = \{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\}$  则系统的总粒子数 ( $N$ ) 和总能量 ( $E$ ) 满足式 4.39 即  $N = \sum_i n_i$ ,  $E_s = \sum_i n_i \epsilon_i$ , 另外, 给定了能级分布  $\{n_i\}$  之后, 对近独立粒子系统, 系统总的微观状态数  $W\{n_i\}$  等于各个能级上微观状态数  $W_i$  的连乘 (各个能级上粒子的分布独立)

$$W\{n_i\} = \prod_i W_i \quad (6.199)$$

代入巨正则系综的微观状态分布函数  $p_{N,E_s}$  后, 得到:

$$p_{N,E_s} = \frac{1}{\Xi} W\{n_i\} e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi} W\{n_i\} e^{-\alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i \epsilon_i} = \frac{1}{\Xi} \prod_i W_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i} \quad (6.200)$$

其中巨配分函数  $\Xi$  为:

$$\begin{aligned} \Xi(\alpha, \beta, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_s} \sum_{\{n_i\}} W(\{n_i\}) e^{-\alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i \epsilon_i} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_i=0}^{\infty} \dots \prod_i W_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i} \\ &= \prod_{i=1}^{\infty} \sum_{n_i=0}^{\infty} W_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i} = \prod_{i=1}^{\infty} \Xi_i(\alpha, \beta, V), \quad \Xi_i(\alpha, \beta, V) = \sum_{n_i=0}^{\infty} W_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i} \end{aligned} \quad (6.201)$$

巨正则系综中, 系统的粒子数不固定, 下面计算系统中不同能级上的粒子数  $n_i$  的系综平均值  $\langle n_i \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_s} n_i p_{N,E_n} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_s} n_i W(\{n_i\}) e^{-\alpha N - \beta E_n} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i W_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i} \prod_{j \neq i} \sum_{n_j=0}^{\infty} W_j e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j) n_j} \\ &= \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i W_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i} / \sum_{n_i=0}^{\infty} W_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i} \\ &= -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha} \end{aligned} \quad (6.202)$$

下面讨论 Boltzmann 系统、Bose 系统和 Fermi 系统中粒子的能级分布。

(1) **Boltzmann 分布**: 系统非简并, 即  $\omega_i \gg n_i$ , 给定系统粒子能级分布  $\{n_i\}$  后, 系统的微观状态数

$$W\{n_i\} = \prod_i W_i = \prod_i \frac{1}{n_i!} \omega_i^{n_i} \quad (6.203)$$

得到 Boltzmann 系统的巨配分函数为:

$$\Xi_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{1}{n_i!} \omega_i^{n_i} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i} = \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{1}{n_i!} \left[ \omega_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \right]^{n_i} = \exp \left[ \omega_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \right] \quad (6.204)$$

得到粒子数  $n_i$  的系综平均值  $\langle n_i \rangle$ :

$$\langle n_i \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha} = \omega_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \quad (6.205)$$

与 Boltzmann 分布结果一致, 但物理意义不同。Boltzmann 统计理论中,  $\{n_i\}$  为给定系统总粒子数之后的最概然能级分布, 而巨正则系综得到的是能级分布的系综平均值。

(2) **Bose 分布**:  $\omega_i \sim n_i$ , 给定系统粒子能级分布  $\{n_i\}$  后, 系统的微观状态数数为:

$$W_i = \binom{n_i + \omega_i - 1}{n_i} = \frac{(n_i + \omega_i - 1)!}{n_i! (\omega_i - 1)!} \quad (6.206)$$

得到 Bose 系统的巨配分函数为, 利用二项式公式:  $(1-x)^{-n} = \sum_{m=0}^{\infty} C_{n+m-1}^m x^m$ ,

$$\Xi_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \binom{n_i + \omega_i - 1}{n_i} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) n_i} = \left[ 1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)} \right]^{-\omega_i} \quad (6.207)$$

得到粒子数  $n_i$  的系综平均值  $\langle n_i \rangle$ :

$$\langle n_i \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha} = \frac{\omega_i}{e^{(\alpha + \beta \varepsilon_i)} - 1} \quad (6.208)$$

(3) Fermi 分布:  $\omega_i \sim n_i$ , 给定系统粒子能级分布  $\{n_i\}$  后, 系统的微观状态数

$$W_i = \binom{\omega_i}{n_i} = \frac{\omega_i!}{n_i!(\omega_i - n_i)!} \quad (6.209)$$

得到 Fermi 系统的巨配分函数为:

$$\Xi_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \binom{\omega_i}{n_i} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) m_i} = \left[ 1 + e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)} \right]^{\omega_i} \quad (6.210)$$

得到粒子数  $n_i$  的系综平均值  $\langle n_i \rangle$ :

$$\langle n_i \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha} = \frac{\omega_i}{e^{(\alpha + \beta \varepsilon_i)} + 1} \quad (6.211)$$

### 6.5.3 理想气体

由式 6.198 以及单粒子配分函数  $Z_1(T, V) = \frac{V}{\lambda_T^3}$ , 理想气体单原子分子巨配分函数

$$\Xi(V, T, \mu) = \exp \left[ \exp \left( \mu / k_B T \right) V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (6.212)$$

系统的巨热力学势为:

$$J(V, T, \mu) = -k_B T \ln \Xi(V, T, \mu) = -k_B T \exp \left( \mu / k_B T \right) V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (6.213)$$

根据巨热力学势的全微分关系:  $dJ = -p dV - S dT - N d\mu$ , 得到热力学量

$$p(T, V, \mu) = k_B T \exp \left( \mu / k_B T \right) \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (6.214a)$$

$$S(T, V, \mu) = V \exp \left( \mu / k_B T \right) \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} k_B \left[ \frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right] \quad (6.214b)$$

$$N(T, V, \mu) = V \exp \left( \mu / k_B T \right) \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (6.214c)$$

反解最后一式, 得到  $\mu$  的表达式  $\mu(T, V, N)$  并将之代入上式得到式 6.97a, b, c

### 6.5.4 实际气体: Mayer 集团展开

根据式 6.101, 实际气体的配分函数为:

$$Z(N, T, V) = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} Q_N(T, V), \quad Q_N(V, T) = \int d^{3N} \mathbf{r} \prod_{i < j} \exp(-\beta V_{ij}) = \int d^{3N} \mathbf{r} \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \quad (6.215)$$

其中相互作用因子

$$\begin{aligned} Q_N &= \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r} = \int (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \cdots (1 + f_{23})(1 + f_{24}) \cdots d\mathbf{r} \\ &= \int \left[ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i_1 < j_1; i_2 < j_2} f'_{i_1 j_1} f_{i_2 j_2} + \sum_{i_1 < j_1; i_2 < j_2; i_3 < j_3} f'_{i_1 j_1} f_{i_2 j_2} f_{i_3 j_3} + \cdots \right] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6.216)$$

其中共有  $2^{N(N-1)/2}$  项, 需要寻找合适的方法来求和;  $\sum_{i_1 < j_1; i_2 < j_2; \dots} f'$  表示求和里任何一对  $(i_p j_p) \neq (i_q j_q)$  包含  $l$  个粒子的集团称为  $l$  集团, 用  $c_l$  表示, 对于粒子数为  $N$  的系统, 最小的集团为  $c_1$ , 最大的集团为  $c_N$ ,  $c_l$  表示  $l$  个粒子组成的集团。每一个  $N$  粒子集团都可以分解为不同的集团组合, 用一组数  $(m_1, m_2, \dots, m_l, \dots, m_N)$  表示, 表示该图形中包含  $m_1$  个  $c_1$  集团,  $m_2$  个  $c_2$  集团,  $m_l$  个  $c_l$  集团, 以此类推, 给定集团分布满足

$$\sum_{l=1}^N l \cdot m_l = N \quad (6.217)$$

$N$  个粒子分布在不同的集团中。 $S\{m_1, m_2, \dots, m_N\}$  中的每一项的结构都是相同的, 都等于如下不同  $[c_l]$  的乘积 ( $[c_l]$  表示与  $c_l$  集团对应的积分值)

$$S\{m_1, m_2, \dots, m_N\} \text{ 中任意一项} = \prod_{l=1}^N [m_l c_l] \quad (6.218)$$

$m_l$  个  $l$  集团 ( $c_l$ ) 又分为  $K_l$  个不同的构型。假设  $c_l$  中有  $K_l$  种不同型式。则对于某个给定的分布  $(m_1, m_2, \dots, m_N)$ 。假设其中  $m_l$  个  $c_l$  可以分为  $n_1$  个型式 1,  $n_l$  个型式  $l$ , 用一组数  $\{n_1, n_2, \dots, n_{K_l}\}$  表示, 并称之为  $c_l$  集团的型式分布。满足下式:

$$\sum_{i=1}^{K_l} n_i = m_l \quad (6.219)$$

如果  $c_l$  集团的不同构型用  $c_l^{(1)}, c_l^{(2)}, \dots, c_l^{(K_l)}$  表示, 于是得到

$$[m_l \text{ 个 } c_l] = [n_1 \text{ 个 } c_l^{(1)}] \cdot [n_2 \text{ 个 } c_l^{(2)}] \cdots [n_{K_l} \text{ 个 } c_l^{(K_l)}] = [c_l^{(1)}]^{n_1} \cdot [c_l^{(2)}]^{n_2} \cdots [c_l^{(K_l)}]^{K_l} \quad (6.220)$$

下面计算  $Q_N$ , 即对所有可能  $N$  粒子图形求和。首先是给定集团分布  $\{m_1, m_2, \dots, m_N\}$  之后,  $m_1$  个  $c_1$  的构型分布还有很多, 需要对保持  $m_l$  不变的情况下所有可能的构型分布  $\{n_1, n_2, \dots, n_{K_l}\}$  求和:

$$\sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_{K_l}\}} [m_l \text{ 个 } c_l] = \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_{K_l}\}} \prod_{i=1}^{K_l} \frac{[C_l^{(i)}]^{n_i}}{n_i!} \quad (6.221)$$

接着对集团分布  $\{m_1, m_2, \dots, m_N\}$  求和:

$$S\{m_1, m_2, \dots, m_N\} = N! \prod_{l=1}^N \frac{1}{(l!)^{m_l}} \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_{K_l}\}} \prod_{i=1}^{K_l} \frac{[C_l^{(i)}]^{n_i}}{n_i!} = N! \prod_{l=1}^N \frac{1}{(l!)^{m_l}} \frac{1}{m_l!} \left( \sum_{i=1}^{K_l} |C_l^{(i)}| \right)^{m_l} \quad (6.222)$$

因为  $[c_l]$  来自对  $l$  粒子集团中的  $l$  个粒子的体积分, 故  $[c_l]$  的量纲为体积的  $l$  次方, 采用  $l$  个粒子的质心系坐标和粒子间相对坐标, 先对质心系坐标体积积分, 结果贡献一个  $V$ , 再对  $l-1$  个相对坐标空间积分, 贡献量纲为体积的  $(l-1)$  次方的值, 该值与粒子间的相互作用力程有关, 一般考虑将粒子的热 Compton 波长无量纲化, 引入如下无量纲的量  $b_l$ :

$$b_l(V, T) = \frac{1}{l! \lambda_T^{3(l-1)} V} \sum_{i=1}^{K_l} [C_l^{(i)}] \quad (6.223)$$

得到相互作用因子因此,

$$S\{m_1, m_2, \dots, m_N\} = N! \lambda_T^{3N} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( b_l \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^{m_l} \quad (6.224a)$$

$$Q_N(V, T) = N! \lambda_T^{3N} \sum_{\{m_1, m_2, \dots, m_N\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( b_l \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^{m_l} \quad (6.224b)$$

相应得到, 正则配分函数:

$$Z(T, V, N) = \sum_{\{m_1, m_2, \dots, m_N\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( b_l \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^{m_l} \quad (6.225)$$

由于上面求和中  $m_l$  不独立, 考虑巨正则分布, 则集团  $\{m_1, m_2, \dots, m_N\}$  求和可以化简为  $m_l (l = 1, 2, \dots, N)$  求和。利用式 6.217 及根据巨正则系综理论, 系综的配分函数为:

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} Z(T, V, N) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_1, m_2, \dots, m_N\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( b_l e^{l\beta\mu} \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^{m_l} = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_N=0}^{\infty} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( b_l e^{l\beta\mu} \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^{m_l} \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \exp \left( b_l e^{l\beta\mu} \frac{V}{\lambda_T^3} \right) = \exp \left( \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l e^{l\beta\mu} \right) \end{aligned} \quad (6.226)$$

系统相应的巨热力学势为:

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi = -k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l (V, T) e^{l\beta\mu} \quad (6.227)$$

下面计算最小的粒子集团贡献的  $b_1, b_2, b_3$  的值, 质心坐标  $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$  和相对坐标  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$

$$b_1 = \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r}_1 = 1 \quad (6.228a)$$

$$b_2 = \frac{1}{2\lambda_T^3 V} \iint d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 f_{12} = \frac{1}{2\lambda_T^3} \int d^3 \mathbf{r}_{12} f_{12} = \frac{2\pi}{\lambda_T^3} \int_0^\infty dr r^2 \left( e^{-\frac{V(r)}{k_B T}} - 1 \right) \quad (6.228b)$$

$$b_3 = \frac{1}{6\lambda_T^6 V} \iiint d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 d^3 \mathbf{r}_3 (f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} f_{23}) \quad (6.228c)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{6\lambda_T^6 V} \int \left[ \textcircled{1}-\textcircled{2} \textcircled{3} + \textcircled{1}-\textcircled{2} \textcircled{3} + \textcircled{1}-\textcircled{2} \textcircled{3} + \textcircled{1}-\textcircled{2} \textcircled{3} \right] \\ &= \frac{1}{6\lambda_T^6 V} \left[ 3V \int d^3 \mathbf{r}_{12} f_{12} \int d^3 \mathbf{r}_{13} f_{13} + V \iiint d^3 \mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} d^3 \mathbf{r}_{23} f_{12} f_{13} f_{23} \right] \\ &= 2b_2^2 + \frac{1}{6\lambda_T^6 V} \iiint d^3 \mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} d^3 \mathbf{r}_{23} f_{12} f_{13} f_{23} \end{aligned}$$

其中, 用  代表  $f_{12}$  因子的贡献, 式 6.228b 的第三步假设了分子间的相互作用只与它们之间的半径有关, 是球对称的。可以证明, 可约图的积分可以进一步化简为不可约图的乘积。另外, 将分子间相互作用势公式外推到无穷远处, 因为随着分子间距离的增加, 它们间的相互作用势指数形式衰减。在系统体积比较大的时候, 对相对坐标体积积分近似与系统的体积无关, 只与分子间相互作用力程有关, 故在理想气体近似下 ( $T \rightarrow \infty$  或者  $V \rightarrow \infty$ ),

$$\lim_{V \rightarrow \infty} b_l (V, T) = b_l (T) \quad (6.229)$$

得到所有的  $b_l$  的值后, 代入系统巨热力学势  $J$  的表达式 6.227, 根据  $J$  的全微分关系得到

$$\frac{p}{k_B T} = -\frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l \lambda^l \quad (6.230a)$$

$$\frac{N}{V} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l \lambda^l \quad (6.230b)$$

这是 Mayer 集团展开公式, 表示为逸度  $\lambda = \exp(\mu/k_B T)$  的函数。

接着讨论  $b_l$  的计算。对低密度气体, 在热力学极限下, 许多粒子形成一个大的粒子集团的概率很低, 还有  $\lambda \ll 1$  对应集团展开时只需要展开到  $l$  比较小头几项。但接近相变, 许多粒子形成一个大集团, 则要计算粒子数较大时的  $b_l$  值。根据 Mayer 集团展开公式可以和实际气体状态方程的 Virial 形式相对应, 为 Virial 展开, 由式 6.230b 反解得到逸度  $\lambda$  的表达式:

$$\lambda = \sum_{l=1}^{\infty} c_l \left( \frac{\lambda_T^3}{v} \right)^l, \quad v = V/N \quad (6.231)$$

待定系数  $c_l$  只与  $b_l$  有关的函数, 将上式代入式 6.230a 后, 得到级数展开形式

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l \left[ \sum_{m=1}^{\infty} c_m \left( \frac{\lambda_T^3}{v} \right)^m \right]^l = \frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left( \frac{\lambda_T^3}{v} \right)^l \quad (6.232)$$

其中系数  $a_l$  只与  $b_l$  有关, 理想气体:  $b_1 = 1, b_l = 0(l \geq 2)$ , 因此得到:  $a_1 = 1, a_l = 0(l \geq 2)$ 。下面给出  $a_l(l = 1, 2, \dots, N)$  的具体表达式。根据上式得到的关系有

$$\frac{p \lambda_T^3}{k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l \lambda^l = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[ \sum_{n=1}^{\infty} n b_n \lambda^n \right]^l \quad (6.233)$$

比较  $\lambda^l$  前的系数, 得到如下用  $a_l$  表示的  $b_l$  的表达式:

$$b_1 = a_1 b_1 \quad (6.234a)$$

$$b_2 = 2a_1 b_2 + a_2 b_1^2 \quad (6.234b)$$

$$b_3 = 3a_1 b_3 + 4a_2 b_1 b_2 + a_3 b_1^3 \quad (6.234c)$$

$$b_4 = 4a_1 b_4 + a_2 (4b_2^2 + 6b_1 b_3) + 6a_3 b_1^2 b_2 + a_4 b_1^4 \quad (6.234d)$$

⋮

得到  $a_l$  的表达式为

$$a_1 = b_1 = 1 \quad (6.235a)$$

$$a_2 = -b_2 = -\frac{2\pi}{\lambda_T^3} \int_0^\infty dr r^2 \left( e^{-\frac{V(r)}{k_B T}} - 1 \right) \quad (6.235b)$$

$$a_3 = 4b_2^2 - 2b_3 \quad (6.235c)$$

$$a_4 = -20b_2^3 + 18b_2 b_3 - 3b_4 \quad (6.235d)$$

⋮

根据  $a_1 = b_1 = 1$ , 近似到  $b_2$  级, 得到实际气体的状态方程为:

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - b_2(T) \left( \frac{\lambda_T^3}{v} \right) \quad (6.236)$$

该结果与节 6.4.3 得到结果一致。还可以给出更高阶项的形式。

### 6.5.5 巨正则系综涨落：粒子数、能量涨落

对于巨正则系综，系统与大粒子源/大热源存在粒子数、能量交换，系综中的系统粒子数和能量按一定概率分布，即巨正则分布。概率分布产生涨落，需要讨论平均值、方差。以下分析表明，对巨正则系综，最概然分布时对应的粒子数  $N^*$  和能量值  $E^*$  分别等于系统粒子数和能量的系综平均值  $\langle N \rangle$  和  $\langle E \rangle$ ，并且等于系统的相应的热力学量。从这个角度，巨正则系统与(微)正则系综几乎等价。

如果将  $\Gamma$ -空间剖分为一个个非常小相格，相格点  $i$  对应的能量为  $E_i$ ，则巨正则系综中含有  $N$  个粒子，以及系统恰好处于  $i$  相格个概率为：

$$p_{gc,i,N} = \frac{1}{\Xi} \exp\{-\beta(E_i - \mu N)\}, \quad \Xi = \sum_{i,N} \exp\{-\beta(E_i - \mu N)\} \quad (6.237)$$

引入给定系统粒子数  $N$  的单位能量的态密度  $D_N(E)$ ，系统的能量位于  $E \rightarrow E + dE$  之间的系统数为  $D_N(E)dE$ 。于是根据巨正则系统理论，系综中系统的粒子数、能量分别为  $N, E$  的概率密度为：

$$\rho_{gc}(N, E) = \frac{1}{\Xi} D_N(E) \exp\{-\beta(E - \mu N)\}, \quad \Xi = \sum_{N=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dE D_N(E) \exp\{-\beta(E - \mu N)\} \quad (6.238)$$

对于给定粒子数  $N$ ，巨正则系综完全等价于正则系综。巨正则系综是考虑正则系综基础上，系统的粒子数  $N$  也有一个分布。(微正则系综) 最概然的系统能量  $E^*$  和系统粒子数  $N^*$  下，

$$\left. \frac{\partial \rho_{gc}(N, E)}{\partial E} \right|_{E=E^*} = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial D_N(E)}{\partial E} \right|_{E=E^*} = \beta D_N(E^*) \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=E^*} = \frac{1}{T} \quad (6.239)$$

其中利用了  $D_N(E) \approx \Omega(E, V, V)/\Delta E$ ， $S = k_B \ln \Omega$ 。对  $\rho_{gc}(N, E)$  的粒子数偏导为 0

$$\left. \frac{\partial \rho_{gc}(N, E)}{\partial N} \right|_{N=N^*} = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial D_N(E)}{\partial N} \right|_{E=E^*} = -\beta \mu D_N(E^*) \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{N=N^*} = -\frac{\mu}{T} \quad (6.240)$$

系统能量  $E$  的系综平均值为：

$$\bar{E} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} \int dE D_N(E) \exp\{-\beta(E - \mu N)\} E = J + TS + \mu N \equiv U \quad (6.241)$$

系统粒子数  $N$  的系综平均值  $\langle N \rangle$  为：

$$\langle N \rangle = \sum_{i,N} N p_{i,N} = \frac{1}{\Xi} \sum_{i,N} N \exp\{-\beta(E_i - \mu N)\} = -\left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T,V} \equiv \bar{N} \quad (6.242)$$

系统粒子数的涨落： $\Delta N^2 \equiv \overline{N^2} - \bar{N}^2$ 。先计算粒子数平方均值  $\langle N^2 \rangle$

$$\begin{aligned} \overline{N^2} &= \text{Tr}\{\hat{N}^2 \hat{\rho}\} = \frac{1}{\Xi} \text{Tr}\{\hat{N}^2 e^{-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}}\} \\ &= \frac{1}{\Xi} \text{Tr}\left\{\left(\frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} e^{-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}}\right)_{\beta,V}\right\} = \frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}}\}\right)_{\beta,V} \\ &= \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial(\beta\mu)^2} = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \left( \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta \mu} \right) - \frac{\partial(1/\Xi)}{\partial \beta \mu} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta \mu} = \left( \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial(\beta\mu)^2} \right) + \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta \mu} \right)^2 \end{aligned} \quad (6.243)$$

得到粒子数涨落方差

$$\Delta N^2 = k_B T \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T,V} = k_B T \left. \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right|_{T,V} \quad (6.244)$$

粒子数相对涨落

$$\frac{\Delta N^2}{N^2} = \left( \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial(\beta\mu)^2} \right) / \left( \frac{\partial N}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta,V}^2 = \frac{k_B T}{\bar{N}^2} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{TV} \quad (6.245)$$

将上式写为更易观测的物理量形式, 考虑比熵  $s = S/N$  以及比容  $v = V/N$ , 以及 Gibbs 自由能  $G$  的全微分表达式为:  $dG = -S dT + V dj + \mu dN$ , 利用  $G = \bar{N}\mu$ , 得到  $d\mu = v dp - s dT$  于是得到 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \quad (6.246)$$

在保持  $V$  不变的前提下,  $dv = -V d\bar{N}/\bar{N}^2 = -v d\bar{N}/\bar{N}$ , 代入上式, 得到:

$$-\frac{\bar{N}^2}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V} = v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \quad (6.247)$$

将上式代回式 6.245, 得到:

$$\frac{\Delta N^2}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T \quad (6.248)$$

其中  $\kappa_T = (\partial v / \partial p)_T / v$  为压缩系数, 为强度量。在保持粒子数密度不变的情况下,  $V$  和  $\bar{N}$  都是广延量, 因此上式与粒子数  $\bar{N}$  成反比。在热力学极限下, 粒子数相对涨落几乎为 0。如果压缩系数  $\kappa_T$  不是有限值时, 粒子数的相对涨落可能较大, 例如在汽液相变的临界点, 两相共存, 系统的压缩系数  $\kappa_T$  趋于无穷大, 汽液两相的粒子数相对涨落也非常大, 出现临界乳光现象见图 28。

巨正则系综中系统的能量  $E$  的系综平均值为:

$$\langle E \rangle = \sum_{i,N} E_i p_{gc,i,N} = \frac{1}{\Xi} \sum_{i,N} E_i \exp \{-\beta(E_i - \mu N)\} = -\frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta}\right)_{\lambda,V} \quad (6.249)$$

为了简便, 上式微分过程中, 已令逸度  $\lambda = e^{\beta\mu}$  保持不变。同理, 能量的平方平均值为:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta^2}\right)_{\lambda,V} = -\frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial(\Xi \langle E \rangle)}{\partial \beta}\right)_{\lambda,V} = \langle E \rangle^2 - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}\right)_{\lambda,V} \quad (6.250)$$

能量的涨落为:

$$\begin{aligned} \Delta E^2 &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{\beta\mu,V} = -\frac{\partial(U, \beta\mu)}{\partial(\beta, \beta\mu)} \\ &= -\frac{\partial(U, \beta\mu)}{\partial(\beta, N)} \frac{\partial(\beta, N)}{\partial(\beta, \beta\mu)} = -\left[\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_N - \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_\beta \left(\frac{\partial \beta\mu}{\partial \beta}\right)_N \left(\frac{\partial N}{\partial \beta\mu}\right)_\beta\right] \end{aligned} \quad (6.251)$$

根据配分函数全微分表达式, 有:

$$d\ln \Xi = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{\beta\mu} d\beta + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta\mu}\right)_\beta d(\beta\mu) = -U d\beta + N d(\beta\mu) \Rightarrow \left(\frac{\partial \beta\mu}{\partial \beta}\right)_N = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_\beta \quad (6.252)$$

代入能量的相对涨落表达式, 得到:

$$\begin{aligned} \Delta E^2 &= -\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_N + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_\beta^2 \left(\frac{\partial N}{\partial \beta\mu}\right)_\beta = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{NV} + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{TV}^2 \Delta N^2 \\ &= k_B T^2 C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{TV}^2 \Delta N^2 = \Delta E_{\text{正则}}^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{TV}^2 \Delta N^2 \end{aligned} \quad (6.253)$$

括号内  $\frac{\partial U}{\partial N}$  是强度量,  $\Delta N^2 \propto \bar{N}$ , 而  $U \propto \bar{N}$ , 在热力学极限下, 系统的相对能量涨落  $\Delta E^2/U^2 \propto 1/\sqrt{N} \rightarrow 0 (\bar{N} \rightarrow \infty)$ 。对巨正则系综而言, 能量涨落与粒子数涨落是相关的, 可以证明:  $\langle EN \rangle \neq \langle E \rangle \langle N \rangle$

$$\begin{aligned}\overline{NE} &= \text{Tr}\{\hat{N}\hat{H}\hat{\rho}\} = \frac{1}{\Xi} \text{Tr}\left\{\hat{N}\hat{H}e^{-\beta\hat{H}+\beta\mu\hat{N}}\right\} = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2}{\partial\beta\partial(\beta\mu)} \text{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}+\beta\mu\hat{N}}\right\} \\ &= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2\Xi}{\partial\beta\partial(\beta\mu)} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left[ \frac{1}{\Xi} \frac{\partial\Xi}{\partial(\beta\mu)} \right] + \left( \frac{\partial(1/\Xi)}{\partial\beta} \right)_{\beta\mu} \left( \frac{\partial\Xi}{\partial\beta\mu} \right)_\beta = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left[ \frac{1}{\Xi} \frac{\partial\Xi}{\partial(\beta\mu)} \right] - \frac{1}{\Xi^2} \left( \frac{\partial\Xi}{\partial\beta} \right)_{\beta\mu} \left( \frac{\partial\Xi}{\partial\beta\mu} \right)_\beta \\ &= -\frac{\partial^2\ln\Xi}{\partial\beta\partial(\beta\mu)} - \left( \frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta} \right)_{\beta\mu} \left( \frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta\mu} \right)_\beta = -\frac{\partial^2\ln\Xi}{\partial\beta\partial(\beta\mu)} + \bar{N}\bar{E}\end{aligned}\quad (6.254)$$

于是方差之积均值

$$\begin{aligned}\overline{\Delta N\Delta E} &= \overline{(N-\bar{N})(E-\bar{E})} = \overline{NE} - \bar{N}\bar{E} = -\frac{\partial^2\ln\Xi}{\partial\beta\partial(\beta\mu)} = -\left( \frac{\partial N}{\partial\beta} \right)_{\beta\mu V} = \left( \frac{\partial U}{\partial\beta\mu} \right)_{\beta V} = k_B T \left( \frac{\partial U}{\partial\mu} \right)_{TV} \\ &= k_B T \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{TV} \left( \frac{\partial N}{\partial\mu} \right)_{TV} = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{TV} \Delta N^2\end{aligned}\quad (6.255)$$

能量和粒子数分布给出

$$\begin{aligned}p(E, N) &= \sum_s p_s = \frac{1}{\Xi} \sum_{\{s|E_s=E, N_s=N\}} e^{-\beta E_s + \beta\mu N_s} = \frac{1}{\Xi} \Omega(E, N, V) e^{-\beta E + \beta\mu N} \\ &= \frac{1}{\Xi} e^{\ln\Omega(E, N, V) - \beta E + \beta\mu N} = \frac{1}{\Xi} e^{S(E, N, V)/k_B - \beta E + \beta\mu N} \\ &= e^{(-k_B T \ln\Xi + TS - E + \mu N)/(k_B T)} = e^{-(\bar{J} + J)/(k_B T)} = e^{-\Delta J/(k_B T)}\end{aligned}\quad (6.256)$$

其中定义广义巨势  $J$  和平衡态巨势  $\bar{J}$

$$J = J(T, \mu, V | E, N, V) = E - TS(E, N, V) - \mu N \quad (6.257a)$$

$$\bar{J} = J(T, \mu, V) = \bar{E} - TS(\bar{E}, \bar{N}, V) - \mu \bar{N} \quad (6.257b)$$

$$\text{利用巨势差展开以及熵的全微分展开 } dS = \frac{dU}{T} - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\begin{aligned}-\Delta J/T &= [S(E, N) - S(\bar{E}, \bar{N})] - (E - \bar{E})/T + \mu(N - \bar{N})/T \\ &= \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N \Delta E + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_E \Delta N \right] + (-\Delta E + \mu\Delta N)/T + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta E^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \Delta N^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N} \Delta N \Delta E + \cdots \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial(1/T)}{\partial U} \right)_N \Delta E^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial(\mu/T)}{\partial N} \right)_U \Delta N^2 + \left( \frac{\partial(1/T)}{\partial N} \right)_U \Delta N \Delta E\end{aligned}\quad (6.258)$$

仍然可以把概率密度写成 Gauss 分布的形式

$$\begin{aligned}p(E, N) &= e^{-\Delta J/(k_B T)} \\ &= \frac{1}{C} \exp \left\{ \frac{1}{2k_B} \left( \frac{\partial(1/T)}{\partial U} \right)_N \Delta E^2 + \frac{1}{2k_B} \left( \frac{\partial(\mu/T)}{\partial N} \right)_U \Delta N^2 + \frac{1}{k_B} \left( \frac{\partial(1/T)}{\partial N} \right)_U \Delta N \Delta E \right\} \\ &= \frac{1}{C} \exp \left\{ -\frac{\Delta E^2}{2k_B T^2 C_V} - \frac{\Delta N^2}{2k_B TN^2 \kappa_T/V} - \frac{\Delta N \Delta E}{2k_B TN^2 (\partial U / \partial N)_{TV} \kappa_T/V} \right\}\end{aligned}\quad (6.259)$$

更一般的涨落理论, 参见涨落的广义系综理论节 7.4.1。

## 第7章 非平衡理论

### 7.1 气体输运

#### 7.1.1 粒子运动参数

粒子数的通量  $\Phi$ , 可以由式 4.165 积分得到

$$\begin{aligned}\Phi &= \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v \cos\theta \cdot n f(v) dv \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \\ &= \frac{n}{2} \int_0^\infty dv v f(v) \int_0^{\pi/2} d\theta \cos\theta \sin\theta = \frac{1}{4} n \langle v \rangle\end{aligned}\quad (7.1)$$

根据式 4.171, 给出粒子数密度  $n = p/(k_B T)$ , 以及平均速率式 4.168, 则粒子数通量  $\Phi$  可以写为

$$\Phi = \frac{1}{4} \frac{p}{k_B T} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (7.2)$$

粒子扩散率为 ( $A$  为单位面积)

$$\Phi A = \frac{pA}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (7.3)$$

粒子单位时间扫过的体积为  $\sigma v dt$ , 给出粒子经过时间  $dt$  后未发生碰撞的概率满足微分方程

$$P(t+dt) = P(t) + \frac{dP}{dt} dt = P(t)(1 - n\sigma v dt), \quad \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = -n\sigma v \quad (7.4)$$

则给出粒子经过时间  $t$  后未发生碰撞的概率 (归一化条件  $\int_0^\infty e^{-n\sigma v t} n\sigma v dt = 1$ )

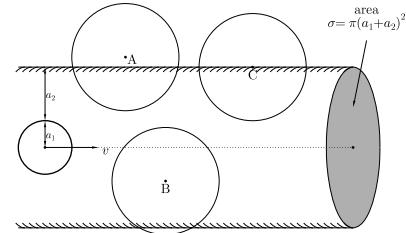
$$P(0) = 1, \quad P(t) = \exp(-n\sigma v t) \quad (7.5)$$

得到平均散射时间

$$\begin{aligned}\tau &= \int_0^\infty t e^{-n\sigma v t} n\sigma v dt = \frac{1}{n\sigma v} \int_0^\infty (n\sigma v t) e^{-n\sigma v t} d(n\sigma v t) \\ &= \frac{1}{n\sigma v} \int_0^\infty x e^{-x} dx = \frac{1}{n\sigma v}\end{aligned}\quad (7.6)$$

抽象两个球形粒子之间的硬球势满足

$$V(R) = \begin{cases} 0 & R > a_1 + a_2 \\ \infty & R \leq a_1 + a_2 \end{cases} \quad (7.7)$$



(7.7) 图 62: 两种球粒子的微分散射截面

发生碰撞 (要求垂直最近距离碰撞参数  $b < a_1 + a_2$ ) 两种球粒子半径为  $a_1$  和  $a_2$ , 得微分散射截面

$$\sigma = \pi (a_1 + a_2)^2 = \pi d^2 \quad (7.8)$$

平均自由程为

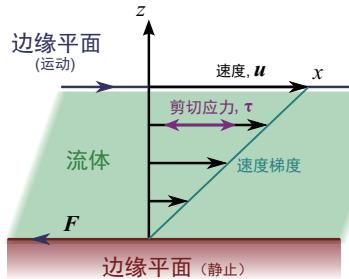
$$\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{n\sigma v} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \quad (7.9)$$

其中  $v$  利用了相对速度  $v \approx v_r$ ,  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0$ ,  $v_r^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos\theta \Rightarrow \langle v_r^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle$ 。利用理想气体状态方程  $p = nk_B T$  以及微分散射截面  $\sigma = \pi d^2$ , 则平均自由程可以写为

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma p} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (7.10)$$

### 7.1.2 输运/扩散方程

#### 1、黏滞



粘滞指的是流体在剪切应力产生的形变下的阻力现象。对一个平行的均匀流体，层间剪切应力正比于垂直于流体层间的速度梯度，比例系数称为黏滞系数，记作  $\eta$ （量纲为  $\text{Nm}^{-2}\text{s}(\text{Pa}\cdot\text{s})$ ）。将各层的速度记为  $\langle u_x \rangle$ ，则剪切应力满足

$$\tau_{xz} = \frac{F}{A} = \eta \frac{d\langle u_x \rangle}{dz} \quad (7.11)$$

速度梯度可以导出一个物理量，动量通量  $\Pi_z$

图 63:  $xz$  平面内流体的速度梯度

$$\Pi_z = -\eta \frac{\partial \langle u_x \rangle}{\partial z} \quad (7.12)$$

假设速度  $v$  与  $z$  轴夹角为  $\theta$ ，高度相差  $\lambda \cos\theta$  的两层流体之间的动量变化为  $-m(\partial \langle u_x \rangle / \partial z)\lambda \cos\theta$ ，则垂直  $z$  轴方向单位时间内通过单位面积的动量通量为

$$\begin{aligned} \Pi_z &= \int_0^\infty \int_0^\pi v \cos\theta n f(v) dv \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \cdot m \left( -\frac{\partial \langle u_x \rangle}{\partial z} \right) \lambda \cos\theta \\ &= \frac{1}{2} nm \lambda \int_0^\infty v f(v) dv \left( -\frac{\partial \langle u_x \rangle}{\partial z} \right) \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \\ &= -\frac{1}{3} nm \lambda \langle v \rangle \left( \frac{\partial \langle u_x \rangle}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (7.13)$$

于是粘滞系数可以写为

$$\eta = \frac{1}{3} nm \lambda \langle v \rangle \quad (7.14)$$

#### 2、热流

考虑两个温度梯度间的热流，给出热流通量矢量  $\mathbf{J}$ （反映了单位时间单位面积热量传递的多少，单位  $\text{Js}^{-1} \text{m}^{-2} = \text{pm}^{-2}$ ），则某个方向的热流通量为

$$J_z = -\kappa \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (7.15)$$

其中， $\kappa$  为热导率，单位  $\text{pm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。考虑每个粒子具有的热容  $C_n = C_V/N = mc_V$ ，则散射过程中通过单位散射截面的热量为  $C_n \cdot \Delta T = C_n \frac{\partial T}{\partial z} \lambda \cos\theta$ ，则热流通量为

$$\begin{aligned} J_z &= \int_0^\infty dv \int_0^\pi \left( -C_n \frac{\partial T}{\partial z} \lambda \cos\theta \right) v \cos\theta n f(v) \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \\ &= -\frac{1}{2} n C_n \lambda \int_0^\infty v f(v) dv \frac{\partial T}{\partial z} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \\ &= -\frac{1}{3} n C_n \lambda \langle v \rangle \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned} \quad (7.16)$$

于是得到热导率

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \lambda \langle v \rangle = c_V \eta \quad (7.17)$$

#### 3、扩散

下面讨论粒子数通量扩散通量的关系，Fick 定律指出（ $D$  为扩散系数）

$$\Phi = -D \nabla n^* \quad (7.18)$$

讨论一个薄层通量的进出，得到粒子数通量的时间变化率为

$$\frac{\partial}{\partial t}(n^* A dz) = -A \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} dz \quad (7.19)$$

结合 Fick 定律，得到粒子密度的扩散方程

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = -\frac{\partial \Phi_z}{\partial z}, \quad \frac{\partial n^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n^*}{\partial z^2} \quad (7.20)$$

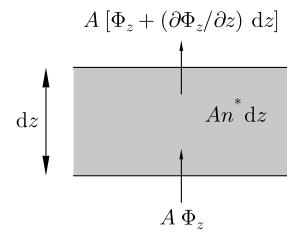


图 64: 薄层的通量进出

得到单位时间单位面积的粒子数通量为

$$\begin{aligned} \Phi_z &= \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty d\nu v \cos \theta f(v) \frac{1}{2} \sin \theta \left( -\frac{\partial n^*}{\partial z} \lambda \cos \theta \right) \\ &= -\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \frac{\partial n^*}{\partial z} \end{aligned} \quad (7.21)$$

于是扩散系数

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle = \frac{\eta}{nm} = \frac{\eta}{\rho} \quad (7.22)$$

总体的热流积分关系式为

$$\int_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_V CT dV = \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} dV \quad (7.23)$$

由此得到热扩散方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T \quad (7.24)$$

其中，热扩散系数  $D = \frac{\kappa}{C} (m^2 s^{-1})$ ， $C = \rho c (JK^{-1} m^{-3})$ 。该方程解可类比电动力学中分立变量法得到。可以讨论一维情形下，热扩散方程变为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad k = 2\pi/\lambda, \quad \omega = 2\pi f \quad (7.25)$$

给出类波解

$$T(x, t) \propto \exp(i(kx - \omega t)) \quad (7.26)$$

解得

$$k^2 = \frac{i\omega}{D}, \quad k = \pm(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}} \quad (7.27)$$

不考虑解在  $x \rightarrow \infty$  时发散，则选取第一种形式的解。因此对  $x \geq 0$  的通解可以写为

$$T(x, t) = \sum_{\omega} A(\omega) \exp(-i\omega t) \exp\left((i-1)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}x\right) \quad (7.28)$$

求解正弦温度波进入地面传播的一维问题，边界条件可以写为

$$T(0, t) = T_0 + \Delta T \cos \Omega t \quad (7.29)$$

在  $x = 0$  处，温度通解变为

$$T(0, t) = \sum_{\omega} A(\omega) \exp(-i\omega t) \quad (7.30)$$

比较得到  $A(\omega)$  仅有的非零值为  $A(0) = T_0$ ,  $A(-\Omega) = \frac{\Delta T}{2}$ , 以及  $A(\Omega) = \frac{\Delta T}{2}$ . 因此  $x \geq 0$  区域的解为

$$T(x, t) = T_0 + \frac{\Delta T}{2} e^{-x/\delta} \cos\left(\Omega t - \frac{x}{\delta}\right) \quad (7.31)$$

其中给出穿透深度/趋肤深度

$$\delta = \sqrt{\frac{2D}{\Omega}} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\Omega C}} \quad (7.32)$$

## 7.2 Boltzmann 方程

为了描述系统非平衡态的演化, 需要给出微观状态演化方程, 可以引入一组描述大量相互作用粒子的系统动力学的方程, 即 BBGKY(Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon) 方程链, 将从分布密度角度给出。考虑单粒子分布函数  $f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = N\rho_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ , 满足

$$f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i) \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right\rangle = N \int \prod_{i=2}^N d^3\mathbf{q}_i d^3\mathbf{p}_i \rho(\mathbf{q} = \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{p} = \mathbf{p}_1, \dots, t) \quad (7.33)$$

更一般的  $s$  个粒子密度函数为:

$$\rho_s(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_s, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_s, t) = \int \prod_{i=s+1}^N d^3\mathbf{q}_i d^3\mathbf{p}_i \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, t), \quad f_s = \frac{N!}{(N-s)!} \rho_s \quad (7.34)$$

$\rho_n$  对所有变量积分归一。接着写出包含  $N$  个气体分子的系统的总的 Hamilton 量:

$$H(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{q}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N V^{\text{int}}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \quad (7.35)$$

拆分为单粒子部分和相互作用部分:

$$H = H_s + H_{N-s} + H_{\text{int}} \quad (7.36)$$

得到各部分的 Hamilton 量:

$$H_s = H(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s) = \sum_{i=1}^s \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{q}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^s V^{\text{int}}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \quad (7.37a)$$

$$H_{N-s} = H(\mathbf{q}_{s+1}, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_{s+1}, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=s+1}^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{q}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=s+1}^N V^{\text{int}}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \quad (7.37b)$$

$$H_{\text{int}} = \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N V^{\text{int}}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \quad (7.37c)$$

根据 Liouville 定理式 6.10, 得到密度分布  $\rho_s$  对时间  $t$  的偏导数为:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \int \prod_{i=s+1}^N d^3\mathbf{q}_i d^3\mathbf{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \int \prod_{i=s+1}^N d^3\mathbf{q}_i d^3\mathbf{p}_i [\rho, H_s + H_{N-s} + H_{\text{int}}] \quad (7.38)$$

前两个 Poisson 括号为零（仅包含相空间的项），第三个 Poisson 括号为：

$$\begin{aligned}
 [\rho_s, H_{\text{int}}] &= \int \prod_{i=s+1}^N d^3\mathbf{q}_i d^3\mathbf{p}_i \left[ \sum_{j=1}^s \sum_{l=s+1}^N \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_l} V^{\text{int}}(\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_l) \right] \\
 &= (N-s) \int \prod_{i=s+1}^N d^3\mathbf{q}_i d^3\mathbf{p}_i \sum_{j=1}^s \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_j} V^{\text{int}}(\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_{s+1}) \\
 &= (N-s) \sum_{j=1}^s \int d^3\mathbf{q}_{s+1} d^3\mathbf{p}_{s+1} \frac{\partial V^{\text{int}}(\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_{s+1})}{\partial \mathbf{q}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \left[ \int \prod_{i=s+2}^N d^3\mathbf{q}_i d^3\mathbf{p}_i \rho \right] \\
 &= (N-s) \sum_{j=1}^s \int d^3\mathbf{q}_{s+1} d^3\mathbf{p}_{s+1} \frac{\partial V^{\text{int}}(\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_{s+1})}{\partial \mathbf{q}_j} \cdot \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_j}
 \end{aligned} \tag{7.39}$$

由此得到 BBGKY 方程链（式 7.40b 将对易子展开了势能项）

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + [\rho_s, H_s] = (N-s) \sum_{i=1}^s \int d^3\mathbf{q}_{s+1} d^3\mathbf{p}_{s+1} \frac{\partial V^{\text{int}}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{s+1})}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i} \tag{7.40a}$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \sum_{i=1}^s \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_i} + \frac{\partial V^{\text{int}}}{\partial \mathbf{q}_i} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] f_s = \sum_{i=1}^s \int d^3\mathbf{q}_{s+1} d^3\mathbf{p}_{s+1} \frac{\partial V^{\text{int}}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{s+1})}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial f_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i} \tag{7.40b}$$

### 7.2.1 Boltzmann 积分微分方程

考虑方程式 7.40b 的前两项

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_1} - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right] f_1 = \int d^3\mathbf{q}_2 d^3\mathbf{p}_2 \frac{\partial V^{\text{int}}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)}{\partial \mathbf{q}_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{p}_1} \tag{7.41}$$

方括号中所有项的量纲为时间的倒数： $1/\tau$ 。室温气体特征速度为  $v \approx 10^2 \text{ ms}^{-1}$ 。外势  $V$  和两体相互作用势  $V^{\text{int}}$  的不同力程分别给出相应的特征长度。外力时标：

$$\frac{1}{\tau_V} \sim \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \sim \frac{V/p}{q} \sim \frac{v}{L} \tag{7.42}$$

宏观尺度  $L$  为外势  $V$  的典型力程。取  $L = 10^{-3} \text{ m}$ , 则:  $\tau_V \approx L/v \approx 10^{-5} \text{ s}$ 。碰撞时标:

$$\frac{1}{\tau_c} \sim \frac{\partial V^{\text{int}}}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \sim \frac{V^{\text{int}}/p}{q} \sim \frac{v}{d} \tag{7.43}$$

其中  $d$  为两体相互作用势  $V^{\text{int}}$  的典型力程。Van der Waals 气体的分子之间是短程相互作用，其力程约为分子之间的距离，取  $d = 10^{-10} \text{ m}$ , 则:  $\tau_c \approx d/v \approx 10^{-12} \text{ s}$ 。而等离子体的带电粒子之间存在 Coulomb 相互作用，是长程相互作用，需要求解 Vlasov 方程。依赖  $f_{s+1}$  的碰撞时标:

$$\frac{1}{\tau_x} \sim \int dV \left( \frac{\partial V^{\text{int}}}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) \frac{f_{s+1}}{f_s} \sim \frac{d^3}{\tau_c} n \tag{7.44}$$

上式只有在相互作用力程  $d$  的体积分才不为零，由此得到平均自由时间为:

$$\tau_x \approx \frac{\tau_c}{nd^3} \approx \frac{1}{nvd} \tag{7.45}$$

取  $n = 10^{26} \text{ m}^{-3}$ , 对短程力, 则:  $nd^3 \approx 10^{-4}$ , 因此  $\tau_x \approx 10^{-8} \text{ s} \gg \tau_c$ 。在微观长、宏观短的时间内 ( $\tau_c < t < \tau_v$ ), 粒子间充分碰撞, 系统处于稳恒态 ( $\partial/\partial t = 0$ ), 忽略掉  $1/\tau v$  项、 $\partial/\partial t$  项,  $f_2$  满足的方程可简化为:

$$\left[ \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_2} - \frac{\partial V^{\text{int}}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)}{\partial \mathbf{q}_1} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \right) \right] f_2 = 0 \tag{7.46}$$

由于函数  $f(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$  是质心  $\mathbf{Q} = (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)/2$  的缓变函数，是粒子间距  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$  的急变函数，作展开

$$\frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{q}} \gg \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{Q}}, \quad \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{q}_2} \simeq -\frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{q}_1} \simeq \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{q}} \quad (7.47)$$

进一步得到：

$$\frac{\partial V^{\text{int}}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)}{\partial \mathbf{q}_1} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \right) f_2 = -\left( \frac{\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2}{m} \right) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right) f_2 \quad (7.48)$$

对于方程式 7.41 右边，碰撞项写为

$$\begin{aligned} \frac{df_1}{dt} \Big|_c &= \int d^3 \mathbf{q}_2 d^3 \mathbf{p}_2 \frac{\partial V^{\text{int}}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)}{\partial \mathbf{q}_1} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \right) f_2 \simeq - \int d^3 \mathbf{q}_2 d^3 \mathbf{p}_2 \left( \frac{\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2}{m} \right) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right) f_2 \\ &= \int d^3 \mathbf{p}_2 d^2 \Omega \left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| \cdot |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| [f_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{b}, a = -\infty, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2; t) - f_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{b}, a = -\infty, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; t)] \end{aligned} \quad (7.49)$$

得到单粒子概率分布函数  $f_1$  满足的 Boltzmann 方程为：

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_1} - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right] f_1 = - \int d^3 \mathbf{p}_2 d^2 \Omega \left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| \cdot |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| [f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \cdot f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2, t) - f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1, t) \cdot f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2, t)] \quad (7.50)$$

则可以写出一般形式概率密度函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  满足的 Boltzmann 方程：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (7.51)$$

右边的碰撞项表示由于分子碰撞所引起的分布函数随时间的变化率，与分子的碰撞机制有关。考虑两体碰撞模型，碰撞项可以写成：

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \iint g I(g, \Omega) [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_A, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_B, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_A, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_B, t)] d\Omega d^3 \mathbf{p}_B, \quad g = |\mathbf{p}_B - \mathbf{p}_A| = |\mathbf{p}'_B - \mathbf{p}'_A| \quad (7.52)$$

## 7.2.2 Boltzmann 方程弛豫时间近似

当系统处于局域平衡时，分子的分布函数也具有局域平衡的形式，对于经典的稀薄气体，分子的局域平衡分布具有如下形式：

$$f^{(0)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{q}, t) \left[ \frac{m}{2\pi k T(\mathbf{q}, t)} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2mkT(\mathbf{q}, t)} [\mathbf{p} - \mathbf{p}_0(\mathbf{q}, t)]^2 \right\} \quad (7.53)$$

在局域平衡近似成立的情形下，分子之间的碰撞首先使系统到达局域平衡。因此，碰撞项  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$  可通过弛豫时间近似线性化，它可表示为

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad (7.54)$$

其中， $\tau$  为分子到达局域平衡所需的时间，称为弛豫时间，或者用分子碰撞频率  $\nu = 1/\tau$  表示。该式表明，在当  $t = \tau$  时， $f - f^{(0)}$  的值是初始值的  $e^{-1}$ 。将上式代入 Boltzmann 方程，得到弛豫时间近似的 Boltzmann 方程（Bhatnagar-Gross-Krook, BGK 形式）：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad (7.55)$$

假设在单位时间内通过  $x_0$  平面单位面积由负方进入正方的分子速度在  $v \sim v + dv$  内的分子数  $d\Gamma = uf dv$ , 其中  $f$  为分布函数  $f(r, v, t)$  的缩写.  $u, v, w$  分别是  $x, y, z$  方向速度. 速度在  $dv$  范围内的分子在单位时间内通过  $x_0$  平面单位面积从负方输送到正方的动量为  $mv d\Gamma = muv f dv$ . 设气体无外力作用, 气体的宏观流动速度  $v_0$  沿  $y$  方向, 且  $v_0$  只是  $x$  的函数, 则气体局域平衡分布函数为

$$f^{(0)} = n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} [u^2 + (v - v_0(x))^2 + w^2]} \quad (7.56)$$

气体处在定常状态下,  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ , 且  $f$  只是  $x$  的函数, 与  $y, z$  无关. 在驰豫时间近似下的 Boltzmann 方程改写为

$$u \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad (7.57)$$

平衡态附近的近似  $f^{(1)} = f - f^{(0)}$ ,  $f^{(1)} \ll f^{(0)}$ , 当保留到一级小量时, 式 7.57 可简化为

$$f^{(1)} = -\tau u \frac{\partial f}{\partial x} \approx -\tau u \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = \tau u \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v} \frac{dv_0}{dx} \quad (7.58)$$

于是解得分布函数近似为

$$f = f^{(0)} + \tau u \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v} \frac{dv_0}{dx} \quad (7.59)$$

得到气体在单位时间内通过  $x_0$  平面单位面积由正方输送到负方的动量通量为

$$\begin{aligned} \Pi_z &= - \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dv \int_{-\infty}^{\infty} dw muv f \\ &= - \iiint muv \left[ f^{(0)} + \tau u \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v} \frac{dv_0}{dx} \right] du dv dw \\ &= - \iiint mu^2 v \tau \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v} du dv dw \frac{dv_0}{dx} \end{aligned} \quad (7.60)$$

由式 7.13 得到气体的粘滞系数为

$$\eta = - \iiint mu^2 v \tau \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v} du dv dw = nm \tau \overline{u^2} = nk T \tau \quad (7.61)$$

气体接近平衡态时候, 可以证明粘滞系数回到式 7.14

### 7.2.3 电导率/热导率

为了简单起见, 首先讨论金属中不存在温度和密度不均匀性的纯电导问题。假设金属在沿  $x$  方向的恒定外电场  $E$  作用下, 金属中的自由电子获得一个定向运动速度, 在金属中有电流通过. 实验证明电流密度  $J_e$  与电场强度  $E$  成正比, 即 Ohm 定律 (其中比例系数  $\sigma$  是金属的电导率)

$$J_e = \sigma E \quad (7.62)$$

从微观上看, 电流密度  $J_e$  等于在单位时间内, 通过金属中单位横截面积的电子数乘以电子的电荷  $-e$ . 由于电子的无规则热运动, 电子可以向  $x$  的正向运动, 也可以向  $x$  的负向运动. 设电子的分布函数为  $f$ , 则向  $x$  的正 (负) 向运动的电子所产生的电流密度  $J_e^{+/-}$  为

$$J_e^+ = -e \int_0^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dv \int_{-\infty}^{\infty} dw (+u) f, \quad J_e^- = -e \int_{-\infty}^0 du \int_{-\infty}^{\infty} dv \int_{-\infty}^{\infty} dw (-u) f \quad (7.63)$$

由上式作差得向  $x$  的正向流动的净电流密度为

$$J_e = J_e^+ - J_e^- = -e \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dv \int_{-\infty}^{\infty} dw u f \quad (7.64)$$

如果没有外电场, 电子气处于平衡态. 自由电子是强简并 Fermi 气体。因此, 局域平衡分布为

$$f^{(0)} dv = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} dv = \frac{2m^3}{h^3} f_F dv, \quad f_F = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (7.65)$$

电子能量  $\varepsilon = \frac{m}{2}(u^2 + v^2 + w^2)$ 。如果将式 7.65 的  $f^{(0)}$  代入净电流密度, 得  $J_e = 0$ , 因为被积函数是  $u$  的奇函数. 现在  $x$  方向加上一个弱外电场  $E$ , 电子在电场力  $-eE$  的作用下,  $J_e \neq 0$ . 为了得到电流密度, 需要知道分布函数  $f$ , 为此需求解 Boltzmann 方程. 如果撤去外电场, 电子的碰撞作用会使金属将趋向平衡态 (发生驰豫过程), 在驰豫时间近似下, 应用式 7.54, 考虑系统达到稳定状态时,  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ . 忽略加电场后引起的温度/密度的不均匀性, 则  $f$  与  $r$  无关, Boltzmann 方程简化为

$$-\frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial u} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad (7.66)$$

解得分布函数为

$$f = f^{(0)} + \frac{\tau eE}{m} \frac{\partial f}{\partial u} \approx f^{(0)} + \frac{\tau eE}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u} \quad (7.67)$$

在弱电场的情形下, 第二项是加电场后分布函数小的修正项  $f^{(1)} \ll f^{(0)}$ , 代入式 7.64 得

$$J_e = -\frac{e^2 E}{m} \iiint_{\tau} u \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u} du dv dw \quad (7.68)$$

利用速度空间极坐标, 取  $u$  方向为极轴,  $u = |\nu| \cos \theta$ , 上式可改写为

$$\begin{aligned} J_e &= -2e^2 E \left(\frac{m}{h}\right)^3 \iiint \tau u^2 \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} du dv dw = -e^2 E \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left(\frac{2}{m}\right)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \tau \varepsilon^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} \cos^2 \theta \sin \theta d\varepsilon d\theta d\varphi \\ &= -\frac{16\pi}{3h^3} e^2 E \sqrt{2m} \int_0^{\infty} \tau \varepsilon^3 h \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -\frac{16\pi}{3h^3} e^2 E m \int_0^{\infty} l \varepsilon \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \end{aligned} \quad (7.69)$$

其中利用了  $\tau = \frac{l(\nu)}{\nu}$ ,  $l$  是电子自由程, 与电子速率  $\nu$ 、能量  $\varepsilon$  有关. 分情形求金属中的电流密度  $J_e$ .

**情况 1.**  $T = 0$  K

绝对零度时, Fermi 分布是一个阶梯函数, 当  $\varepsilon < \varepsilon_F$  时,  $f_F = 1$ , 当  $\varepsilon > \varepsilon_F$  时,  $f_F = 0$ , 导数是一个  $\delta$  函数

$$\frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} = -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F), \quad \varepsilon_F = \mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (7.70)$$

$\varepsilon_F$  是绝对零度时电子气的 Fermi 能级, 由上式得到金属中的电流密度

$$J_e = \frac{ne^2 l(\varepsilon_F)}{mv(\varepsilon_F)} E = \frac{ne^2 \tau(\varepsilon_F)}{m} E \quad (7.71)$$

与 Ohm 定律式 7.62 比较, 得金属的电导率

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau(\varepsilon_F)}{m} = \frac{ne^2 l(\varepsilon_F)}{mv(\varepsilon_F)} \quad (7.72)$$

由此表明电导率与  $n\tau(\varepsilon_F)$  成正比.

**情况 2.**  $T \neq 0$  K

由于电子气的 Fermi 温度  $T_F$  高达  $10^4$  K, 在通常的温度下  $T \ll T_F$ , 即  $\frac{kT}{\varepsilon_F} \ll 1$ , 此时式 7.69 对能量的积分可利用 Sommerfeld 积分展开近似表达式 5.117

$$I = - \int_0^\infty g(\varepsilon) \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \approx g(\mu) - g(0) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g''(\mu), \quad T \ll T_F \quad (7.73)$$

取  $l(\varepsilon) \approx l(\mu)$ ,  $g(\varepsilon) = \varepsilon$ , 利用上式近似得到

$$J_e = \frac{16\pi}{3h^3} e^2 m l(\mu) \mu E \quad (7.74)$$

其中,  $l(\mu) \approx l(\varepsilon_F) \approx v_F \tau(\varepsilon_F)$ , 化学势  $\mu$  为

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (7.75)$$

得到温度为  $T$  时金属的电导率为

$$\sigma = \frac{16\pi}{3h^3} e^2 m l(\mu) \mu \approx \frac{ne^2 \tau(\varepsilon_F)}{m} \left( \frac{\mu}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{ne^2 \tau(\varepsilon_F)}{m} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (7.76)$$

**情况 3.** 考虑金属中既有外电场又有温度梯度的复杂情形, 此时必须同时考虑外电场  $E$  (沿  $x$  方向) 和温度梯度  $\frac{dT}{dx}$  对电子分布函数的影响: 由于在金属内部沿  $x$  方向有一个温度梯度  $\frac{dT}{dx}$ , 将有热量从高温区域流向低温区域. 实验发现, 在单位时间内, 通过垂直于  $x$  轴的单位横截面流过的热量  $J_q$  与温度梯度成正比, 即式 7.15

$$J_q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (7.77)$$

比例系数  $\kappa$  为热导率, 负号表示热量传输的方向与温度梯度的方向相反, 向着温度降低的方向. 称为 Fourier 热传导定律. 在热传导过程中, 电子所传输的热量是电子的动能

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) \quad (7.78)$$

以  $\varepsilon$  代替式 7.64 中的  $-e$ , 得到热流  $J_q$  的统计表达式

$$J_q = \int \varepsilon u f d\nu = \iiint \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) u f du dv dw \quad (7.79)$$

由于金属内部的电场  $E$  和温度梯度  $\frac{dT}{dx}$  都沿着  $x$  方向, 因此, 分布函数  $f$  只是  $x$  的函数, 与  $yz$  无关

$$\frac{\partial f}{\partial x} \neq 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial z} = 0 \quad (7.80)$$

电子受到恒定电场的作用, 只有沿  $x$  方向有加速度

$$F_x = -\frac{eE}{m}, \quad F_y = F_z = 0 \quad (7.81)$$

金属中导电、导热过程达到稳定, 有  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ , 改写式 7.66 得到驰豫时间近似下的 Boltzmann 方程

$$u \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial u} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad (7.82)$$

其中,  $f^{(0)}$  是局域平衡的 Fermi 分布式 7.65, 其中温度  $T = T(x)$ , 化学势  $\mu = \mu(n, T(x))$ . 解得

$$f = f^{(0)} + \tau \left( \frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial u} - u \frac{\partial f}{\partial x} \right) \quad (7.83)$$

假设外电场  $E$  和温度梯度  $dT$  都很小,  $f$  和局域平衡分布函数  $f^{(0)}$  相差也很小. 一级近似下, 上式右方的  $f$  可用  $f^{(0)}$  来代替, 由此得到

$$f = f^{(0)} + \tau \left( \frac{eE}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u} - u \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} \right) \quad (7.84)$$

由式 7.65, Fermi 平衡分布函数  $f^{(0)}$  的微分形式为

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial u} = 2 \left( \frac{m}{h} \right)^3 m u \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} \quad (7.85a)$$

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = T \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varepsilon - \mu}{T} \right) = -2 \left( \frac{m}{h} \right)^3 \left[ \frac{\varepsilon}{T} \frac{dT}{dx} + T \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} \quad (7.85b)$$

代入式 7.84, 得到

$$f = f^{(0)} + 2 \left( \frac{m}{h} \right)^3 \tau u \left[ eE + \frac{\varepsilon}{T} \frac{dT}{dx} + T \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} \quad (7.86)$$

由此以及利用  $\tau = \frac{l}{v}$ , 得热流密度和电流密度分别为

$$J_q = 2 \left( \frac{m}{h} \right)^3 \int \frac{l}{v} u^2 \varepsilon^2 \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} dv \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} + 2 \left( \frac{m}{h} \right)^3 \left[ eE + T \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] \int \frac{l}{v} u^2 \varepsilon \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} dv \quad (7.87a)$$

$$J_e = -2e \left( \frac{m}{h} \right)^3 \int \frac{l}{v} u^2 \varepsilon \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} dv \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - 2e \left( \frac{m}{h} \right)^3 \left[ eE + T \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] \int \frac{l}{v} u^2 \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} dv \quad (7.87b)$$

下面来化简上两式两种流密度中的积分. 利用速度空间极坐标, 取  $u$  方向为极轴,  $u = |\nu| \cos \theta$ , 则有

$$\int \frac{l}{v} u^2 \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} dv = \frac{2}{m^2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} l \varepsilon \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} \cos^2 \theta \sin \theta d\varepsilon d\theta d\varphi = \frac{8\pi}{3m^2} \int_0^\infty l \varepsilon \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (7.88)$$

利用不可逆过程热力学中的流和驱动流的力之间的关系, 将两种流密度改写为

$$J_q = L_{11} \left( -\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right) + L_{12} \left[ E + \frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] \quad (7.89a)$$

$$J_e = L_{21} \left( -\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right) + L_{22} \left[ E + \frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] \quad (7.89b)$$

其中, 系数  $L_{ij}$  分别为

$$L_{11} = -2 \left( \frac{m}{h} \right)^3 \int \frac{l}{v} u^2 \varepsilon^2 \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} dv = -\frac{16\pi m}{3h^3} \int_0^\infty l \varepsilon^3 \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (7.90a)$$

$$L_{12} = 2e \left( \frac{m}{h} \right)^3 \int \frac{l}{v} u^2 \varepsilon \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} dv = \frac{16\pi me}{3h^3} \int_0^\infty l \varepsilon^2 \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = L_{21} \quad (7.90b)$$

$$L_{22} = -2e^2 \left( \frac{m}{h} \right)^3 \int \frac{l}{v} u^2 \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} dv = -\frac{16\pi me^2}{3h^3} \int_0^\infty l \varepsilon \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (7.90c)$$

上式表明当系统偏离平衡态不远时, 产生驱动流  $J_q J_e$  和力  $-\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} E + \frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{T} \right)$  之间呈线性关系; 而且热流和电流之间的交叉系数相等,  $L_{12} = L_{21}$ , 从而用统计物理的方法给出了 Onsager 倒易关系.

在测量热导律  $\kappa$  时, 通常是在金属内没有电流的开路条件下进行的, 即  $J_e = 0$ , 由式 7.89b 得

$$\left[ E + \frac{T}{e} \frac{d}{dT} \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] = \frac{L_{21}}{L_{22}} \left( \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right) \quad (7.91)$$

将此式代入式 7.89a, 得

$$J_q = - \left( L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (7.92)$$

与 Fourier 定律式 7.77 比较, 得到热导率

$$\kappa = \left( L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} \right) \frac{1}{T} \quad (7.93)$$

利用 Sommerfeld 展开近似积分, 将系数  $L_{ij}$  改写为

$$L_{11} = \frac{16\pi m}{3h^3} l(\mu) \mu^3 \left[ 1 + \pi^2 \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \quad (7.94a)$$

$$L_{12} = - \frac{16\pi me}{3h^3} l(\mu) \mu^2 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \quad (7.94b)$$

$$L_{22} = \frac{16\pi me^2}{3h^3} l(\mu) \mu \quad (7.94c)$$

将近似后的  $L_{ij}$  代入热导率式 7.93, 得到

$$\kappa = \frac{16\pi^3 mk^2 T}{9h^3} l(\mu) \mu \simeq \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \frac{n\tau(\varepsilon_F)}{m} \left( \frac{\mu}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}} \simeq \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \frac{n\tau(\mu_0)}{m} \quad (7.95)$$

Lorentz 常量给出热导率和电导率的比值 (采用式 7.76 和式 7.95)

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 = 2.443 \times 10^{-8} \Omega \cdot K^{-2} \quad (7.96)$$

Lorentz 常量是一个普适常数, 该式称为 piedemann-Franz 定律,  $L$  的实验值与温度有关, 并且对不同的金属有变化。

### 7.3 H-定理

$H$ -定理是 Boltzmann 推导出的动力学方程的自然结果, 可以反映熵的变化关系, 满足 Boltzmann 方程的  $f_1$  的确不可逆地到达其平衡态。H 定理的具体表述为: 如果  $f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  满足 Boltzmann 方程, 则  $H$ -定理表示为

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad (7.97)$$

其中  $H(t)$  为  $f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  的泛函:

$$H(t) \equiv \int d^3\mathbf{q} d^3\mathbf{p} f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \ln f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = N \overline{\ln f_1} \quad (7.98)$$

$N = d^3\mathbf{q} d^3\mathbf{p} f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  为气体的分子数为时间求导不变常数。 $H$  是时间的函数, 它的时间变化率为

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{q}_1 d^3\mathbf{p}_1 \frac{\partial f_1}{\partial t} (\ln f_1 + 1) = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{q}_1 d^3\mathbf{p}_1 \frac{\partial f_1}{\partial t} \ln f_1 \quad (7.99)$$

代入单粒子分布函数  $f_1$  满足的 Boltzmann 方程式 7.50 得到 (第一项积分为 0)

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= - \int d^3\mathbf{q}_1 d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 d^2\mathbf{b} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| [f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \cdot f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2, t) - f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1, t) \cdot f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2, t)] \ln f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \\ &= - \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{q} d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 d^2\mathbf{b} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| [f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2) - f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2)] \ln (f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2)) \\ &= - \frac{1}{4} \int d^3\mathbf{q} d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 d^2\mathbf{b} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| [f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2) - f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2)] [\ln (f_1^{p_1} f_1^{p_2}) - \ln (f_1^{p'_1} f_1^{p'_2})] \end{aligned} \quad (7.100)$$

其中调换过程应用了  $|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| = |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2|$ , 故将  $((\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, \mathbf{b}'))$  与  $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{b})$  对换。由上式明显可以看出, 不论是  $f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2) > f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2)$ , 还是  $f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2) < f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2)$ , 上式方括号中的两个量大于 0, 由此证明了 H-定理式 7.97。

### 7.3.1 细致平衡原理

气体达到平衡态之后,  $H$  函数不再随时间下降, 因此  $dH/dt = 0$  满足的必要条件是:

$$f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2) = f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2) \quad (7.101a)$$

$$\ln f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) + \ln f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2) = \ln f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1) + \ln f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2) \quad (7.101b)$$

在任意的位置  $\mathbf{q}$  处, 气体达到热平衡, 相空间每一点的粒子正反碰撞彼此抵消、保持平衡, 该条件称之为细致平衡条件。下面讨论当气体达到平衡态时的性质。式 7.101b 表明当气体达到总的平衡态时,  $\ln f$  为守恒量。弹性碰撞存在五个碰撞守恒量: 粒子数、动量三个分量、能量, 一般取  $f_1$  为

$$\ln f_1 = \alpha(\mathbf{q}) - \alpha(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{p} - \beta(\mathbf{q}) \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right) \quad (7.102)$$

引入外场势能得到:

$$f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathcal{N}(\mathbf{q}) \exp \left[ -\alpha(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{p} - \beta(\mathbf{q}) \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q}) \right) \right] \quad (7.103)$$

分布函数  $f_1$  依赖于位置  $\mathbf{q}$ , 称之为局域平衡。尽管该局域平衡分布在碰撞过程中保持不变, 但由于流项作用, 碰撞过程中  $f_1$  将不断演化。满足  $[H_1, f_1] = 0$  时  $f_1$  达到总平衡, 需要  $\mathcal{N}, \beta$  为常数,  $\alpha = 0$ 。如果  $f_1$  仅是  $H_1$  或其它守恒量的函数, 则  $[H_1, f_1] = 0$  满足。在式 7.102 中, 只要  $\mathcal{N}, \beta$  是常数, 以及  $\alpha = 0$ ,  $[H_1, f_1] = 0$  满足。根据  $f_1$  的归一化到粒子数  $N = d^3 \mathbf{q} d^3 \mathbf{p} f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ , 得到

$$f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = n \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{\beta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2}{2m} \right] \quad (7.104)$$

其中  $\mathbf{p}_0 = \langle \mathbf{p} \rangle = m\alpha/\beta$  是气体的平均动量, 如果容器是静止的, 则平均动量为零。计算动量的方差为:

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle = \left\langle p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right\rangle = \frac{3m}{\beta} \quad (7.105)$$

考察由两种气体组成的混合气体达到平衡态时的性质, 假设系统中存在气体 a 与气体 b, 在同一个外场中运动, 两体相互作用势为:  $V_{\alpha, \beta}(\mathbf{q}^{(\alpha)} - \mathbf{q}^{(\beta)})$ ,  $\alpha, \beta = a, b$ , 两种气体的单粒子分布函数分别为  $f_1^{(a)}$  和  $f_1^{(b)}$ , 可以得到气体粒子之间的碰撞项为:

$$C_{\alpha, \beta} = - \int d^3 \mathbf{p}_2 d^2 \Omega \left| \frac{d\sigma_{\alpha, \beta}}{d\Omega} \right| \cdot |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \left[ f_1^{(a)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \cdot f_1^{(\beta)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2, t) - f_1^{(a)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1, t) \cdot f_1^{(\beta)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2, t) \right] \quad (7.106)$$

故对  $f_1^{(a)}$  和  $f_1^{(b)}$  的演化方程化为如下的推广的 Boltzmann 方程:

$$\frac{\partial f_1^{(a)}}{\partial t} = - [f_1^{(a)}, H_1^{(a)}] + C_{a, a} + C_{a, b}, \quad (7.107a)$$

$$\frac{\partial f_1^{(b)}}{\partial t} = - [f_1^{(b)}, H_1^{(b)}] + C_{b, a} + C_{b, b}. \quad (7.107b)$$

如果上式中右边都等于 0, 则系统达到稳恒态:  $\partial f_1^{(a)}/\partial t = \partial f_1^{(b)}/\partial t = 0$ , 则气体 a 与气体 b 分别达到平衡态:  $f_1^{(a)} \propto e^{-\beta_a H_1^{(a)}}$ ,  $f_1^{(b)} \propto e^{-\beta_b H_1^{(b)}}$ 。如果  $C_{a,b} = C_{b,a} = 0$ , 即不同粒子之间不存在碰撞, 要求  $C_{a,b} = C_{b,a} = 0$  导致如下的约束:

$$f_1^{(a)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \cdot f_1^{(b)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2, t) = f_1^{(a)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1, t) \cdot f_1^{(b)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2, t) \quad (7.108)$$

由此得到不同气体之间的平衡条件为:

$$\beta_a H_1^{(a)}(\mathbf{p}_1) + \beta_b H_1^{(b)}(\mathbf{p}_2) = \beta_a H_1^{(a)}(\mathbf{p}'_1) + \beta_b H_1^{(b)}(\mathbf{p}'_2) \quad (7.109)$$

由于系统的总能量  $H_1^{(a)} + H_1^{(b)}$  守恒, 因此不同气体之间的平衡条件为  $\beta_a = \beta_b = \beta_0$  写成更浅显的形式, 则两种气体分子的平均动能相等:

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a} \right\rangle = \left\langle \frac{\mathbf{p}_b^2}{2m_b} \right\rangle = \frac{3}{2\beta} \quad (7.110)$$

从上式可以看出  $\beta$  的物理含义为与系统的经验温度有关。写出  $\beta$  与温度  $T$  的关系, 利用分子运动论可以得到气体的压强为:  $P = n/\beta$ , 同样可以得到冷度  $\beta = 1/k_B T$ 。

### 7.3.2 H-定理和熵函数

通过 H 函数引入 Boltzmann 熵

$$S_B(t) = -k_B H(t) \quad (7.111)$$

根据 H-定理, 在系统从非平衡态向平衡态演化过程中, 系统的 Boltzmann 熵只能增加。因为  $H(t)$  是单粒子分布函数  $f_1$  的泛函, 因此 Boltzmann 熵的定义更加普适, 对非平衡态、平衡态都适用。

$$\begin{aligned} H &= V \int d^3 \mathbf{p} f_1(\mathbf{p}) \ln f_1(\mathbf{p}) \\ &= V \int d^3 \mathbf{p} n (2\pi m k_B T)^{-3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) \left[ \ln\left(\frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}\right) - \frac{p^2}{2m k_B T} \right] \\ &= N \left[ \ln\left(\frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}\right) - \frac{3}{2} \right] \end{aligned} \quad (7.112)$$

得到 Boltzmann 熵

$$S_B = -k_B H(t) = N k_B \left[ \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) - \ln\left(\frac{N}{V}\right) \right] \quad (7.113)$$

### 7.3.3 守恒定律/流体力学方程

先讨论两体碰撞过程中微观守恒量, 例如守恒量  $\chi$  满足:

$$\chi(\mathbf{q}, \mathbf{p}_1, t) + \chi(\mathbf{q}, \mathbf{p}_2, t) = \chi(\mathbf{q}, \mathbf{p}'_1, t) + \chi(\mathbf{q}, \mathbf{p}'_2, t) \quad (7.114)$$

这里  $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  和  $(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2)$  分别为碰撞前和碰撞后两个粒子的动量。微观守恒量满足如下的宏观性质:

$$J_\chi(\mathbf{q}, t) = \int d^3 \mathbf{p} \chi(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \frac{df_1}{dt} \Big|_c (\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = 0 \quad (7.115)$$

代入 Boltzmann 方程式 7.50 得到

$$\begin{aligned} J_\chi(\mathbf{q}, t) &= \int d^3\mathbf{p} \chi(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_1} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right] f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = 0 \\ &= \int d^3\mathbf{p} \left\{ \left[ \partial_t + \frac{1}{m} p_\alpha \partial_\alpha + F_\alpha \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \right] (\chi f_1) - f_1 \left[ \partial_t + \frac{1}{m} p_\alpha \partial_\alpha + F_\alpha \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \right] \chi \right\} = 0 \end{aligned} \quad (7.116)$$

上式中第三项为对动量空间的全导数项(散度)再对动量空间积分, 体积分变成对无穷远处的面积分, 结果为 0。采用动量空间的平均值, 将上式改写为:

$$\partial_t(n\langle\chi\rangle) + \partial_\alpha \left( n \left\langle \frac{p_\alpha}{m} \chi \right\rangle \right) - n \langle \partial_t \chi \rangle - n \left\langle \frac{p_\alpha}{m} \partial_\alpha \chi \right\rangle - n F_\alpha \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial p_\alpha} \right\rangle = 0 \quad (7.117)$$

1、粒子数守恒方程。取  $\chi = 1$ , 则有粒子数守恒方程

$$\partial_t n + \partial_\alpha (n u_\alpha) = 0 \quad (7.118)$$

其中  $\mathbf{u}$  为流体元的平均运动速度。引入粒子的质量密度  $\rho \equiv nm$ , 则上式改写为质量守恒方程

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (7.119)$$

2、动量守恒方程。根据流体元中分子的无规则运动速度:  $\mathbf{V} \equiv \mathbf{p}/m - \mathbf{u}$  ( $\mathbf{V}$  即流体元中的分子扣除了平均运动速度  $\mathbf{u}$  之后的速度)。取  $\chi = \mathbf{V}$ , 并代入式 7.117, 得到:

$$\partial_\beta \left( n \langle (u_\beta + V_\beta) V_\alpha \rangle \right) + n \partial_t u_\alpha + n \partial_\beta u_\alpha \langle (u_\beta + V_\beta) \rangle - n \frac{F_\alpha}{m} = 0 \quad (7.120)$$

其中利用了  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  变量的独立性, 即:  $\partial_t p_\alpha = \partial_\alpha p_\beta = 0$ 。再利用  $\langle V_\alpha \rangle = 0$ , 得到流体的动量守恒方程:

$$\partial_t u_\alpha + u_\beta \partial_\beta u_\alpha = \frac{F_\alpha}{m} - \frac{1}{mn} \partial_\beta \mathcal{P}_{\alpha\beta} \quad (7.121)$$

引入了压强张量

$$\mathcal{P}_{\alpha\beta} \equiv mn \langle V_\alpha V_\beta \rangle = \rho \langle V_\alpha V_\beta \rangle \quad (7.122)$$

流体的动量守恒方程写为张量的形式:

$$\mathbf{D}_t \mathbf{u} \equiv (\partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \mathbf{f} - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathcal{P} \quad (7.123)$$

式中  $\mathbf{f} \equiv \mathbf{F}/m$  为单位质量流体元受到的外力。 $\mathbf{D}_t \equiv \partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla$  为随体导数或物质导数, 物理意义为, 跟着流体元共同运动的观测者测到的流体宏观物理量对时间的导数。

3、能量守恒方程。首先定义单位体积的流体元的内能为:

$$\varepsilon \equiv n \left\langle \frac{mV^2}{2} \right\rangle = \frac{\rho}{m} \left\langle \frac{mV^2}{2} \right\rangle \quad (7.124)$$

取  $\chi = mV^2/2$ , 代入式 7.117, 利用  $\mathbf{p}/m = \mathbf{u} + \mathbf{V}$ , 以及  $\langle V_\alpha \rangle = 0$ , 得到:

$$\partial_t \varepsilon + \partial_\alpha (u_\alpha \varepsilon) + \partial_\alpha \left( n \left\langle V_\alpha \frac{mV^2}{2} \right\rangle \right) + P_{\alpha\beta} \partial_\alpha u_\beta = 0 \quad (7.125)$$

引入流体元的能流矢量  $\mathbf{q}$ :

$$q_\alpha \equiv \frac{nm}{2} \langle V_\alpha V^2 \rangle = \frac{1}{2} \rho \langle V_\alpha V^2 \rangle \quad (7.126)$$

代入式 7.125, 得到流体的能量守恒方程:

$$\partial_t \epsilon + \partial_\alpha (\epsilon u_\alpha) = -\partial_\alpha q_\alpha - \mathcal{P}_{\alpha\beta} \partial_\alpha u_\beta = -\partial_\alpha q_\alpha - \frac{1}{2} \mathcal{P}_{\alpha\beta} (\partial_\alpha u_\beta + \partial_\beta u_\alpha) \quad (7.127)$$

引入速度变形张量  $\mathcal{S}$ :

$$\mathcal{S}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\partial_\alpha u_\beta + \partial_\beta u_\alpha) \quad (7.128)$$

将能量守恒方程改写为张量形式:

$$\partial_t \epsilon + \nabla \cdot (c \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \mathcal{P} : \mathcal{S} \quad (7.129)$$

则方程式 7.119、式 7.123、式 7.129 构成了流体力学方程组。如果压强张量  $\mathcal{P}$  和热流矢量  $\mathbf{q}$  作为流体元的密度、速度和温度(内能)的函数, 则流体力学方程组就是封闭的。

## 7.4 涨落理论

### 7.4.1 涨落的广义系综理论

对于一系列广延量:  $X_1, X_2, \dots$ ; 对应的强度量  $y_1, y_2, \dots$ , 对于物理量写出全微分  $S = S(X_1, X_2, \dots)$ ,  $dS = y_1 dX_1 + y_2 dX_2 + \dots$ , 考虑一个含有系统、环境的微正则巨系综, 系统和环境的广延量总量守恒, 强度量相同。基矢选取  $|T\rangle = |s \otimes R\rangle$ , 满足本征方程以及熵条件

$$\hat{X}_i |T\rangle = \hat{X}_i |s \otimes R\rangle = [X_i(s) + X_i^R(R)] |s \otimes R\rangle \quad (7.130a)$$

$$S_T(\{X_i + X_i^R\}) = k_B \ln \Omega_T(\{X_i + X_i^R\}) \quad (7.130b)$$

给出概率

$$\begin{aligned} p_s &= \sum_{|R\rangle} \frac{1}{\Omega_T} = \frac{\Omega_R(\{X_i^R\})}{\Omega_T(\{X_i^T\})} = \frac{1}{\Omega_T} e^{S_R(\{X_i^T - X_i(s)\})/k_B} \\ &= \frac{1}{\Omega_T} e^{S_R[\{\bar{X}_i^R - (X_i(s) - \bar{X}_i)\}/k_B]} = \frac{1}{\Omega_T} \exp \left\{ \frac{\bar{S}_R}{k_B} - \frac{X_i(s) - \bar{X}_i}{k_B} \left( \frac{\partial \bar{S}_R}{\partial \bar{X}_i^R} \right) + \dots \right\} \\ &= \frac{1}{\Omega_T} e^{\bar{S}_R/k_B - \sum_i y_i (X_i - \bar{X}_i)/k_B} = \frac{1}{\Xi} e^{-\sum_i y_i X_i(s)/k_B} \end{aligned} \quad (7.131)$$

其中, 广义配分函数

$$\Xi(y_1, y_2, \dots) = \sum e^{-\sum_i y_i X_i(s)/k_B} \quad (7.132)$$

物理量的平均值

$$\begin{aligned} \bar{X}_l &= \sum_s X_l(s) p_s = \frac{1}{\Xi} \sum_s X_l(s) e^{-\sum_i y_i X_i(s)/k_B} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_s (-k_B) \frac{\partial}{\partial y_l} e^{-\sum_i y_i X_i(s)/k_B} = \frac{1}{\Xi} (-k_B) \frac{\partial}{\partial y_l} \sum_s e^{-\sum_i y_i X_i(s)/k_B} \\ &= -k_B \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial y_l} = -k_B \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_l} \right)_{\{y_i \neq l\}} \end{aligned} \quad (7.133)$$

根据乘积的均值

$$\begin{aligned} \overline{X_l X_m} &= \frac{1}{\Xi} \sum_s X_l(s) X_m(s) e^{\sum_i y_i X_i(s)/k_B} = k_B^2 \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial y_l \partial y_m} \\ &= k_B^2 \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial y_l \partial y_m} + k_B^2 \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_l} \right) \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_m} \right) = k_B^2 \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial y_l \partial y_m} + \bar{X}_l \bar{X}_m \end{aligned} \quad (7.134)$$

得到方差均值为

$$\begin{aligned}\overline{\Delta X_l \Delta X_m} &= \overline{(X_l - \bar{X}_l)(X_m - \bar{X}_m)} = \overline{X_l X_m} - \bar{X}_l \bar{X}_m = k_B^2 \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial y_l \partial y_m} \\ &= -k_B \left( \frac{\partial X_l}{\partial y_m} \right)_{\{y_i \neq m\}} = -k_B \left( \frac{\partial X_m}{\partial y_l} \right)_{\{y_i \neq l\}}\end{aligned}\quad (7.135)$$

如果函数满足  $f = f(\{X_l\})$  以及  $g = g(\{X_l\})$ , 给出一般的方差均值

$$\begin{aligned}\overline{\Delta f \Delta g} &= \sum_{lm} \left( \frac{\partial f}{\partial X_l} \right) \left( \frac{\partial g}{\partial y_m} \right) \overline{\Delta X_l \Delta y_m} = - \sum_{lm} \left( \frac{\partial f}{\partial X_l} \right) \left( \frac{\partial g}{\partial y_m} \right) k_B \delta_{lm} \\ &= -k_B \sum_l \left( \frac{\partial f}{\partial X_l} \right) \left( \frac{\partial g}{\partial y_l} \right) = -k_B \sum_l \left( \frac{\partial f}{\partial y_l} \right) \left( \frac{\partial g}{\partial X_l} \right) \\ &= -k_B \sum_l \sum_m \left( \frac{\partial f}{\partial X_l} \right) \left( \frac{\partial g}{\partial X_m} \right) \left( \frac{\partial X_l}{\partial y_l} \right) = -k_B \sum_l \sum_m \left( \frac{\partial f}{\partial y_l} \right) \left( \frac{\partial g}{\partial y_m} \right) \left( \frac{\partial y_m}{\partial X_l} \right)\end{aligned}\quad (7.136)$$

例如考虑全微分关系:  $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$

(1) 正则系综中保持  $T, V, N$  不变, 得到

$$\overline{\Delta E^2} = -k_B \left( \frac{\partial U}{\partial [1/T]} \right)_{NV} = k_B T^2 C_V \quad (7.137)$$

(2) 巨正则系综中保持  $T, V, \mu$  不变, 得到

$$\overline{\Delta N^2} = -k_B \left( \frac{\partial N}{\partial [-\mu/T]} \right)_{TV} = k_B T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{TV} = \frac{k_B TN^2 \kappa_T}{V} \quad (7.138a)$$

$$\overline{\Delta E^2} = -k_B \left( \frac{\partial U}{\partial [1/T]} \right)_{\mu/TV} = k_B T^2 C_V + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{TV}^2 \overline{\Delta N^2} \quad (7.138b)$$

$$\overline{\Delta E \Delta N} = -k_B \left( \frac{\partial U}{\partial [-\mu/T]} \right)_{TV} = k_B T \left( \frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{TV} = k_B T \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{TV} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{TV} = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{TV} \overline{\Delta N^2} \quad (7.138c)$$

(3) 广义系综中保持  $T, p, \mu$  不变, 得到

$$\overline{\Delta V^2} = \overline{\Delta N^2 \nu^2} = \overline{\Delta N^2} \nu^2 = \frac{k_B TN^2}{V} \kappa_T \frac{V^2}{N^2} = k_B TV \kappa_T \quad (7.139a)$$

$$\overline{\Delta T \Delta V} = 0 \quad (7.139b)$$

或者从能量展开的角度, 把  $E(S, V)$  在  $(\bar{S}, \bar{V})$  附近作 Taylor 展开, 准确到  $\Delta S$  与  $\Delta V$  的二阶项, 有

$$\begin{aligned}\Delta E &= E(S, V) - \bar{E}(\bar{S}, \bar{V}) = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \Delta V + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S (\Delta V)^2 \right] \\ &= T \Delta S - p \Delta V + \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V)\end{aligned}\quad (7.140)$$

得到系统出现偏差为  $\Delta p$ 、 $\Delta V$ 、 $\Delta T$ 、 $\Delta S$  的概率为

$$p = p_m \exp \frac{-\Delta E + p \Delta S - p \Delta V}{kT} = p_m \exp \left( \frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT} \right) \quad (7.141)$$

要求温度、体积的涨落, 可以以  $T, V$  为自变量, 则  $\Delta S$  和  $\Delta p$  可表示为  $\Delta T$  和  $\Delta V$  的函数

$$\Delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V \quad (7.142a)$$

$$\Delta p = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V \quad (7.142b)$$

代入式 7.141 得到

$$p(\Delta T, \Delta V) = p_m \exp \left[ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] \quad (7.143)$$

系统的温度的涨落为

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta T)^2} &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta T)^2 p(\Delta T, \Delta V) d(\Delta T) d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta T, \Delta V) d(\Delta T) d(\Delta V)} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\Delta T)^2 \exp \left[ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right] d(\Delta T)}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right] d(\Delta T)} = \frac{kT^2}{C_V} \end{aligned} \quad (7.144)$$

系统的体积的涨落为

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta V)^2} &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta V)^2 \exp \left[ \frac{1}{2kT} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ \frac{1}{2kT} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta V)} \\ &= -kT \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = kTV\kappa_T \end{aligned} \quad (7.145)$$

以及  $T$  和  $V$  的涨落的相关函数（相关函数  $\overline{\Delta x \Delta y}$  衡量  $x$  和  $y$  的统计相关程度）

$$\begin{aligned} \overline{\Delta T \Delta V} &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta T \Delta V \exp \left[ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta T) d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta T) d(\Delta V)} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Delta T \exp \left[ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right] d(\Delta T) \int_{-\infty}^{\infty} \Delta V \exp \left[ \frac{1}{2kT} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right] d(\Delta T) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ \frac{1}{2kT} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta V)} = 0 \end{aligned} \quad (7.146)$$

温度和体积的相对涨落

$$\frac{\overline{(\Delta T)^2}}{T^2} = \frac{k}{C_V}, \quad \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = \frac{kT\kappa_T}{V} \quad (7.147)$$

粒子数密度的涨落和体积的涨落有关，这是因为  $N = nV$

$$\frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta V}{V} = 0, \quad \frac{\overline{(\Delta n)^2}}{n^2} = \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = \frac{kT}{V} \kappa_T \quad (7.148)$$

要求熵、压强的涨落，可以选取  $S$  和  $p$  作为自变量，而把  $\Delta T$  和  $\Delta V$  作为  $\Delta S$  和  $\Delta p$  的函数

$$\Delta T = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p = \frac{T}{C_p} \Delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p \quad (7.149a)$$

$$\Delta V = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta S + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta S + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p \quad (7.149b)$$

代入式 7.141 得到

$$p(\Delta S, \Delta p) = p_m \exp \left[ -\frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2 + \frac{1}{2kT} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\Delta p)^2 \right] \quad (7.150)$$

系统的熵的涨落为

$$\overline{(\Delta S)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta S)^2 p(\Delta S, \Delta p) d(\Delta S) d(\Delta p)}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta S, \Delta p) d(\Delta S) d(\Delta p)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\Delta S)^2 \exp \left[ -\frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2 \right] d(\Delta S)}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2 \right] d(\Delta S)} = kC_p \quad (7.151)$$

压强的涨落为

$$\overline{(\Delta p)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta p)^2 p(\Delta S, \Delta p) d(\Delta S) d(\Delta p)}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta S, \Delta p) d(\Delta S) d(\Delta p)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\Delta p)^2 \exp\left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2\right] d(\Delta p)}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2\right] d(\Delta p)} = -kT \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \quad (7.152)$$

熵和压强涨落的相关函数

$$\overline{\Delta S \Delta p} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta S \Delta p p(\Delta S, \Delta p) d(\Delta S) d(\Delta p)}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta S, \Delta p) d(\Delta S) d(\Delta p)} = 0 \quad (7.153)$$

可以给出一些不独立的统计量的涨落, 如温度和熵的涨落

$$\overline{\Delta T \Delta S} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta T \Delta V} = \frac{C_V}{T} \overline{(\Delta T)^2} = kT \quad (7.154a)$$

$$\overline{\Delta p \Delta V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \overline{(\Delta V)^2} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \overline{\Delta T \Delta V} = -kT \quad (7.154b)$$

$$\overline{\Delta S \Delta V} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \overline{\Delta S \Delta p} = \frac{kT}{C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7.154c)$$

$$\overline{\Delta T \Delta p} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta T \Delta V} = \frac{kT^2}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (7.154d)$$

#### 7.4.2 涨落的空间/时间相关性

1、涨落的空间相关性:

由于系统中粒子之间的相互作用和粒子全同性的影响, 在系统空间中某点的扰动将会影响空间中另一点的涨落。以密度涨落的相关性为例, 设在系统内有两个小体积元  $dV$ ,  $dV'$ , 它们的位置矢量分别为  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r}'$ , 这两个小体积元所在处的粒子数密度分别为  $n(\mathbf{r})$ ,  $n(\mathbf{r}')$ 。 $n(\mathbf{r})$  和它的统计平均值  $\bar{n}(\mathbf{r})$  之差的平均值为零

$$\overline{\Delta n} = \overline{n(\mathbf{r}) - \bar{n}(\mathbf{r})} = 0 \quad (7.155)$$

定义密度的空间关联函数

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overline{[n(\mathbf{r}) - \bar{n}(\mathbf{r})][n(\mathbf{r}') - \bar{n}(\mathbf{r}')]}$$

如果在空间不同点的涨落彼此独立, 则

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overline{[n(\mathbf{r}) - \bar{n}(\mathbf{r})][n(\mathbf{r}') - \bar{n}(\mathbf{r}')] = 0}, \quad \mathbf{r} \neq \mathbf{r}' \quad (7.157)$$

反之, 如果  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \neq 0$ , 表示空间不同点的密度涨落存在着关联。对于均匀系统, 如气体或液体, 关联函数  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  只是  $\mathbf{r}$  和  $\mathbf{r}'$  间距离  $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  的函数,  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(r), g(r)$  为

$$g(r) = \overline{[n(\mathbf{r}) - \bar{n}][n(0) - \bar{n}]}, \quad \bar{n} = \bar{n}(r) = \bar{n}(0) \quad (7.158)$$

一般两点间的距离越大, 相互影响就越小, 关联函数  $g(r)$  随  $r$  的增加而减小。如果在  $r \sim \xi$  的距离内, 相关性是显著的, 而  $r > \xi$  时,  $g(r)$  很小, 以至于可以忽略, 则量  $\xi$  可以作为空间相关范围的量度, 定义  $\xi$  为关联长度。为了求得关联函数  $g(r)$ , 将密度偏差  $\Delta n$  作 Fourier 展开

$$\Delta n = n(\mathbf{r}) - \bar{n} = \frac{1}{V} \sum_k n_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad n_k = \int [n(\mathbf{r}) - \bar{n}] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (7.159)$$

其中,  $V$  为系统的体积,  $n_k$  是  $\Delta n$  的 Fourier 分量, 由于  $\Delta n$  是实数, 式子两边取复共轭, 得到

$$\Delta n = \frac{1}{V} \sum_k n_k^* e^{-ik \cdot r} = \frac{1}{V} \sum_k n_{-k}^* e^{ik \cdot r} \quad (7.160)$$

将上两式比较得到

$$n_k = n_{-k}^* \quad (7.161)$$

写出

$$|n_k|^2 = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [n(\mathbf{r}) - \bar{n}] [n(\mathbf{r}') - \bar{n}] e^{-ik \cdot (r-r')} \quad (7.162)$$

并取统计平均, 并考虑到求积分和求平均的次序可以交换, 得

$$\overline{|n_k|^2} = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) e^{-ik \cdot (r-r')} = \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{R} g(\mathbf{R}) e^{-ik \cdot \mathbf{R}} = V g_k \quad (7.163)$$

其中,  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ ,  $g_k$  是关联函数  $g(\mathbf{r})$  的 Fourier 分量

$$g_k = \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) e^{-ik \cdot \mathbf{r}} \quad (7.164)$$

逆变换为

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_k g_k e^{ik \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{V^2} \sum_k \overline{|n_k|^2} e^{ik \cdot \mathbf{r}} \quad (7.165)$$

现以流体系统为例求关联函数  $g(r)$ . 选择温度  $T$  和密度  $n$  为独立变量. 由于温度和体积的统计独立性, 在考虑密度涨落时可假设系统的温度  $T$  固定, 并假设系统的体积保持不变. 按照涨落的准热力学理论, 由式 7.141 给出系统的自由能有偏差  $\Delta F = F - \bar{F} = \Delta E - T \Delta S$  的概率是

$$p(\Delta F) \propto e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}}, \quad \Delta F = \int (f - \bar{f}) d\mathbf{r} \quad (7.166)$$

$\Delta F$  表示为自由能密度偏差  $\Delta f = f - \bar{f}$  体积分, 其中积分遍及整个流体体积. 将  $\Delta f$  展开成密度偏差  $\Delta n$  和密度梯度  $\nabla n$  的幂级数, 由于流体的总粒子数恒定, 无论  $\Delta n$  大于零还是小于零, 涨落总是使得系统的自由能增加, 达到平衡态时自由能极小. 因此, 展开式中的  $\Delta n$  项的系数必为零,  $\Delta f$  展开式中与  $\Delta n$  有关的最低阶项为  $\Delta n$  的平方项  $(\Delta n)^2$ . 对于空间均匀的流体, 空间中不存在一个特定的方向, 因此,  $\Delta f$  的展开式中不可能含有密度梯度  $\nabla n$  的线性项, 含有  $\nabla n$  的最低阶项为  $\nabla n$  的平方项  $(\nabla n)^2$ . 所以, 保留  $\Delta n$  和  $\nabla n$  的最低阶项的  $\Delta f$  的展开式为

$$\Delta f = f - \bar{f} = \frac{a}{2} (\Delta n)^2 + \frac{b}{2} (\nabla n)^2 \quad (7.167)$$

其中,  $a$ 、 $b$  为与温度有关的系数. 可得  $a = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n^2} \right)_T$ . 考虑到  $\mu = \left( \frac{\partial f}{\partial n} \right)_T$  及  $d\mu = -s dT + v dp$ , 其中,  $\mu$ 、 $s$ 、 $v$  分别为一个分子的化学势、熵和体积, 可将  $a$  表示为

$$a = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n^2} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = v \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_T = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \quad (7.168)$$

热力学中平衡稳定条件要求  $\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0$ , 即  $\left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_T > 0$ , 因此,  $a > 0$ . 在临界点时  $\left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_T = 0$ ,  $a = 0$ , 故应选取  $a \geq 0$ . 据此 Landau 取在临界点附近有  $a = a_0 |T - T_c|$ , 其中,  $a_0 > 0$  且是与温度  $T$  无关的常数.

对于均匀流体,  $n$  为常数的均匀状态是最概然状态, 此时自由能取极小值, 因此, 在临界点附近取  $b$  为大于零的常数. 由 Fourier 变换的式 7.159, 可得  $(\Delta n)^2$  和  $(\nabla n)^2$  的 Fourier 变换分别为

$$\begin{aligned} [\Delta n(\mathbf{r})]^2 &= \frac{1}{V^2} \sum_{k,k'} n_k^* n_{k'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \\ [\nabla n(\mathbf{r})]^2 &= \frac{1}{V^2} \sum_{k,k'} n_k^* n_{k'} \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (7.169)$$

得到自由能密度的偏差

$$\Delta f = \frac{1}{2V^2} \sum_{k,k'} n_k^* n_{k'} (a + b\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \quad (7.170)$$

于是得自由能的偏差

$$\Delta F = \frac{1}{2V^2} \sum_{k,k'} n_k^* n_{k'} (a + b\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') \int e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{2V} \sum_k (a + b\mathbf{k}^2) |n_k|^2 \quad (7.171)$$

上面推导利用了公式  $\frac{1}{V} \int e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{k,k'}$ , 将  $\Delta F$  代入概率式 7.166, 得

$$p(\Delta F) \propto \exp \left[ -\frac{1}{2V k_B T} \sum_k (a + b\mathbf{k}^2) |n_k|^2 \right] = \prod_k \exp \left[ -\frac{1}{2V k_B T} (a + b\mathbf{k}^2) |n_k|^2 \right] \quad (7.172)$$

可知  $p$  是密度偏差  $\Delta n(\mathbf{r})$  的各个 Fourier 分量  $n_k$  的 Gauss 分布函数的乘积, 而且各个  $n_k$  对涨落的贡献是统计独立的. 故出现密度偏差  $\Delta n$  的 Fourier 分量  $n_k$  的概率

$$p(n_k) \propto \exp \left( -\frac{1}{2V k_B T} (a + b\mathbf{k}^2) |n_k|^2 \right) \quad (7.173)$$

利用 Gauss 分布函数的积分公式, 得  $n_k$  的涨落为

$$\frac{1}{|n_k|^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2V k_B T} (a + b\mathbf{k}^2) |n_k|^2 \right] |n_k|^2 dn_k}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2V k_B T} (a + b\mathbf{k}^2) |n_k|^2 \right] dn_k} = \frac{V k_B T}{a + b\mathbf{k}^2} \quad (7.174)$$

代入关联函数式 7.165, 得到关联函数 (宏观尺度体积  $V$  波矢  $\mathbf{k}$  可看作准连续, 求和可化为对  $k$  积分)

$$g(r) = \frac{k_B T}{V} \sum_k \frac{1}{a + b\mathbf{k}^2} e^{ik \cdot r} = \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{a + b\mathbf{k}^2} e^{ik \cdot r} d\mathbf{k} = \frac{k_B T}{4\pi b} \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (7.175)$$

其中定义

$$\xi = \sqrt{\frac{b}{a}} \quad (7.176)$$

式 7.175 描述了在相距为  $r$  的两点之间的密度涨落的关联, 关联主要出现在  $r \leq \xi = \sqrt{\frac{b}{a}}$  的范围内,

当  $r > \xi$  时关联函数  $g(r)$  随着  $r$  增加而迅速衰减为 0. 因此,  $\xi$  称为关联长度. 在 Landau 理论中  $a = a_0 |T - T_c|$ ,  $a_0 > 0$ ,  $b > 0$ , 令  $t = \frac{T - T_c}{T_c}$ , 则在临界点附近关联长度可表示为

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \quad \nu = \frac{1}{2} \quad (7.177)$$

上式表示当温度  $T \rightarrow T_c$  时, 关联长度趋于无穷大. 这就是说, 当系统的温度接近临界温度时, 整个系统的密度涨落都存在着重大的关联, 此时关联函数可表示为

$$g(r) \simeq \frac{k_B T}{4\pi b r} \propto \frac{1}{r} \quad (7.178)$$

接近临界温度时关联长度趋于无穷大, 这是临界现象的本质特征, 系统在临界点附近的许多性质都与关联长度的发散密切相关. 根据式 7.158 计算分子数的涨落为

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [n(\mathbf{r}) - \bar{n}] [n(\mathbf{r}') - \bar{n}] = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = V \int d\mathbf{R} g(\mathbf{R}) \quad (7.179)$$

代入式 7.175, 得

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \frac{V k_B T}{4\pi b} \int d\mathbf{R} \frac{1}{R} e^{-\frac{R}{\xi}} = \frac{V k_B T}{b} \xi^2 \quad (7.180)$$

说明临界点附近分子数涨落的反常增大与关联长度的发散密切相关. 还可以代入式 7.148 得到

$$\kappa_T = \frac{1}{b} \left( \frac{V}{\bar{N}} \right)^2 \xi^2 \quad (7.181)$$

说明临界点附近等温压缩系数的发散也与关联长度的发散密切相关, 考虑和关联长度的关系, 得

$$\kappa_T \sim |t|^{-2\nu} \quad (7.182)$$

由此可见, 按照 Landau 理论, 在临界点附近  $\kappa_T \sim |t|^{-\gamma}$ , 临界指数  $\gamma$  与  $\nu$  之间存在着如下关系:

$$\gamma = 2\nu \quad (7.183)$$

## 2、涨落的时间相关性

涨落的时间相关性表示在某一时刻的扰动对另一时刻涨落的影响. 与关联长度相对应, 在时间相关性中也存在着一个关联时间, 表示这种影响所能涉及的时间尺度. 假设  $x$  为描述系统宏观性质的一个物理量. 它的平均值为  $\bar{x}$ , 随着时间  $t$  的变化,  $x$  将围绕平均值涨落, 它是时间的涨落不定的函数. 令随机变量  $\alpha(t)$  表示在时刻  $t$  物理量  $x(t)$  和它的平均值的偏差

$$\alpha(t) = x(t) - \bar{x} \quad (7.184)$$

物理量  $x$  在某一时刻  $t$  偏差  $\alpha(t)$  将影响到它在时刻  $t + \tau$  偏差  $\alpha(t + \tau)$ , 定义时间关联函数

$$g(\tau) = \overline{\alpha(t)\alpha(t + \tau)} \quad (7.185)$$

系综理论已经假定了在统计意义上系综平均值和时间平均值相等, 故时间关联函数  $g(\tau)$  既可理解为  $\alpha(t)\alpha(t + \tau)$  的系综平均值, 也可理解为  $\alpha(t)\alpha(t + \tau)$  在给定时间间隔  $\tau$  下对长时间  $T$  时间平均值

$$g(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \alpha(t)\alpha(t + \tau) dt \quad (7.186)$$

时间关联函数  $g(\tau)$  具有以下的性质:

- (1)  $g(\tau)$  只是时间间隔  $\tau$  的函数, 与时间  $t$  无关;
- (2)  $g(0)$  是物理量  $x(t)$  的涨落  $\overline{\alpha(t)^2}$ , 因此

$$g(0) = \overline{\alpha(t)^2} > 0 \quad (7.187a)$$

$$|g(\tau)| \leq g(0) \quad (7.187b)$$

(3)  $|g(\tau)| < g(0)$ , 因为

$$\overline{[\alpha(t + \tau) \pm \alpha(t)]^2} = \overline{\alpha(t)^2} + \overline{\alpha(t + \tau)^2} \pm 2\overline{\alpha(t + \tau)\alpha(t)} = 2[g(0) \pm g(\tau)] \geq 0 \quad (7.188)$$

(4)  $g(\tau)$  是偶函数, 即

$$g(\tau) = g(-\tau) \quad (7.189)$$

因为

$$g(\tau) = \overline{\alpha(t)\alpha(t+\tau)} = \overline{\alpha(t_1-\tau)\alpha(t_1)} = g(-\tau) \quad (7.190)$$

(5) 随时间间隔  $\tau$  的增加, 时间关联函数  $g(\tau)$  值减小, 当  $\tau$  值大于某个特征时间  $\tau^*$  时,  $\alpha(t)$  值和  $\alpha(t+\tau)$  值互不影响, 即当  $\tau > \tau^*$  时,  $g(\tau) = \overline{\alpha(t)\alpha(t+\tau)} = \overline{\alpha(t)\alpha(t+\tau)} = 0$ . 此时  $\alpha(t)$  互不相关,  $\tau^*$  称为关联时间。如果关联时间  $\tau^*$  极短, 宏观时间下  $\tau^*$  趋于 0, 称  $\alpha(t)$  互不相关, 则时间关联函数可写为

$$g(\tau) = \overline{\alpha(t)\alpha(t+\tau)} = a\delta(\tau) \quad (7.191)$$

上式意义是不同时刻的偏差  $\alpha(t)$  不存在关联, 在  $\tau = 0$  时,  $g(0) = \overline{\alpha(t)^2} = a$ ,  $a$  表示物理量  $x$  的平方平均偏差, 即  $x$  的涨落.  $a$  越大,  $x$  的涨落越大; 下面以 Brown 运动为例来阐述时间关联函数. Brown 粒子在水平面上某一方向的运动方程由式 7.211 给出, 改写为

$$\dot{v} = -\gamma o + A(t) \quad (7.192)$$

其中,  $v$  为 Brown 粒子的速度,  $\gamma = \frac{\alpha}{m}$ ,  $A(t) = \frac{X(t)}{m}$  为作用在单位质量 Brown 粒子上的涨落力. Brown 粒子运动是黏滞阻力和涨落力共同作用结果. 设  $t = 0$  时 Brown 粒子的速度为  $v(0)$ , 则上式积分得

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t A(\xi) e^{\gamma \xi} d\xi \quad (7.193)$$

该式对所有 Brown 粒子都成立. 由于  $A(t)$  是涨落力, 当对大量 Brown 粒子求平均后,  $\overline{A(t)} = 0$ , 故有

$$\overline{v(t)} = \overline{v(0)}e^{-\gamma t} = v_0 e^{-\gamma t} \quad (7.194)$$

其中,  $v_0 = \overline{v(0)}$  是 Brown 粒子初始速度的平均值. 上式表明由于受到流体的黏滞阻力, Brown 粒子的平均速度以指数律衰减, 驰豫时间  $\frac{1}{\gamma} = \frac{m}{\alpha} \approx 10^{-7}$  s. 粒子的速度偏差为

$$\Delta v = v(t) - \overline{v(t)} = \int_0^t A(\xi) e^{-\gamma(t-\xi)} d\xi \quad (7.195)$$

速度的时间关联函数为

$$\overline{\Delta v(t)\Delta v(t')} = \overline{[v(t) - \overline{v(t)}][v(t') - \overline{v(t')}]^2} = \int_0^t d\xi \int_0^{t'} d\xi' \overline{A(\xi)A(\xi')} e^{-\gamma(t-\xi)-\gamma(t'-\xi')} \quad (7.196)$$

由于 Brown 粒子所受到的涨落力  $A(t)$  是随时间快速变化的随机变量,  $\overline{A(\xi)A(\xi')}$  的关联时间  $\tau^*$  应该非常短, 其量级粗略地可用 Brown 粒子被周围液体分子碰撞的平均碰撞时间来估计, 对于液体,  $\tau^* \sim 10^{-19}$  s,  $\tau^* \ll \frac{1}{\gamma}$ , 因此涨落力的关联函数  $\overline{A(\xi)A(\xi')}$  具有  $\delta$  函数形式. 若  $a$  表示粒子无规运动随机力  $A(t)$  涨落大小的度量, 则  $\overline{A(\xi)A(\xi')} = a\delta(\xi' - \xi)$ , 代入上式得

$$\overline{\Delta v(t)\Delta v(t')} = a \int_0^t d\xi \int_0^{t'} d\xi' \delta(\xi' - \xi) e^{-\gamma(t-\xi)-\gamma(t'-\xi')} \quad (7.197)$$

如果  $t > t'$ , 先对  $d\xi$  积分, 并对  $d\xi'$  积分, 得

$$\overline{\Delta v(t)\Delta v(t')} = a \int_0^{t'} d\xi' e^{-\gamma(t+t'-2\xi')} = \frac{a}{2\gamma} [e^{-\gamma(t-t')} - e^{-\gamma(t+t')}] \quad (7.198)$$

如果  $t < t'$ , 先对  $d\xi'$  积分, 然后再对  $d\xi$  积分, 得

$$\overline{\Delta v(t)\Delta v(t')} = \frac{a}{2\gamma} [e^{-\gamma(t'-t)} - e^{-\gamma(t+t')}] \quad (7.199)$$

上述两式可统一写为速度关联函数

$$\overline{\Delta v(t)\Delta v(t')} = \frac{a}{2\gamma} [e^{-\gamma|t-t'|} - e^{-\gamma(t+t')}] \quad (7.200)$$

当  $t = t'$  时, 得速度的涨落

$$\overline{[\Delta v(t)]^2} = \frac{a}{2\gamma} [1 - e^{-2\gamma t}] \quad (7.201)$$

若时间  $t \ll \frac{1}{\gamma}$ , 方括号内的值近似为  $1 - e^{-2\gamma t} \approx 2\gamma t$ , 得到

$$\overline{[\Delta v(t)]^2} = at, \quad t \ll \frac{1}{\gamma} \quad (7.202)$$

所以得到当  $t \ll \frac{1}{\gamma}$  时, 速度的涨落  $\overline{[\Delta v]^2}$  与时间  $t$  成正比, 可以详见节 7.4.3 Brown 运动解释. 因此,

上式表明由于涨落力  $A(t)$  的作用, Brown 粒子的速度发生扩散, 速度扩散系数为  $D_v = \frac{a}{2}$ .

若  $t \gg \frac{1}{\gamma}$ , 由式 7.194 给出  $\overline{v(t)} \approx 0$ , 这意味着速度初值的影响就不存在了, Brown 粒子与流体介质达到了热力学平衡. 由速度涨落式 7.201 得到  $\overline{v(t)^2}$  的平衡态的值为

$$\overline{v(t)^2} = \frac{a}{2\gamma} = \frac{kT}{m}, \quad t \gg \frac{1}{\gamma} \quad (7.203)$$

利用了能量均分定理式 4.175  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}kT$  可以得到

$$a = \frac{2kT\gamma}{m} = \frac{2\alpha kT}{m^2} \quad (7.204)$$

**定理 7.1 (涨落-耗散定理 (fluctuation-dissipation theorem)).** 左边的  $a$  表示粒子所受的随机力涨落的大小或粒子加速度涨落的大小, 它来自 Brown 粒子所受的无规则的涨落力, 是随机运动涨落大小的量度; 而方程右边  $\alpha$  来自阻尼力, 是 Brown 粒子在流体中运动所受到的阻尼力的量度, 也即是耗散大小的量度. 上式把涨落和耗散联系起来了, 耗散越强的系统,  $\alpha$  越大,  $a$  越大, 则涨落力越强, 反之亦然. 这个结果称为涨落-耗散定理.

当  $t, t' \gg \frac{1}{\gamma}$  时,  $\overline{v(t)} = 0$ , 式 7.200 中的第二项可以忽略, 故得

$$\overline{v(t)v(t')} = \frac{a}{2\gamma} e^{-\gamma|t-t'|} = \frac{kT}{m} e^{-\gamma|t-t'|} \quad (7.205)$$

表明虽然不同时刻的涨落力不存在关联, 但是不同时刻 Brown 粒子的速度 (也即动量) 却存在着关联. 这是因为速度是粘滞阻力和涨落力共可作用的结果.

由速度时间关联函数计算 Brown 粒子位移的涨落. 经过时间间隔  $t$  后 Brown 粒子所走过的距离为

$$\Delta x = x(t) - x(0) = \int_0^t v(\xi) d\xi \quad (7.206)$$

其中,  $\overline{\Delta x} = \int_0^t \overline{v(\xi)} d\xi = 0$ . 注意到  $\gamma t \gg 1$ , 位移的涨落为

$$\overline{(\Delta x)^2} = \int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' \overline{v(\xi)v(\xi')} = \frac{kT}{m} \int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' e^{-\gamma|\xi-\xi'|} \quad (7.207)$$

上式积分可分为  $\xi > \xi'$  和  $\xi < \xi'$  两项之和, 给出两个积分区域, 得到积分

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta x)^2} &= \frac{kT}{m} \left[ \int_0^t d\xi \int_0^\xi d\xi' e^{-\gamma|\xi-\xi'|} + \int_0^t d\xi \int_\xi^t d\xi' e^{-\gamma|\xi-\xi'|} \right] \\ &= \frac{kT}{m\gamma} \left[ \int_0^t d\xi (1 - e^{-\gamma\xi}) + \int_0^t d\xi (1 - e^{-\gamma(t-\xi)}) \right] \\ &= \frac{2kT}{m\gamma} t = 2Dt \end{aligned} \quad (7.208)$$

扩散系数  $D = \frac{kT}{\gamma m} = \frac{kT}{\alpha}$ ,  $\alpha = 2\gamma^2 D$ , 和式 7.221 一致, 故通过速度时间关联函数得 Langevin 方程解

### 7.4.3 Brown 运动

1、**Langevin 理论**: 周围介质对 Brown 粒子的作用力分两部分: 一部分是流体分子对 Brown 粒子的平均作用力 (表现为宏观的黏滞阻力); 另一部分是在平均力背景下流体分子碰撞的涨落力.

当 Brown 粒子以速度  $v$  运动时, 在它的前进方向上将与更多的流体分子相碰撞, 故平均而言, 它将受到与其速度方向相反的黏滞阻力, 当速度  $v$  不大时, 阻力的大小与粒子的速度大小成正比. 黏滞阻力可表示为  $f = -\alpha v$ , 其中  $\alpha$  为阻尼系数. 如果将 Brown 粒子看成半径为  $a$  的小球, 流体的黏滞系数为  $\eta$ , 则 (在 Reynolds 数很小下) 阻尼系数  $\alpha$  由 Stokes 定律给出

$$\alpha = 6\pi a\eta \quad (7.209)$$

涨落力  $\mathbf{F}(t)$  来自流体分子无规则热运动施加在 Brown 粒子上的一种涨落不定的力, 相当于流体分子对静止 Brown 粒子的碰撞而产生的净作用力, 大小和方向都随机, 其平均值  $\overline{\mathbf{F}} = 0$ . 如果系统处于外力场中, 则 Brown 粒子还受到外力  $\mathbf{F}_{\text{外}}$  的作用. 设 Brown 粒子的质量为  $m$ , 它的运动方程为

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\alpha\dot{\mathbf{r}} + \mathbf{F}(t) + \mathbf{F}_{\text{外}} \quad (7.210)$$

称为 Langevin 方程. Brown 粒子在有规力和涨落力共同作用下运动. 由于涨落力  $\mathbf{F}(t)$  随  $t$  的变化是涨落不定的, 涨落力作用下的粒子运动需要作统计处理, 只能用概率来描述, 也即只能讨论大量 Brown 粒子运动的平均结果. 为简单起见, 只考虑 Brown 粒子在水平面上的  $x$  方向运动的一维情形, 且无外力场,  $\mathbf{F}_{\text{外}} = 0$ , 此时 Langevin 方程可改写为

$$m\ddot{x} = -\alpha\dot{x} + X(t) \quad (7.211)$$

其中,  $X(t)$  是涨落力的  $x$  分量. 将  $x$  乘方程的两边, 考虑到

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} x^2 - \dot{x}^2, \quad x\dot{x} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} x^2 \quad (7.212)$$

可得

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} x^2 - m\dot{x}^2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{d}{dt} x^2 + xX(t) \quad (7.213)$$

对大量的 Brown 粒子求平均, 用物理量上加一横表示平均值, 则有

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \overline{x^2} - m \overline{\dot{x}^2} = -\frac{\alpha}{2} \frac{d}{dt} \overline{x^2} + \overline{x X(t)} \quad (7.214)$$

其中已考虑了求粒子平均和对时间求导的次序可以交换. 涨落力  $X(t)$  与粒子位置  $x$  无关, 因此有

$$\overline{x X(t)} = \bar{x} \overline{X(t)} = 0 \quad (7.215)$$

由能量均分定理式 4.175 可得 Brown 粒子的平均动能为

$$\frac{1}{2} \overline{m \dot{x}^2} = \frac{1}{2} kT \quad (7.216)$$

将这些结果代入式 7.214 整理后得

$$\frac{d^2}{dt^2} \overline{x^2} + \frac{\alpha}{m} \frac{d}{dt} \overline{x^2} - \frac{2kT}{m} = 0 \quad (7.217)$$

得到关于  $\overline{x^2}$  的二阶常系数非齐次常微分方程, 其通解为

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t + C_1 e^{-\frac{\alpha}{m} t} + C_2 \quad (7.218)$$

$C_1 C_2$  是积分常数, 可由初始条件确定.  $t = 0$  时, 所有 Brown 粒子都静止在  $x = 0$  处, 即  $\overline{x^2(0)} = 0$ ,  $\frac{d}{dt} \overline{x^2(0)} = 0$ , 则方程式 7.217 的解为

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{m \left(\frac{\alpha}{m}\right)^2} \left[ \frac{\alpha}{m} t + \left( e^{-\frac{\alpha}{m} t} - 1 \right) \right] \quad (7.219)$$

如果时间很短, 使  $\frac{\alpha}{m} t \ll 1$ , 则得

$$\overline{x^2} \approx \frac{kT}{m} t^2 = \overline{v^2} t^2 \quad (7.220)$$

表明在极短的时间间隔内, Brown 粒子以平均速率  $\bar{v} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$  运动.

如果时间  $t$  不是很短, 使得  $\frac{\alpha}{m} t \gg 1$ , 则式 7.219 中的圆括号项可以忽略不计, 其解为

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t = 2D t \quad (7.221)$$

其中比例系数  $D$  (可由式 7.4.3 证明是 Brown 粒子的扩散系数)

$$D = \frac{kT}{\alpha} = \frac{kT}{6\pi a \eta} \quad (7.222)$$

表明  $\overline{x^2}$  与时间  $t$  成正比, 而不是与  $t^2$  成正比. 现在来估算  $\frac{\alpha}{m}$  的大小, 设 Brown 粒子是半径为  $a$ 、密度为  $\rho$  的小球, 则

$$\frac{\alpha}{m} = \frac{9\eta}{2a^2\rho} \quad (7.223)$$

在 Perrin 的实验中, Brown 粒子的密度  $\rho = 1.19 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 半径  $a$  的平均值为  $3.69 \times 10^{-7} \text{ m}$ , 流体介质是水, 水的黏滞系数  $\eta = 1.14 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ . 将这些数据代入上式得  $\frac{\alpha}{m} = 3.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  因此, 经极短的时间后, 如  $t > 0.1 \text{ ms}$  后, Brown 粒子位移平方的平均值可用式 7.221 表示.

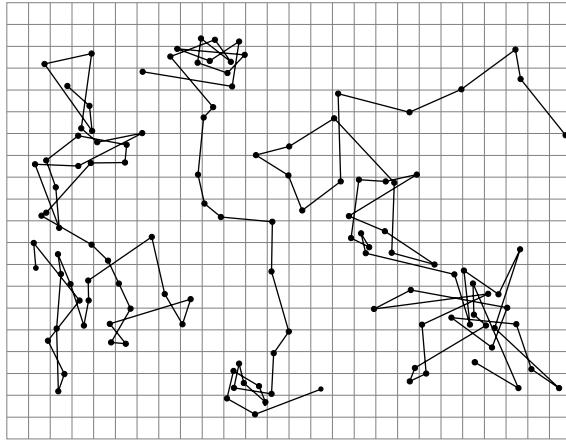


图 65: Perrin 实验三颗微粒的 Brown 运动, 每 30 秒绘制一个点

## 2、Einstein-Smoluchowski 理论

把 Brown 运动作为“无规行走问题”来研究。简单仍限于讨论一维运动，设  $t = 0$  时 Brown 粒子在  $x(0) = 0$  的位置。假设流体分子与 Brown 粒子的每次碰撞将使 Brown 粒子沿  $x$  轴的正向或负向移动一小段距离  $\delta$ ，即  $\Delta x = \pm\delta$ ，向正向和负向移动的概率相等。就平均来说，每隔  $\tau^*$  时间间隔发生一次碰撞，而且 Brown 粒子的各次碰撞彼此不相关。在这些条件下，求在时刻  $t$  Brown 粒子移动到  $x$  处的概率。在  $t$  时间内 Brown 粒子受碰撞而发生移动的总次数  $n = \frac{t}{\tau^*}$ ，向  $x$  正向移动的次数比向负向移动的次数多  $m = \frac{x}{\delta}$ ，因此，粒子朝  $x$  正向运动的次数是  $\frac{1}{2}(n+m)$ ，朝  $x$  负向移动的次数是  $\frac{1}{2}(n-m)$ ，在时刻  $t$  Brown 粒子移动到  $x$  处的概率由二项式分布给出

$$p_n(m) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{\left(\frac{n+m}{2}\right)! \left(\frac{n-m}{2}\right)!} \quad (7.224)$$

因为  $t$  和  $x$  是宏观量，而  $\tau^*$  和  $\delta$  是微观量，故  $n$  和  $m$  均为远大于 1 的整数，且  $n$  和  $m$  具有相同的奇偶性。若  $n$  为奇数，则  $m$  只能取奇数；若  $n$  为偶数，则  $m$  只能取偶数。 $m$  可能取值的间隔  $\Delta m = 2$ 。由二项式分布式可得

$$\bar{m} = \sum_{m=-n}^n m p_n(m) = 0 \quad (7.225a)$$

$$\overline{m^2} = \sum_{m=-n}^n m^2 p_n(m) = n \quad (7.225b)$$

因此，经过时间  $t$  后，Brown 粒子位移的平均值和位移平方平均值分别为

$$\overline{x(t)} = \bar{m}\delta = 0 \quad (7.226a)$$

$$\overline{x^2(t)} = \overline{m^2}\delta^2 = n\delta^2 = \frac{\delta^2}{\tau^*} t \quad (7.226b)$$

$\overline{x^2(t)} \propto t$ ，与 Langevin 理论一致，将该式与式 7.221 比较，得到扩散系数

$$D = \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{\tau^*} \quad (7.227)$$

可以证明, 当  $t$  很大时, 二项式分布过渡到 Gauss 分布. 当  $n$  是个很大的数,  $\ln n!$  可用 Stirling 公式 4.6

$$\ln n! \simeq n(\ln n - 1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi n), \quad n \gg 1 \quad (7.228)$$

将式 7.224 两边取对数, 得 (第二步简化利用了  $n \gg m$ )

$$\begin{aligned} \ln p_n(m) &\simeq \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - \frac{1}{2}(n+m+1) \ln \left[\frac{1}{2}(n+m)\right] - \frac{1}{2}(n-m+1) \ln \left[\frac{1}{2}(n-m)\right] - n \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(2\pi) \\ &\simeq \ln \frac{2}{\sqrt{2\pi n}} - \frac{m^2}{2n} \end{aligned} \quad (7.229)$$

于是得到

$$p_n(m) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{m^2}{2n}} \quad (7.230)$$

若取  $x$  和  $t$  作为连续变量, 并注意到  $\Delta m = 2$ , 则上式可以改写为 Gauss 分布函数形式

$$p(x) dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx \quad (7.231)$$

表示  $t$  时刻, Brown 粒子位置在  $x \sim x + dx$  范围内概率, 其中系数  $D$  由式 7.4.3 给出. 得  $x^2$  的平均值

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x) dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = 2Dt \quad (7.232)$$

与 Langevin 理论得到的式 7.221 一致, 其中 Brown 粒子在流体介质中的扩散系数  $D$  满足式 7.4.3 将宏观量扩散系数  $D$  与微观量粒子的自由程联系起来, Einstein 认为可以把 Brown 运动看成 Brown 粒子在流体介质中的扩散现象.

3、扩散理论: 设流体中 Brown 粒子数密度为  $n(r, t)$ , 则 Brown 粒子流密度为  $j(r, t) = n(r, t) \cdot v(r, t)$ . 当粒子数密度  $n$  不均匀时, 粒子会在流体中扩散, 扩散现象的宏观规律由 Fick 定律式 7.18 给出

$$j(r, t) = -D \nabla n(r, t) \quad (7.233)$$

其中,  $D$  为扩散系数. 流体的连续性方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r, t) + \nabla \cdot j(r, t) = 0 \quad (7.234)$$

联立上两式得粒子密度  $n(r, t)$  的扩散方程式 7.20

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r, t) = D \nabla^2 n(r, t) \quad (7.235)$$

对于一维 Brown 运动, 扩散方程简化为

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x, t) \quad (7.236)$$

设  $t = 0$  时, Brown 粒子位于  $x = 0$  处, 在单位横截面积上的 Brown 粒子数为  $n_0$ , 故  $n$  满足初始条件

$$n(x, 0) = n_0 \delta(x) \quad (7.237)$$

用 Fourier 变换方法求解扩散方程式 7.236, 令

$$g(\xi, t) = \int_{-\infty}^{\infty} n(x, t) e^{ix\xi} dx \quad (7.238)$$

逆变换为

$$n(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(\xi, t) e^{-ix\xi} d\xi \quad (7.239)$$

扩散方程式 7.236 两边乘以  $e^{ix\xi}$ , 并对  $x$  积分, 得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} n(x, t) e^{ix\xi} dx = \frac{\partial}{\partial t} g(\xi, t) \quad (7.240a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x, t) e^{ix\xi} dx = -\xi^2 g(\xi, t) \quad (7.240b)$$

左右相等得到

$$\frac{\partial}{\partial t} g(\xi, t) = -D\xi^2 g(\xi, t) \quad (7.241)$$

由此得方程的解

$$g(\xi, t) = g(\xi, 0) e^{-D\xi^2 t} \quad (7.242)$$

其中,  $g(\xi, 0)$  为  $n(x, 0)$  的 Fourier 变换

$$g(\xi, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} n(x, 0) e^{ix\xi} dx = n_0 \quad (7.243)$$

代入逆变换式式 7.239, 得

$$n(x, t) = \frac{n_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-D\xi^2 t - ix\xi} d\xi = \frac{n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (7.244)$$

其中利用了积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}}, \quad a > 0 \quad (7.245)$$

式 7.244 表明, Brown 粒子的数密度  $n$  按位置  $x$  的分布是与  $t$  有关的 Gauss 分布函数. 可以得到 Brown 粒子位移、位移平方的平均值分别为

$$\bar{x} = \frac{1}{n_0} \int_{-\infty}^{\infty} x n(x, t) dx = 0 \quad (7.246a)$$

$$\bar{x^2} = \frac{1}{n_0} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 n(x, t) dx = 2Dt \quad (7.246b)$$

与 Langevin 理论的式 7.221 和 Einstein 理论的式 7.232 完全一致, 从而证明了 Brown 粒子在涨落力作用下的运动是一种扩散现象. 如果初始时刻 Brown 粒子分布不均匀, 则粒子的扩散将使粒子趋向于均匀分布. 因此, Brown 运动理论为一个系统如何从非平衡态趋向平衡态过渡提供了理论依据.

#### 7.4.4 Fokker–Planck 方程

下面证明粒子位移的概率分布函数满足扩散方程. 扩散方程最初由 Einstein 得到的, 后来由 Fokker–Planck 作了推广, 所以称为 Fokker–Planck 方程. Fokker–Planck 方程是概率分布函数随时间演化的方程, 本质是个非平衡态问题.

讨论 Markov 过程 (系统在  $t$  时刻的概率只与系统在  $t$  时刻以及与  $t$  最近邻的前一时刻的状态有关) 中的概率分布函数随时间的变化. 对于这种过程, 系统在演化过程中的绝大部分记忆和影响将被忽略. 我们以 Brown 运动为例来导出 Fokker–Planck 方程, 虽然其应用绝不限于 Brown 运动.

讨论在没有外力作用下的 Brown 粒子的一维运动问题. 由于粒子的运动是无规则的, 假设在  $\tau$  时刻, 粒子位置在  $x \sim x + dx$  范围内的概率为  $p(x, \tau)dx$ . 设这个概率只与粒子在前一时刻  $\tau_0$  的位置  $x_0$

有关, 而与其他更早的历史无关. 因此, 可以把 Brown 粒子的运动看作 Markov 过程. 概率分布函数  $p(x, \tau)dx$  与参量  $\tau$ 、 $x$ 、 $\tau_0$ 、 $x_0$  的关系可用条件概率的形式来表示, 即

$$p(x, \tau)dx = p(x, \tau | x_0, \tau_0)dx \quad (7.247)$$

上式表示粒子在  $\tau_0$  时在  $x_0$ , 而在  $\tau$  时刻处于  $x \sim x + dx$  范围内的概率. 条件概率可表示为

$$p(x, \tau | x_0, \tau_0) = \int_{-\infty}^{\infty} p(x, \tau | x', \tau') p(x', \tau' | x_0, \tau_0) dx' \quad (7.248)$$

Markov 过程的特点表现在  $p(x, \tau | x', \tau')$  只与  $x'$ 、 $\tau'$  有关, 而与  $x_0$ 、 $\tau_0$  无关. 由于  $p$  只与时间间隔  $t = \tau - \tau_0$  有关, 与测量时间的起点  $\tau_0$  无关, 因此, 可以把  $p$  改写成

$$p(x, \tau | x_0, \tau_0)dx = p(x, t | x_0)dx \quad (7.249)$$

表示粒子的初始位置为  $x_0$  处, 经过时间  $t$  后运动到  $x \sim x + dx$  范围内的概率.

概率分布函数满足下列条件:

$$p(x, \tau | x_0, \tau_0) \geq 0 \quad (7.250a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x, \tau | x_0, \tau_0)dx = 1 \quad (7.250b)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} p(x, t | x_0) = \delta(x - x_0) \quad (7.250c)$$

除了位置  $x$  的概率分布函数外, 还可以考虑如下的两个概率分布函数:

$$p(u, \tau | u_0, \tau_0)du = p(u, t | u_0)du \quad (7.251)$$

表示在  $\tau_0$  时粒子的速度为  $u_0$ , 在  $\tau$  时速度在  $u \sim u + du$  范围内的概率. 以及

$$p(x, u, \tau | x_0, u_0, \tau_0)dx du = p(x, u, t | x_0, u_0)dx du \quad (7.252)$$

表示在  $\tau_0$  时粒子的位置为  $x_0$ , 速度为  $u_0$ , 在  $\tau$  时位置在  $x \sim x + dx$ , 速度在  $u \sim u + du$  范围内的概率. 设在时刻  $t$  在单位横截面积内, 粒子的位置在  $x \sim x + dx$  范围内的粒子数为  $n(x, t)dx$ . 对 Markov 过程,  $n(x, t)$  等于在  $t_0$  时刻在  $x_0$  处的粒子  $n(x_0, t_0)$  经时间  $\tau = t - t_0$  跃迁到  $x$  处粒子的总和, 即

$$n(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} p(x, t | x_0, t_0) n(x_0, t_0) dx_0 \quad (7.253)$$

下面讨论概率分布函数  $p(x, t | x_0)$  随时间的变化. 在时刻  $t$  位置在  $x \sim x + dx$  范围内的概率为  $p(x, t | x_0)dx$ . 经过任意小的时间间隔  $\Delta t$  后, 概率的增量为  $\frac{\partial p}{\partial t} \Delta t dx$ ,  $p$  的增加是由下面两个因素引起的: 一种是由于在时刻  $t$  位置在  $x \sim x + dx$  范围内的粒子在  $\Delta t$  时间间隔内“跃迁”到位置在  $x_1 \sim x_1 + dx_1$  范围内, 其概率为  $p(x_1, \Delta t | x)dx_1$ , 这种跃迁使得粒子位置在  $x \sim x + dx$  范围内的概率减少; 另一种因素是  $t$  时刻位置在  $x_1 \sim x_1 + dx_1$  范围内的粒子, 在  $\Delta t$  时间间隔内“跃迁”到位置在  $x \sim x + dx$  范围内, 其概率为  $p(x, \Delta t | x_1)dx$ , 这种跃迁使得粒子位置在  $x \sim x + dx$  范围内的概率增加. 因此, 在  $\Delta t$  时间间隔内概率的增量为

$$\frac{\partial p}{\partial t} \Delta t dx = - \int_{x_1} p(x, t | x_0) p(x_1, \Delta t | x) dx dx_1 + \int_{x_1} p(x_1, t | x_0) p(x, \Delta t | x_1) dx dx_1 \quad (7.254)$$

第一个积分表示在  $t \sim t + \Delta t$  时间间隔内, 由于粒子的位置从  $x$  变到另一位置  $x_1$  的所有跃迁, 它使得  $x$  处的概率减少; 类似地, 第二个积分表示在  $t \sim t + \Delta t$  时间间隔内, 由于粒子的位置从  $x_1$  变到位置  $x$  的所有跃迁, 它使得  $x$  处的概率增加, 概率的净增量为这两个积分之差。

推导该式时并未涉及跃迁过程动力学机制, 也未涉及系统是服从量子力学规律/经典力学规律, 故结论是普遍的, 而概率分布函数  $p(x, t | x_0)$  的具体形式则与系统的动力学机制有关。第一个积分为

$$\int_{x_1} p(x, t | x_0) p(x_1, \Delta t | x) dx dx_1 = p(x, t | x_0) dx \quad (7.255)$$

第二个积分中, 令  $x_1 = x - \xi$ , 则有

$$\int_{x_1} p(x_1, t | x_0) p(x, \Delta t | x_1) dx dx_1 = dx \int_{-\infty}^{\infty} p(x - \xi, t | x_0) p(x, \Delta t | x - \xi) d\xi \quad (7.256)$$

上两式代入式 7.254, 得到

$$\frac{\partial p}{\partial t} \Delta t = -p(x, t | x_0) + \int_{-\infty}^{\infty} p(x - \xi, t | x_0) p(x, \Delta t | x - \xi) d\xi \quad (7.257)$$

通常概率分布函数  $p(x, t | x_0)$  是随  $|\xi| = |x - x_0|$  的增加而迅速减少的函数。例如, 在 Brown 运动中, Brown 粒子的质量约为分子质量的  $10^6$  倍, 经  $\Delta t$  时间后, 由于流体分子碰撞的剩余力所引起的 Brown 粒子位置的改变  $|\xi|$  很小, 因此, 概率分布函数  $p(x, \Delta t | x - \xi)$  只有当  $|\xi|$  值很小时才有较大的值, 当  $|\xi|$  值增大时,  $p(x, \Delta t | x - \xi)$  值很快衰减为 0。也就是说, 概率分布函数  $p(x, \Delta t | x - \xi)$  在  $\xi = 0$  附近有一个尖锐的峰, 而且随  $|\xi|$  的增加迅速衰减为 0。因此可以将式 7.257 中的被积函数  $p(x - \xi, t | x_0) p(x, \Delta t | x - \xi)$  在  $\xi = 0$  处展成  $\xi$  的 Taylor 级数

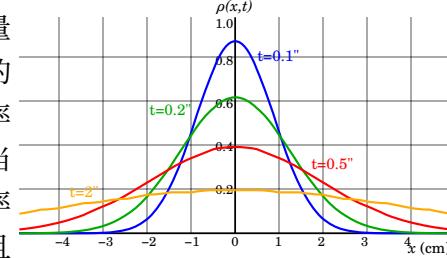


图 66: Brown 粒子扩散特征钟形曲线

将上式代入式 7.257, 得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} \Delta t &= -p(x, t | x_0) + p(x, t | x_0) \int_{-\infty}^{\infty} p(x + \xi, \Delta t | x) d\xi + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} [p(x, t | x_0) \int_{-\infty}^{\infty} \xi^n p(x + \xi, \Delta t | x) d\xi] \xi^n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \left[ p(x, t | x_0) \int_{-\infty}^{\infty} \xi^n p(x + \xi, \Delta t | x) d\xi \right] \end{aligned} \quad (7.259)$$

其中利用了式 7.250b, 第一项与第二项相互抵消。当  $\Delta t \rightarrow 0$  时, 求和号中  $n > 2$  的项将以比  $\Delta t$  更快的速度趋于 0, 因此, 在无限小时间间隔  $\Delta t$  内, 求和号中只要保留  $n = 1, 2$  两项即可

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \sum_{n=1}^2 \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \left[ p(x, t | x_0) \int_{-\infty}^{\infty} \xi^n p(x + \xi, \Delta t | x) d\xi \right] \quad (7.260)$$

定义

$$a(x, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta x p(x + \Delta x, \Delta t | x) d(\Delta x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \overline{[\Delta x(\Delta t)]} \quad (7.261a)$$

$$b(x, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^2 p(x + \Delta x, \Delta t | x) d(\Delta x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \overline{[\Delta x(\Delta t)]^2} \quad (7.261b)$$

其中,  $\Delta x(\Delta t) = x(\Delta t) - x(0)$ . 则式 7.260 可简化为

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(ap) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}(bp) = 0 \quad (7.262)$$

即为 Fokker–Planck 方程, 反映概率分布函数随时间演化的方程, 在 Brown 运动和涨落理论的研究中具有重要意义. 如果把式 7.260 中的变量  $x$  换成速度  $v = \dot{x}$ , 可得到在时刻  $t$ , 粒子速度为  $v$  的概率分布函数  $p(v, t | v_0)$  随时间变化所满足的微分方程

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial v}(Ap) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2}(Bp) = 0 \quad (7.263)$$

其中

$$A(x, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta v p(v + \Delta v, \Delta t | v) d(\Delta v) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \overline{[\Delta v(\Delta t)]} \quad (7.264a)$$

$$B(x, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta v)^2 p(v + \Delta v, \Delta t | v) d(\Delta v) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \overline{[\Delta v(\Delta t)]^2} \quad (7.264b)$$

其中,  $\Delta v = v(\Delta t) - v(0)$ , 式 7.263 是速度空间的 Fokker–Planck 方程. 得到以位置  $x$  和速度  $v$  为变量的概率分布函数  $p(x, v, t | x_0, v_0)$  随时间变化所满足的 (相空间的 Fokker–Planck 方程) 方程为

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(ap) + \frac{\partial}{\partial v}(Ap) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}(bp) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2}(Bp) - \frac{\partial^2}{\partial x \partial v}(Cp) = 0 \quad (7.265)$$

其中, 有

$$a(x, v, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \iint \Delta x p(x + \Delta x, v + \Delta v, \Delta t | x, v) d(\Delta x) d(\Delta v) \quad (7.266a)$$

$$b(x, v, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \iint (\Delta x)^2 p(x + \Delta x, v + \Delta v, \Delta t | x, v) d(\Delta x) d(\Delta v) \quad (7.266b)$$

$$A(x, v, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \iint \Delta v p(x + \Delta x, v + \Delta v, \Delta t | x, v) d(\Delta x) d(\Delta v) \quad (7.266c)$$

$$B(x, v, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \iint (\Delta v)^2 p(x + \Delta x, v + \Delta v, \Delta t | x, v) d(\Delta x) d(\Delta v) \quad (7.266d)$$

$$C(x, v, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \iint \Delta x \Delta v p(x + \Delta x, v + \Delta v, \Delta t | x, v) d(\Delta x) d(\Delta v) \quad (7.266e)$$

为了得到微分方程的解  $p$ , 必须知道所求系统的  $\overline{\Delta x}$ 、 $\overline{(\Delta x)^2}$ 、 $\overline{\Delta v}$ 、 $\overline{(\Delta v)^2}$ 、 $\overline{\Delta x \Delta v}$ 、 $\overline{(\Delta x)^2}$  等量具体形式. 下面将求无外力作用的 Brown 粒子运动的 Fokker–Planck 方程式 7.262 和式 7.263 的解.

(1) 动量空间的 Fokker–Planck 方程式 7.262 解: 利用式 7.246  $\overline{\Delta x} = 0$ ,  $\overline{(\Delta x)^2} = 2D\Delta t$ , 扩散系数  $D = \frac{kT}{\alpha} = \frac{kT}{\gamma m}$  故得  $a = 0$ ,  $b = 2D$ . 将  $a$ 、 $b$  代入式 7.262, 得到概率分布函数满足的方程为

$$\frac{\partial p}{\partial t} - D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0 \quad (7.267)$$

由式 7.253, 可得粒子数密度  $n(x, t)$  所满足的方程为

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0 \quad (7.268)$$

即为 Einstein 的扩散方程. 方程式 7.267 的初始条件由式 7.250c 给出, 其解为

$$p(x, t | x_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} \quad (7.269)$$

如果  $t=0$  时所有粒子都在  $x_0$  处, 粒子数密度的初始条件为  $n(x, 0) = n_0 \delta(x - x_0)$ . 得粒子数密度为

$$n(x, t) = \int p(x, t | \xi) n(\xi, 0) d\xi = \frac{n_0}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} \quad (7.270)$$

由概率分布函数式 7.269 可得平均位移和位移平方平均值分别为

$$\bar{x} = x_0, \quad \bar{x^2} = x_0^2 + 2Dt \quad (7.271)$$

(2) 速度空间的 Fokker-Planck 方程方程式 7.263 解: 由式 7.201 和式 7.194 两式已经给出了速度的平均值和速度偏差的方均值分别为  $\bar{v(t)} = v_0 e^{-\gamma t}$  和  $\overline{[\Delta v(t)]^2} = \frac{a}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t})$ . 当  $t$  取为小量  $\Delta t$  时有

$$\overline{\Delta v} = \overline{[v(\Delta t) - v_0]} = -\gamma v_0 \Delta t, \quad \overline{(\Delta v)^2} = a \Delta t = 2D\gamma^2 \Delta t \quad (7.272)$$

将上式与式 7.264 两式比较, 得到  $A = -\gamma v, B = 2D\gamma^2$ , 代入式 7.263 得

$$\frac{\partial p}{\partial t} - \gamma \frac{\partial}{\partial v}(vp) - D\gamma^2 \frac{\partial^2}{\partial v^2} p = 0 \quad (7.273)$$

作如下的函数变换  $f = pe^{-\gamma t}$ , 则上式变换为  $f$  的微分方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \gamma v \frac{\partial f}{\partial v} - D\gamma^2 \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = 0 \quad (7.274)$$

再作变量变换:  $\xi = ve^{xt}, \quad \tau = D\gamma^2 \int_0^t e^{2xt} dt = \frac{D\gamma}{2} (e^{2xt} - 1)$ , 则  $f(\xi, \tau)$  的方程化简为

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} - \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} = 0 \quad (7.275)$$

这是扩散系数  $D = 1$  的扩散方程,  $f(\xi, \tau)$  的初始条件可由式 7.250c 得到

$$f(\xi, 0) = p(v, 0 | v_0) = \delta(v - v_0) = \delta(\xi - \xi_0) \quad (7.276)$$

其中,  $\xi_0 = v_0$ . 由此得到扩散方程的解为

$$f(\xi, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\tau}} e^{-\frac{(\xi-\xi_0)^2}{4\tau}} \quad (7.277)$$

变换回原来的变量, 得到速度空间的概率分布函数

$$p(v, t | v_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D\gamma(1 - e^{-2\gamma t})}} \exp\left\{-\frac{(v - v_0 e^{-\gamma t})^2}{2D\gamma(1 - e^{-2\gamma t})}\right\} \quad (7.278)$$

当  $t \rightarrow \infty$  时有

$$\lim_{t \rightarrow \infty} p(v, t | v_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D\gamma}} \exp\left(-\frac{v^2}{2D\gamma}\right) \quad (7.279)$$

将  $D = \frac{kT}{\gamma m}$  代入, 得一维 Maxwell 速度分布率, 回到式 4.161

$$f(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (7.280)$$

反映了平衡态时的速度分布函数。

## 附录 A 考试题目

1. 热力学特性函数特殊形式、关系
2. 求偏导和化简法则
3. 物理概念的物理、数学表述联系
4. 配分函数的积分、级数运算
5. 其它学科知识的迁移交错

$$S = \ln \Omega \quad (\text{A.1})$$

## 附录 B 数学物理知识

class	dimension	Symmetry	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\nu$	$\eta$
3-state Potts	2	$S_3$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{13}{9}$	14	$\frac{5}{6}$	$\frac{4}{15}$
Ashkin - Teller (4-state Potts)	2	$S_4$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{7}{6}$	15	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$
Ordinary percolation	1	1	1	0	1	$\infty$	1	1
	2	1	$-\frac{2}{3}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{43}{18}$	$\frac{91}{5}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{24}$
	3	1	-0.625(3)	0.4181(8)	1.793(3)	5.29(6)	0.87619(12)	0.46(8) or 0.59(9)
	4	1	-0.756(40)	0.657(9)	1.422(16)	3.9 or 3.198(6)	0.689(10)	-0.0944(28)
	5	1	$\approx -0.85$	0.830(10)	1.185(5)	3.0	0.569(5)	-0.075(20) or -0.0565
	6 <sup>+</sup>	1	-1	1	1	2	$\frac{1}{2}$	0
Directed percolation	1	1	0.159464(6)	0.276486(8)	2.277730(5)	0.159464(6)	1.096854(4)	0.313686(8)
	2	1	0.451	0.536(3)	1.60	0.451	0.733(8)	0.230
	3	1	0.73	0.813(9)	1.25	0.73	0.584(5)	0.12
	4 <sup>+</sup>	1	-1	1	1	2	$\frac{1}{2}$	0
Conserved directed percolation (Manna, or "local linear interface")	1	1		0.28(1)		0.14(1)	1.11(2) <sup>[1]</sup>	0.34(2) <sup>[1]</sup>
	2	1		0.64(1)	1.59(3)	0.50(5)	1.29(8)	0.29(5)
	3	1		0.84(2)	1.23(4)	0.90(3)	1.12(8)	0.16(5)
	4 <sup>+</sup>	1		1	1	1	1	0
Protected percolation	2	1		$5/41^{[2]}$	$86/41^{[2]}$			
	3	1		0.28871(15) <sup>[2]</sup>	1.3066(19) <sup>[2]</sup>			
Ising	2	$\mathbb{Z}_2$	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{4}$	15	1	$\frac{1}{4}$
	3	$\mathbb{Z}_2$	0.11008(1)	0.326419(3)	1.237075(10)	4.78984(1)	0.629971(4)	0.036298(2)
XY	3	$O(2)$	-0.01526(30)	0.34869(7)	1.3179(2)	4.77937(25)	0.67175(10)	0.038176(44)
Heisenberg	3	$O(3)$	-0.12(1)	0.366(2)	1.395(5)		0.707(3)	0.035(2)
Mean field	all	any	0	$\frac{1}{2}$	1	3	$\frac{1}{2}$	0
Molecular beam Epitaxy								
Gaussian Field								

表 7: 普适性临界指数

## B.1 多重对数函数及化学势

在热力学中考虑能量的广延函数可以写成如下形式，其中  $\omega_s$  为自旋简并度

$$\bar{Q} = \omega_s \sum_i Q(\varepsilon_i) n(\varepsilon_i) = \omega_s \int_0^\infty Q(\varepsilon) g(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{B.1})$$

其中将会涉及一个积分

$$\int_0^\infty \varepsilon^n n(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + a} = (kT)^{n+1} \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^x z^{-1} + a} \quad (\text{B.2})$$

其中逸度为  $z = \exp(\beta\mu)$ ,  $a = 0, \pm 1$ , 可以将积分转化为 Gamma 函数和多重对数函数的形式

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x z^{-1} + 1} dx &= -\Gamma(s) \text{Li}_s(-z) \\ \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x z^{-1} - 1} dx &= \Gamma(s) \text{Li}_s(z) \\ \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x z^{-1}} dx &= \Gamma(s) z \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

代入  $n(\varepsilon)$  的具体形式得到

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} &= -(kT)^{n+1} \Gamma(n+1) \text{Li}_{n+1}(-e^{\mu/kT}) \\ \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} &= +(kT)^{n+1} \Gamma(n+1) \text{Li}_{n+1}(+e^{\mu/kT}) \\ \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}} &= +(kT)^{n+1} \Gamma(n+1) e^{\mu/kT} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

对于量子波矢  $k_q$  对应的量子能量为

$$\varepsilon_q = \hbar^2 k_q^2 / 2m \quad (\text{B.5})$$

在一维、二维和三维，量子能量为

$$\begin{aligned} \varepsilon_q &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{\omega_s} \frac{N}{L} \right)^2 && 1d \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{4\pi}{\omega_s} \frac{N}{A} \right)^{2/2} && 2d \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2}{\omega_s} \frac{N}{V} \right)^{2/3} && 3d \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

得到一维、二维和三维的能态密度

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{1}{2} \frac{N}{\omega_s} \frac{1}{(\varepsilon \varepsilon_q)^{1/2}} && 1d \\ &= \frac{N}{\omega_s} \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_q} && 2d \\ &= \frac{3}{2} \frac{N}{\omega_s} \frac{\varepsilon^{1/2}}{\varepsilon_q^{3/2}} && 3d \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

我们将对能态密度进行整合，得到与维度  $d$  关系

$$g(\varepsilon) = \frac{d}{2} \frac{N}{\omega_s} \varepsilon^{(d-2)/2} / \varepsilon_q^{d/2} \quad (\text{B.8})$$

综合下式，即系统总粒子数

$$N = \omega_s \int_0^\infty g(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{B.9})$$

得到量子能量关于化学势和温度的表达式

$$\varepsilon_q^{d/2} = \frac{d}{2} \int_0^\infty \varepsilon^{(d-2)/2} n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{B.10})$$

给出具体的表达式

$$\begin{aligned} \varepsilon_q^{d/2} &= (kT)^{d/2} \Gamma(1+d/2) e^{\mu/kT} && \text{Maxwell} \\ &= -(kT)^{d/2} \Gamma(1+d/2) \text{Li}_{d/2}(-e^{\mu/kT}) && \text{Fermi} \\ &= (kT)^{d/2} \Gamma(1+d/2) \text{Li}_{d/2}(e^{\mu/kT}) && \text{Bose} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

定义约化化学势，约化温度

$$\mu^* = \mu/\varepsilon_q, \quad \tau = kT/\varepsilon_q \quad (\text{B.12})$$

则逸度重新表达为

$$z(\tau) = e^{\mu^*(\tau)/\tau} \quad (\text{B.13})$$

则方程式 B.11 变为

$$\begin{aligned} \tau^{-d/2} &= \Gamma(1+d/2) z(\tau) && \text{Maxwell} \\ &= -\Gamma(1+d/2) \text{Li}_{d/2}(-z(\tau)) && \text{Fermi} \\ &= \Gamma(1+d/2) \text{Li}_{d/2}(z(\tau)) && \text{Bose}. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

反解出约化化学势，得到

$$\mu^*(\tau) = \tau \ln \left\{ \frac{1}{\Gamma(1+d/2)} \tau^{-d/2} \right\} \quad (\text{B.15a})$$

$$= \tau \ln \left\{ -\text{Li}_{d/2}^{-1} \left[ \frac{-1}{\Gamma(1+d/2)} \tau^{-d/2} \right] \right\} \quad (\text{B.15b})$$

$$= \tau \ln \left\{ +\text{Li}_{d/2}^{-1} \left[ \frac{1}{\Gamma(1+d/2)} \tau^{-d/2} \right] \right\} \quad (\text{B.15c})$$

我们讨论一维情况为例，观察这三种情况的化学势变化，取  $d=1$ ，Maxwell 满足

$$\begin{aligned} \mu_{M1}^*(\tau) &= \tau \log \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \tau^{-1/2} \right) \\ z_{M1}(\tau) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \tau^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Fermion 满足

$$\begin{aligned} \mu_{F1}^*(\tau) &= \tau \ln \left\{ -\text{Li}_{1/2}^{-1} \left[ -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \tau^{-1/2} \right] \right\} \\ z_{F1}(\tau) &= -\text{Li}_{1/2}^{-1} \left[ -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \tau^{-1/2} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

化学势低温展开

$$\mu_{F1}^*(\tau) = 1 + \frac{\pi^2}{12} \tau^2 + \frac{\pi^4}{36} \tau^4 + \frac{7\pi^6}{144} \tau^6 + \dots \quad (\text{B.18})$$

化学势高温展开

$$\mu_{F1}^*(\tau) = \tau \log \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \tau^{-1/2} \right) + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \tau^{1/2} + \frac{(9-4\sqrt{3})}{3\pi} + \frac{4(5\sqrt{2}-4\sqrt{6}+3)}{3\pi^{3/2}} \frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{(12\sqrt{2}-48\sqrt{3}+71)}{3\pi^2} \frac{1}{\tau} + \dots \quad (\text{B.19})$$

逸度也可以低温展开，得到  $\tau \rightarrow 0, z_{F1}(\tau) \sim e^{1/\tau}$

$$z_{F1}(\tau) = e^{1/\tau} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{12} \tau + \frac{\pi^4}{288} \tau^2 + \frac{(288\pi^4 + \pi^6)}{10368} \tau^3 + \dots \right\} \quad (\text{B.20})$$

逸度高温展开，第一项为 Maxwell 逸度

$$z_{F1}(\tau) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\tau^{1/2}} + \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{\tau} + \frac{8(3 - \sqrt{3})}{3\pi^{3/2}} \frac{1}{\tau^{3/2}} + \dots \quad (\text{B.21})$$

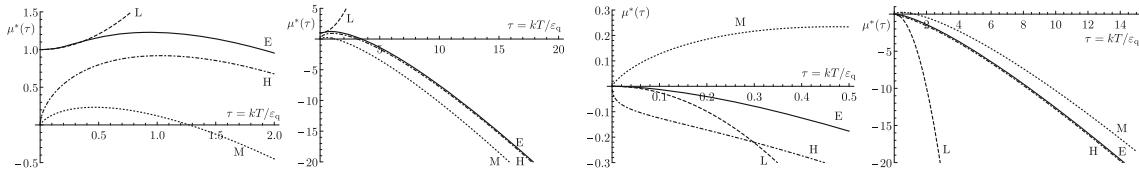


图 67: 一维 Fermi/Bose 化学势，E 代表精确解，L,H, M 代表低温、高温、Maxwell 化学势

Boson 满足

$$\begin{aligned} \mu_{B1}^*(\tau) &= \tau \ln \left\{ \text{Li}_{1/2}^{-1} \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \tau^{-1/2} \right] \right\}, \\ z_{B1}(\tau) &= \text{Li}_{1/2}^{-1} \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \tau^{-1/2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

化学势低温展开

$$\mu_{B1}^*(\tau) = -\frac{1}{4}\pi^2\tau^2 - \frac{1}{4}\pi^{5/2}\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\tau^{5/2} - \frac{3}{16}\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^2\pi^3\tau^3 + \frac{1}{16}\pi^{7/2}\left(\pi\zeta\left(-\frac{1}{2}\right) - 2\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^3\right)\tau^{7/2} + \dots \quad (\text{B.23})$$

化学势高温展开

$$\mu_{B1}^*(\tau) = \tau \log \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \tau^{-1/2} \right) - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \tau^{1/2} + \frac{(9 - 4\sqrt{3})}{3\pi} - \frac{4(5\sqrt{2} - 4\sqrt{6} + 3)}{3\pi^{3/2}} \frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{(12\sqrt{2} - 48\sqrt{3} + 71)}{3\pi^2} \frac{1}{\tau} + \dots \quad (\text{B.24})$$

其中第一项为 Maxwell 化学势。

逸度低温展开

$$z_{B1}(\tau) = 1 - \frac{\pi^2}{4}\tau - \frac{\pi^{5/2}}{4}\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\tau^{3/2} - \frac{1}{32}\left(6\pi^3\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^2 - 4\pi^4\right)\tau^2 + \dots \quad (\text{B.25})$$

逸度高温展开

$$z_{B1}(\tau) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{\tau} + \frac{8(3 - \sqrt{3})}{3\pi^{3/2}} \frac{1}{\tau^{3/2}} - \frac{4(15\sqrt{2} - 10\sqrt{6} + 6)}{3\pi^2} \frac{1}{\tau^2} + \dots \quad (\text{B.26})$$

更加详细讨论二维、三维的情况，可以参见论文 Brian Cowan. On the Chemical Potential of Ideal Fermi and Bose Gases<sup>1</sup>. *Journal of Low Temperature Physics*. 2019

<sup>1</sup><https://doi.org/10.1007/s10909-019-02228-0>

## B.2 声波/激波

### 1、声波

声波是一种通过原子/分子运动传递能量的机械波。声波以纵向方式通过液体传输（纵波，粒子的运动平行于波的传播方向），与以横向方式传输的电磁波相反（横波，粒子与波的传播方向垂直）。根据流体的连续性方程

$$\int_S \rho \mathbf{u} \cdot d\mathbf{S} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV. \quad (\text{B.27})$$

给出微分形式

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (\text{B.28})$$

考虑压强的梯度方程，即将上式改为 Euler 方程

$$-\frac{1}{\rho} \nabla p = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \quad (\text{B.29})$$

对于一维流体

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = u \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (\text{B.30})$$

令  $s = \delta \rho / \rho$ ，则方程写作

$$u \frac{\partial s}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial s}{\partial t} \quad (\text{B.31})$$

对于低幅度的声波，可以忽略小项

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial s}{\partial t} \quad (\text{B.32})$$

得到  $s$  的波动方程，其中体弹性模量定义由式 B.35 给出

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = \frac{\omega}{k} = \frac{\rho}{B} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} \quad (\text{B.33})$$

可以通过 Newton-Laplace 方程来描述声波的传播（其中  $B$  为体弹性模量， $\rho$  为密度）

$$v_s = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad (\text{B.34})$$

可以给出体弹性模量的表达式（其中利用了  $\rho = m/V$ ）

$$B = -V \frac{\partial p}{\partial V} = \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} \quad (\text{B.35})$$

(1) 等温条件下，声速为

$$B_T = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = p \quad (\text{B.36})$$

由公式式 4.166 可以得到声速

$$v_s = \sqrt{\frac{B_T}{\rho}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle}{\rho}} = \sqrt{\frac{\langle v^2 \rangle}{3}} \quad (\text{B.37})$$

(2) 绝热条件下，由于绝热条件

$$p \propto V^{-\gamma}, \quad \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad (\text{B.38})$$

得到体弹性模量

$$B_S = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \gamma p \quad (\text{B.39})$$

声速为

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma \langle v^2 \rangle}{3}} \quad (\text{B.40})$$

判断声波大体是绝热还是等温，需要衡量波长和趋肤深度的关系，由于声波波长为

$$\lambda = \frac{2\pi v_s}{\omega} \quad (\text{B.41})$$

趋肤深度由扩散系数  $D$ （见式 7.32 给出）和角频率  $\omega = 2\pi/T$  决定

$$\delta^2 = \frac{2D}{\omega} = \frac{DT}{\pi} \quad (\text{B.42})$$

当波长远大于趋肤深度时，声波是绝热的，反之是等温的。

## 2、激波

当一个扰动在介质中传播的速度比此种介质中的声速快时，出现激波。一个扰动的 Mach 数  $M$  定义为扰动通过介质的速度  $w$  与此介质中的声速  $v_s$  之比

$$M = \frac{w}{v_s} \quad (\text{B.43})$$

当  $M > 1$  时，这种扰动称为激波波前 (shock front)，扰动传播的速度是超声速 (supersonic) 的。激波的演变如右图所示，它显示一个运动点源产生的波前。运动速度为  $w$  的点源，发射许多圆波前，当  $w > v_s$ ，即当  $M \geq 1$  时，这些波前相干地叠加形成单个圆锥形的波前。圆锥的半锥角随着  $M$  的增大而减小，半锥角  $\alpha$  给出

$$\sin \alpha = \frac{1}{M} \quad (\text{B.44})$$

激波的机制可以给出以下解释（见下图）：在两种参考系，未受扰气体静止参考系、激波波前静止参考系（激波参考系 (shock frame)），讨论相对于激波波前（灰色矩形）未受扰气体（unshocked gas, undisturbed gas）和受激气体（shocked gas）的速度。

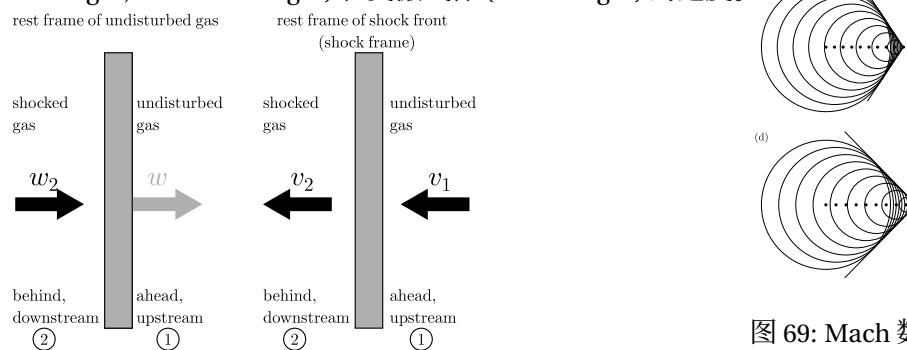


图 69: Mach 数  
 $M = 0.8, 1, 1.2, 1.4$

图 68: 未受扰气体静止参考系、激波波前静止参考系的激波波前

在未受扰气体的静止参考系中，激波波前以速度  $w$  运动，而激波已经通过其中气体以速度  $w_2$  运动（这里  $w_2 < w$ ）。有激波产生是因为激波波前以速度  $w > v_{s1}$  传播，这里  $v_{s1}$  是未受扰气体中的声速。

如果  $w \gg v_{s1}$ , 则称其为强激波 (strong shock); 如果  $w$  仅比  $v_{s1}$  大一点, 则称为弱激波 (weak shock); 在激波参考系中, 激波波前已经通过的区域的气体以速度  $v_2$  远离激波, 而还未受扰的气体以速度  $v_1$  朝向激波运动. 因此,  $v_1 = w$ , 这正是未受扰气体进入激波波前的速度. 在同一参考系中, 受击气体离开激波后部的速度由下式给出:

$$v_2 = w - w_2 \quad (\text{B.45})$$

下面介绍激波守恒定律

(1) 质量守恒定律: 单位时间内通过激波波前的气体质量通量相等

$$\rho_2 v_2 = \rho_1 v_1 = \Phi_m \quad (\text{B.46})$$

(2) 动量守恒定律: 压强和通过单位面积输运动量的速率之和相等

$$p_2 + \rho_2 v_2^2 = p_1 + \rho_1 v_1^2 \quad (\text{B.47})$$

(3) 能量守恒定律: 单位面积上气体压强做功的速率 (由  $p v$  给出) 与单位面积上内能和动能转移的速率  $\left(\rho \tilde{u} + \frac{1}{2} \rho v^2\right) v$  (其中  $\tilde{u}$  是单位质量的内能) 之和是一个常数, 这给出关系:

$$p_2 v_2 + \left( \rho_2 \tilde{u}_2 + \frac{1}{2} \rho_2 v_2^2 \right) v_2 = p_1 v_1 + \left( \rho_1 \tilde{u}_1 + \frac{1}{2} \rho_1 v_1^2 \right) v_1 \quad (\text{B.48})$$

单位质量内能可以由绝热指数表达的内能式 1.39 给出 (由于  $\tilde{u} = U/M$ )

$$\tilde{u} = \frac{p}{\rho(\gamma - 1)} \quad (\text{B.49})$$

重新整理此式可得  $p = (\gamma - 1)\rho\tilde{u}$ , 将它代到能量守恒方程式 B.48 可得

$$\gamma \rho_2 v_2 \tilde{u}_2 + \frac{1}{2} \rho_2 v_2^3 = \gamma \rho_1 v_1 \tilde{u}_1 + \frac{1}{2} \rho_1 v_1^3 \quad (\text{B.50})$$

利用质量守恒方程式 B.46 方程左边除以  $\rho_2 v_2$ , 右边除以  $\rho_1 v_1$  得到

$$\frac{\gamma p_2}{(\gamma - 1)\rho_2} + \frac{1}{2} v_2^2 = \frac{\gamma p_1}{(\gamma - 1)\rho_1} + \frac{1}{2} v_1^2 \quad (\text{B.51})$$

根据  $v_1^2 - v_2^2 = (p_2 - p_1)(\rho_1^{-1} + \rho_2^{-1})$  并乘以  $\gamma - 1$ , 可将上式重新整理得到

$$2\gamma(p_1\rho_1^{-1} - p_2\rho_2^{-1}) + (\gamma - 1)(p_2 - p_1)(\rho_1^{-1} + \rho_2^{-1}) = 0 \quad (\text{B.52})$$

因此, 可以得到

$$\frac{\rho_2^{-1}}{\rho_1^{-1}} = \frac{(\gamma + 1)p_1 + (\gamma - 1)p_2}{(\gamma - 1)p_1 + (\gamma + 1)p_2} \quad (\text{B.53})$$

将该式代入  $\Phi_m^2 = (p_2 - p_1)/(\rho_1^{-1} - \rho_2^{-1})$ , 有

$$\Phi_m^2 = \frac{p_2 - p_1}{\rho_1^{-1} [1 - \rho_2^{-1}/\rho_1^{-1}]} = \frac{1}{2} \rho_1 [(\gamma - 1)p_1 + (\gamma + 1)p_2] \quad (\text{B.54})$$

因此第一种流速度

$$v_1^2 = \Phi_m^2 \rho_1^{-2} = \frac{1}{2} \rho_1^{-1} [(\gamma - 1)p_1 + (\gamma + 1)p_2] \quad (\text{B.55})$$

可以用激波的马赫数  $M_1$  来表示所有量, 根据  $M_1 = v_1 / v_{s1}$  以及  $v_{s1} = \sqrt{\gamma p_1 / \rho_1}$ , 有

$$M_1^2 = \frac{\rho_1 v_1^2}{\gamma p_1} \quad (\text{B.56})$$

代入方程式 B.54 得到

$$\rho_1 v_1^2 = M_1^2 \gamma p_1 = \frac{1}{2} [(\gamma - 1)p_1 + (\gamma + 1)p_2] \quad (\text{B.57})$$

或者可以将激波波前两侧的压强联系起来, 即

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad (\text{B.58})$$

上面两个方程称为 Rankine-Hugoniot 条件, 描述了激波波前两侧材料的物理性质, 结果绘于下图。

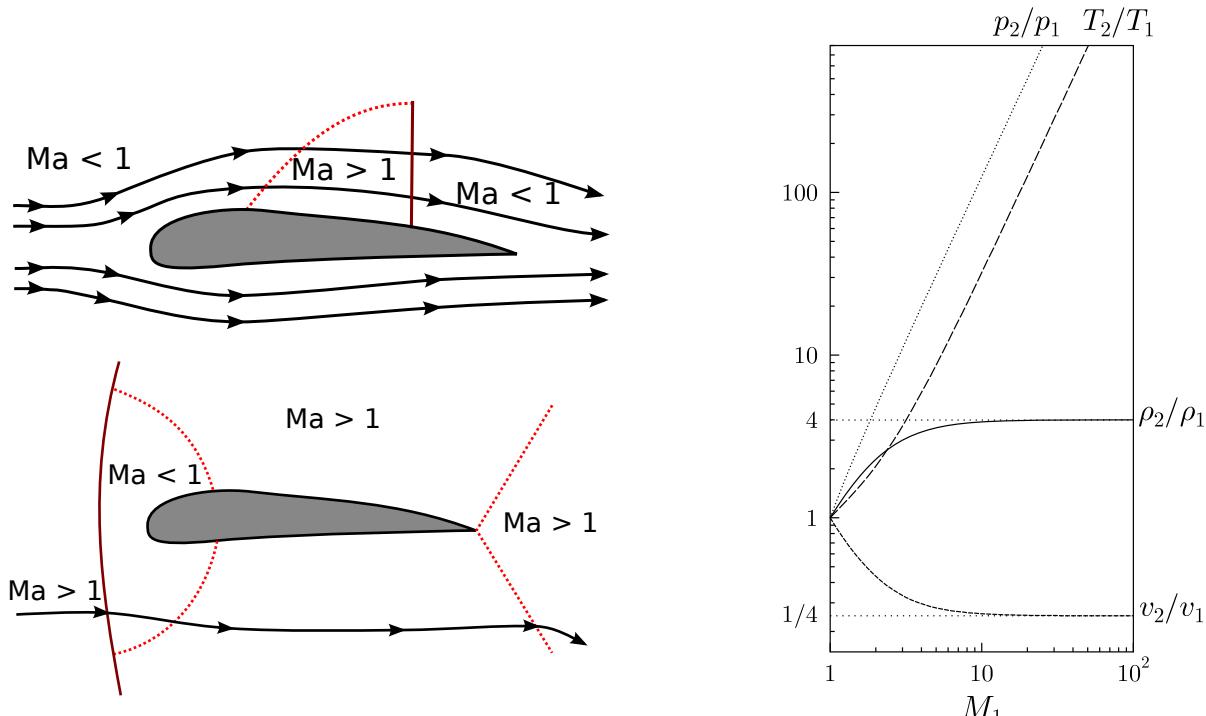


图 70: 速度逐渐增大跨音速附近翼型周围气流的 Mach 数

图 71: 激波波前 Rankine-Hugoniot 条件, 假定非相对论单原子气体  $\gamma$  取  $\frac{5}{3}$

领域	亚音速	跨音速	声速	超音速	高超音速	超高速
马赫	< 0.8	0.8 – 1.2	1.0	1.2 – 5.0	5.0 – 10.0	> 8.8

表 8: 不同马赫数的速度