

统计物理

eRrion

2024 年 1 月 10 日

目录

1 密度算符	3
1.1 密度算符的引入和定义	3
1.2 两种密度算符的性质	4
1.3 密度矩阵用来描述混合态	5
1.4 密度算符和统计	5
2 吉布斯分布	6
2.1 微正则分布	6
2.2 正则分布	6
2.2.1 正则分布的导出	6
2.2.2 配分函数及其热力学公式	7
2.3 带有外参量的正则分布	7
2.4 巨正则分布	8
3 支线 1—理想气体	10
3.1 经典极限—按 \hbar 的展开式	10
3.1.1 配分函数的展开	10
4 玻色分布和费米分布	12
4.1 全同粒子的交换对称性	12
4.2 玻色分布和费米分布	12
4.2.1 费米分布	13
4.2.2 玻色分布	13
4.3 从数数开始导出费米分布和玻色分布	13
4.4 理想量子气体	14
4.5 强简并费米气体	15
4.5.1 零温下的费米气体	15
4.5.2 简并费米气的热容	16
4.6 简并电子气的磁性. 弱场	20
4.7 简并电子气的磁性. 强场	21
4.7.1 相对论性简并费米气体	22
4.8 简并玻色气体	23
4.9 黑体辐射	23

5	非理想气体	25
5.1	引入-非理想气体的一阶修正	25
5.2	集团展开	26
5.3	范德瓦尔斯公式	27
6	气体动理学	29
6.1	细说刘维尔定理	29
6.2	BBGKY 方程链	30
6.3	玻尔兹曼方程	31
6.4	H 定理和不可逆性	33
6.5	H 定理的一些延申及推论	34
7	相变和溶液	37
8	二级相变和临界现象	38
8.1	二级相变简介	38
8.2	伊辛模型	38

1 密度算符

1.1 密度算符的引入和定义

作为量子统计系列的第一篇, 首先需要介绍的是密度算符.

量子统计中同样需要分数布局或概率权重的概念. 定义为系综中含有某个量子态的比重. 如一束非极化的原子束, 存在一半自旋向上, 一半自旋向下的粒子, 则这个系综不可以表示为:

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-\rangle + |+\rangle)$$

这是因为 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 之间的相位信息暗含了自旋在 xy 平面的信息, 即这不是最最混乱的系综. 真正混合的系综是无法使用态矢量表述的.

从炉子钟飞出的一束银原子展现了一个完全随机系综 (completely random ensemble), 其自旋没有任何特殊的取向. 同样, 存在处于一个完全确定的量子态的系综 (如从炉子钟飞出的银原子经过了一个斯特恩-盖拉赫仪器而成为一束极化束) 被称为纯系综 (pure ensemble). 对于一个一般的系综, 被称为混合系综 (mixed ensemble). 完全随机系综和纯系综可以看成混合系综的两个极端.

假设有一个系综, 含有的第 i 个量子态记为 $|\alpha_i\rangle$, 占整个系综的比重为 w_i . 而整个态可以写为 $|\alpha\rangle = \sum_i c_i |\alpha_i\rangle$. 现在考虑一个可观测量 A 在这个系综中的平均:

$$[A] = \sum_i w_i \langle \alpha_i | A | \alpha_i \rangle$$

这里 w_i 是系综中包含每个组分的量, 满足归一化条件 $\sum_i w_i = 1$. (注意: 绝对不能把 $|c_i|^2$ 和 w_i 等同! 两者是完全不同的两个概念!) 注意到可观测量在 A 在此系综中的平均, 不仅把 A 在每个量子态上做了期望, 而且还把每个期望按组分的权重加权平均.

对系综平均式做一个改写:

$$\begin{aligned} [A] &= \sum_i w_i \sum_{b'} \sum_{b''} \langle \alpha_i | b' \rangle \langle b' | A | b'' \rangle \langle b'' | \alpha_i \rangle \\ &= \sum_{b'} \sum_{b''} \left(\sum_i w_i \langle b'' | \alpha_i \rangle \langle \alpha_i | b' \rangle \right) \langle b' | A | b'' \rangle \end{aligned}$$

这样, 系综本身的性质就剥离出来了, 这个式子的形式驱使我们定义一个关于系综本身的算符:

$$\hat{\rho} \equiv \sum_i w_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| \quad (1.1)$$

称为密度算符.

这样, 一个可观测量的系综平均值 $[A]$ 就可以写成:

$$[A] = \sum_{b'} \sum_{b''} \langle b'' | \rho | b' \rangle \langle b' | A | b'' \rangle = \text{tr}(\rho A) \quad (1.2)$$

这样我们就得到了一个用于描述系综本身很好的算符.

我们有一个疑问: 既然可以用占系综的比重来定义密度算符为

$$\rho = \sum_i w_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|$$

而我们也有整个态 $|\alpha\rangle = \sum_i c_i |\alpha_i\rangle$, 把可观测量 A 放到整个态上去平均也是可以的.

经过同样的步骤, 可以得到另一种密度算符的表达式:

$$\rho = |\alpha\rangle \langle\alpha| = \sum_i \sum_j c_i c_j^* |\alpha_i\rangle \langle\alpha_j| \quad (1.3)$$

而且不难发现, 计算 A 的平均值的时候仍有公式

$$[A] = \text{tr}(\rho A)$$

1.2 两种密度算符的性质

刚刚说到密度算符有两种定义形式, 分别是:

- 组成系综的态矢量为 $|\alpha\rangle = \sum_i c_i |\alpha_i\rangle$, 而密度算符为:

$$\rho = |\alpha\rangle \langle\alpha| = \sum_i \sum_j c_i c_j^* |\alpha_i\rangle \langle\alpha_j| \quad (1.4)$$

- 系综中第 i 组分为 $|\alpha_i\rangle$, 占整个系综的比重为 w_i , 而密度矩阵为:

$$\rho = \sum_i w_i |\alpha_i\rangle \langle\alpha_i| \quad (1.5)$$

有时候, 会把用第一种表述的系综称为”纯态”, 而第二种称作”混合态”. 理由稍后会说到.

第一种密度算符的性质

由于第一种密度算符直接和态矢量相关联, 于是其有良好的性质:

- 1 概率归一化: 有 $\langle\alpha|\alpha\rangle = \text{tr}(\rho) = 1$
- 2 对角元即相应状态的布居数. 非对角元代表两个状态之间的相干性.
- 3 密度矩阵的平方等于自身: $\rho^2 = \rho$

第二种密度算符

第二种密度算符势”混合态”的密度算符, 其性质就没那么好了:

- 1 $\text{tr}(\rho^2)$ 是介于 0 和 1 之间的数. 且当且仅当纯系综时, 其取值 1.

向连续的推广

左乘 $\langle\mathbf{x}''|$ 右乘 $|\mathbf{x}'\rangle$, 得到密度算符用波函数的表示:

纯态:

$$\rho(\mathbf{x}'', \mathbf{x}') = \psi(\mathbf{x}'') \psi^*(\mathbf{x}') \quad (1.6)$$

混合态:

$$\rho = \sum_i w_i \psi_i(\mathbf{x}'') \psi_i^*(\mathbf{x}') \quad (1.7)$$

1.3 密度矩阵用来描述混合态

如上所述, 第一种密度算符和原本的态矢量等效, 因此对纯态使用密度算符并没有很大收益. 而很多系统是无法用完整的态矢量所描述的, 这就到了密度算符排上用场的时候.

譬如一个大封闭系统中的一个子系统. 整个封闭系统可以用一个态矢量描述, 设为 $|\alpha_0\rangle$. 对于子系统 $|\alpha\rangle$ (这里形式上地用一个态矢量表述), 和“介质”(封闭系统除子系统之外的部分) $|\alpha'\rangle$, 在具有相互作用的情况下, 不会有 $|\alpha_0\rangle = |\alpha\rangle |\alpha'\rangle$. 于是想得到某个可观测量在子系统上的平均, 就只能:

$$\bar{f} = \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \langle \alpha, \alpha' | \hat{f} | \alpha, \alpha' \rangle$$

其中 $|\alpha, \alpha'\rangle$ 是整个系统的态右矢, 前面的 α 是所考察的子系统的变量组, α' 是介质的变量组. \hat{f} 只作用在 α 上.

此时密度算符 $\rho = \sum_{\alpha'} |\alpha, \alpha'\rangle \langle \alpha, \alpha'|$ 仍然可以用于描述子系统的统计性质.

同时也可以注意到, 如果满足 $|\alpha_0\rangle = |\alpha\rangle |\alpha'\rangle$, 则整个系统退化为纯态, 可以直接使用一个完整的态矢量描述所观测的子系统.

1.4 密度算符和统计

考察密度算符对时间的演化, 如果不去扰动一个系统, 则其分布布居数是不会变化的, 所以引起变化的只能是态矢量. 代入薛定谔方程不难得到:

$$\dot{\rho} = \frac{i}{\hbar}(\rho H - H\rho) = \frac{i}{\hbar}[\rho, H] \quad (1.8)$$

考虑到考察的子系统可认为是准独立性的, 于是密度算符是一个守恒量, 它于哈密顿量可以同时对角化. 在密度算符对角化的表象中 (同时也是能量表象), 对角元素表征了本征态上的布居分布. 可以看出 ρ 是系统的一个运动积分, 利用准独立性, 有 $\rho_{12} = \rho_1 \cdot \rho_2$, 也即 $\ln(\rho_{12}) = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$, 即 $\ln \rho$ 对应于可加性的运动积分. 记为 (动量是平凡的, 角动量暂时不考虑):

$$\ln \rho_i = \alpha + \beta E_i \quad (1.9)$$

这样可以继续按经典统计的方法引入熵 S , 定义为:

$$S = \ln \Delta\Gamma \quad (1.10)$$

其中 $\Delta\Gamma$ 表征子系统宏观状态按其微观状态的“展宽程度”. 满足归一化条件 $\Delta\Gamma \cdot \rho(\bar{E}) = 1$, 又利用 $\ln \rho$ 和 E 线性关系, 有

$$S = -\ln \rho(\bar{E}) = -\langle \ln \rho(E) \rangle = \sum_i \rho_i \ln \rho_i \quad (1.11)$$

或写成基本的算符形式:

$$S = -\text{Tr}(\rho \ln \rho) \quad (1.12)$$

这种形态的熵被称作冯诺依曼熵. 另外: 长 $S = \ln \Delta\Gamma$ 这样的熵被称作玻尔兹曼熵.

2 吉布斯分布

2.1 微正则分布

为了确定一个子系统的分布函数, 最简单的办法就是用一个 delta function 把系综限制在等能面上, 即

$$\rho_M = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) = \frac{1}{\Omega(E, \mathbf{x})} \delta(E - E_0)$$

ρ_M 为某一个量子态 $M = (E, \mathbf{x})$ 的分布概率. 这里 (E, \mathbf{x}) 用相空间的坐标来刻画一个量子态.

值得注意的是: 这里用到了统计物理的基本假设, 即玻尔兹曼等概率原理 (*Boltzmann's assumption of equal a priori equilibrium probabilities*). 作为统计物理最底层的原理, 它无法被导出, 只是作为一个原理存在. 它和刘维尔定理独立存在, 并不依存于刘维尔定理.

2.2 正则分布

2.2.1 正则分布的导出

微正则系综中, 系统的总能量是固定的, 于是系统的微观态用 (E, \mathbf{x}) 表示. 而更多的情况下我们知道系统的温度而不是总能量, 即系综的一个微观状态用 (T, \mathbf{x}) 表示. 把考察的物体 S 恒定在温度 T 上的办法就是让它和一个恒温的大热源 R 相接触. 这个热源是如此之大, 以至于和物体的能量交换无法引起一点点可观的温度变化. 而认为物体和大热源构成一个闭合系统, 从而对整个系统应用微正则分布.

若把表征微观态的全部信息用 μ 表示, 则整个闭合系统的微观态可以用 $\mu_S \otimes \mu_R$ 表示, 于是全系统的分布可以写为:

$$\rho(\mu_S \otimes \mu_R) = \frac{\delta(E_S + E_R - E_0)}{\Omega} \quad (2.1)$$

于是所考察的物体的微观状态的分布概率则为:

$$\rho(\mu_S) = \sum_{\mu_R} \rho(\mu_S \otimes \mu_R) = \frac{\Omega_R(E_0 - E_S)}{\Omega_{S+R}(E_0)}$$

利用熵的公式 $S = \ln \Omega$, 得到

$$\rho(\mu_S) \propto \exp[S_R(E_0 - E_S)]$$

把熵展开, 得到

$$\rho(\mu_S) \propto \exp \left[S_R(E_0) - E_S \cdot \frac{\partial S}{\partial E} \right] \propto \exp(-\beta E_S)$$

其中 $\beta = 1/T$ 作为参量出现在指数上. 这样我们就得到的所谓正则分布把分布函数写成这样的形式:

$$\rho_S = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_S} \quad (2.2)$$

其中 Z 被称为配分函数 (*partition function*).

注意到配分函数就是算符 $e^{-\frac{\hat{H}}{T}}$ 的迹, 式中 \hat{H} 是物体的哈密顿算符.

$$Z = \text{tr} \left(-e^{-\hat{H}/T} \right) \quad (2.3)$$

这种形式的配分函数意味着可以用任何归一的完备基来计算配分函数.

经典情况下的配分函数写作:

$$Z = \int' e^{-E(p,q)/T} d\Gamma \quad (2.4)$$

这里积分符号上打一撇表示对不同的状态积分 (有时候会出现同一个相点表示的是同一个状态的情况, 比如出现全同粒子).

2.2.2 配分函数及其热力学公式

写出分布概率的归一化条件:

$$Z = \sum_S e^{-\beta E_S} \quad (2.5)$$

而物体的熵可以利用分布函数对数的平均值来计算:

$$S = -\langle \ln \rho \rangle$$

则得到

$$S = -Z + \frac{\bar{E}}{T}$$

即有 (在热力学极限下 $\bar{E} = E$ 后者为对应的热力学量):

$$Z = S - \frac{\bar{E}}{T} = \frac{F}{T} \quad (2.6)$$

其中 F 是自由能.

通过对配分函数的对数求偏导可以得到各种热力学量的公式, 比如:

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (2.7)$$

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \ln Z \quad (2.8)$$

这里 \mathbf{J}, \mathbf{x} 是一组外参量代表外界的做功

2.3 带有外参量的正则分布

平常的正则分布用 (T, \mathbf{x}) 表示系统微观状态, 在带有外参量 (允许做功) 的情况下, 使用 (T, \mathbf{J}) 表征系统状态. 这里 \mathbf{J}, \mathbf{x} 构成一对广义力和广义位移. 若记作用在系统上的功为 $+\mathbf{J} \cdot \mathbf{x}$, 则对应的能量变化在外参量的表示下应该反号, 于是写在指数上的能量应该是 $(E - \mathbf{J} \cdot \mathbf{x})$

$$\rho(\mu_S, \mathbf{x}) = \exp[-\beta E_S + \beta \mathbf{J} \cdot \mathbf{x}] / Z$$

其中配分函数 Z 应该写成:

$$Z = \sum_{S, \mathbf{x}} e^{-\beta E_S + \beta \mathbf{J} \cdot \mathbf{x}} \quad (2.9)$$

在这种系综下, 广义坐标的期待值应该是:

$$\langle \mathbf{x} \rangle = T \frac{\partial}{\partial \mathbf{J}} \ln Z \quad (2.10)$$

注意到热力学公式: $\mathbf{x} = -\frac{\partial G}{\partial \mathbf{J}}$, 有

$$G = -T \ln Z \quad (2.11)$$

这里 G 是吉布斯自由能

同样, 焓 $H = E - \mathbf{x} \cdot \mathbf{J}$ 的公式为:

$$H = -\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (2.12)$$

2.4 巨正则分布

在正则分布下, 系统的微观状态用 (T, \mathbf{x}) 表示. 而在巨正则分布中, 我们寻求用 (T, μ) 的表示.

微正则分布写成:

$$d\rho = \text{const} \cdot \delta(E + E' - E^{(0)}) \cdot \delta(N + N' - N^{(0)}) d\Gamma d\Gamma' \quad (2.13)$$

式中的 $E, N, d\Gamma$ 和 $E', N', d\Gamma'$ 分别属于物体和介质, 而 $E^{(0)}, N^{(0)}$ 是闭合系统给定的能量和粒子数, 物体和介质的能量与粒子数之和应该分别等于这两个值.

在 (2.1) 式中用 1 代替 $d\Gamma$ 来表征对某个态的考虑, 并以相同理由令 $E = E_{nN}, N = N_n$ (能量这么做是因为能级可能会受粒子数影响), 并对 $d\Gamma'$ 进行积分就求出所寻求的概率 ρ_n :

$$\rho_n = \text{const} \cdot \int \delta(E_{nN} + E' - E^{(0)}) \cdot \delta(N_n + N' - N^{(0)}) d\Gamma' \quad (2.14)$$

设 $\Gamma'(E', N')$ 表示介质的能量小于等于 E' 且粒子数小于等于 N' 的量子态总数. 利用

$$d\Gamma' = \frac{\partial \Gamma'}{\partial E'} dE' + \frac{\partial \Gamma'}{\partial N'} dN'$$

改写被积式. 再利用

$$\frac{\partial \Gamma'}{\partial E'} = \frac{e^{S'(E', N')}}{\Delta E'} \quad \frac{\partial \Gamma'}{\partial N'} = \frac{e^{S'(E', N')}}{\Delta N'}$$

代入积分式, 则有

$$\rho_n = \text{const} \cdot \left(\int \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \delta(E' + E_{nN} - E^{(0)}) dE' + \int \frac{e^{S'}}{\Delta N'} \delta(N' + N_n - N^{(0)}) dN' \right) \quad (2.15)$$

由于 δ 函数的存在, 积分归结为用 $E^{(0)} - E_{nN}$ 和 $N^{(0)} - N_n$ 来代替 E' 和 N' , 我们就得到:

$$\rho_n = \text{const} \cdot \left(\left(\frac{e^{S'}}{\Delta E'} \right)_{E'=E^{(0)}-E_{nN}} + \left(\frac{e^{S'}}{\Delta N'} \right)_{N'=N^{(0)}} \right) \quad (2.16)$$

由于能量和粒子数 E_{nN} 和 N_n 相比整个系统是非常微小的量, 于是分母可以被当作变化很小的量而被放入常数, 而对分子的 $e^{S'(E', N')}$ 做线性展开, 即

$$S'(E', N') = S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N_n) = S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - E_{nN} \frac{\partial S'}{\partial E_{nN}} - N_n \frac{\partial S'}{\partial N_n} \quad (2.17)$$

而熵对能量的导数不是别的, 正是 $\frac{1}{T}$; 熵对粒子数的导数也正是 $-\frac{\mu}{T}$, 于是得到:

$$\rho_n N = A \exp\left(\frac{\mu N - E_{nN}}{T}\right) \quad (2.18)$$

现在计算归一化常数, 先计算熵:

$$S = -\langle \ln \rho_{nN} \rangle = -\ln A - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{\bar{E}}{T}$$

由此得出:

$$T \ln A = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}$$

而 $J = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}$ (这里 J 是巨热力学势, 简称巨势 *grand potential*) 代入表达式, 最后得到:

$$\rho_{nN} = \exp\left(\frac{J + \mu N - E_{nN}}{T}\right) \quad (2.19)$$

这就是这个可变粒子数的吉布斯分布的最终表达式. 这个分布有时候也被称为巨正则分布.

利用分布 (2.7) 的归一化条件, 即

$$\sum_n \sum_N \rho_{nN} = e^{J/T} \sum_N \left(e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T} \right) = 1$$

得到巨势 J 的表达式:

$$J = -T \ln \sum_N \left[e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T} \right] \quad (2.20)$$

此公式给出巨势 J 关于 T, μ, V 的函数, 从而得到整个系统的其他热力学量.

引入巨配分函数 Ξ 定义为:

$$\Xi = \sum_N \left[e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T} \right] \quad (2.21)$$

这样就有:

$$J = -T \ln \Xi \quad (2.22)$$

更常用的是用巨配分函数导出各个热力学量, 先定义几个常数: $\alpha = -\mu/T, \beta = -1/T$, 如:
粒子数

$$\bar{N} = \sum_N \sum_n N \rho_{nN} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}$$

内能:

$$\bar{E} = \sum_N \sum_n E \rho_{nN} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}$$

熵:

$$S = -\Omega/T + \bar{E}/T - \mu \bar{N}/T = \ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}$$

3 理想气体

3.1 经典极限—按 \hbar 的展开式

3.1.1 配分函数的展开

如在配分函数那一节所述: 配分函数就是算符 $e^{-\beta\hat{H}}$ 的迹. 由于计算一个算符的迹可以使用任何一组基做展开求得, 故为简化, 取 N 个彼此没有相聚作用的粒子所构成的系统来计算.

取波函数集:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V^N}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum_i p_i q_i\right)$$

其中 V 是粒子系统所处空间的体积, q_i 是粒子的笛卡尔坐标, p_i 是相应的动量; 编号 i 代表自由度, 共 $3N$ 个自由度.

为了使计算变得更加普适, 我们假定粒子的质量可能是不同的, 于是在动能中, 把相对应自由度的质量用 m_i 表示出来.

物体内存在全同粒子, 这就意味着要考虑交换效应. 这就意味着: 波函数相对于粒子的坐标来说应该是对称的或是反对称的 (需要看对哪一种粒子). 然而这一效应只会使自由能中出现指数型的小项. 在考虑量子气体的交换效应时 (玻色气体和费米气体), 会出现正比于 \hbar^3 的项

引入符号

$$I = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sum p_i q_i\right) \exp(-\beta H) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum p_i q_i\right)$$

于是配分函数写成:

$$Z \equiv \int' I \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^s} = \int' I d\Gamma \quad (3.1)$$

积分号加一撇表明对不同的态积分 (全同粒子交换相同的态将不予考虑)

首先计算 I . 先对它求导数:

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sum p_i q_i\right) H \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum p_i q_i\right) I$$

展开上式右侧, 利用哈密顿算符的明确表式:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + U$$

式中 U 是所有粒子的相互作用势能. 展开得到

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -E(p, q)I + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{2i}{\hbar} p_i \frac{\partial I}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 I}{\partial q_i^2} \right) \quad (3.2)$$

式中 $E(p, q) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U$

当 $\beta = 0$ 时显然有 $I = 1$ 上述方程在此条件下求解, 将

$$I = e^{-\beta E(p, q)} \chi \quad (3.3)$$

带入后, 方程化为一下形式:

$$\frac{d\chi}{d\beta} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left[-\frac{2ip_i}{\hbar} \frac{\partial U}{\partial q_i} \chi + \frac{2ip_i}{\hbar} \frac{\partial \chi}{\partial q_i} - \beta \chi \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2 \chi \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - 2\beta \frac{\partial \chi}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_i^2} \right] \quad (3.4)$$

其边界条件为: $\beta = 0$ 时, $\chi = 1$

然后用微扰法求解: 令

$$\chi = 1 + \hbar \chi_1 + \hbar^2 \chi_2 \quad (3.5)$$

然后代入方程, 分离不同 \hbar 的幂次, 得到:

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \beta} = -i\beta \sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial \chi_2}{\partial \beta} = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left[-2i\beta p_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \chi_1 + 2ip_i \frac{\partial \chi_1}{\partial q_i} - \beta \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right] \quad (3.7)$$

积分得到:

$$\chi_1 = -\frac{i\beta^2}{2} \sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} \quad (3.8)$$

$$\chi_2 = -\frac{\beta^4}{8} \left(\sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 + \frac{\beta^3}{6} \sum_i \sum_k \frac{p_i}{m_i} \frac{p_k}{m_k} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} + \frac{\beta^3}{6} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \quad (3.9)$$

则所求的配分函数等于积分

$$Z = \int' (1 + \hbar \chi_1 + \hbar^2 \chi_2) e^{-\beta E} d\Gamma \quad (3.10)$$

显然, \hbar 的一次项为 0. 因为被积函数是动量的奇函数, 于是对动量积分后为零. 这很合理, 薛定谔方程中 $i\hbar$ 总是一起出现, 而可观测量总是实的, 故一次项必然为零. 于是原式可以写为:

$$Z = (1 + \hbar^2 \bar{\chi}_2) \int' e^{-\beta E} d\Gamma \quad (3.11)$$

定义 χ_2 的“平均值”

$$\bar{\chi}_2 = \frac{\int' \chi_2 e^{-\beta E} d\Gamma}{\int' e^{-\beta E} d\Gamma}$$

得到自由能为:

$$F = F_0 - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \hbar^2 \bar{\chi}_2) \quad (3.12)$$

或者在同样的精度下:

$$F = F_0 - \frac{\hbar^2}{\beta} \bar{\chi}_2 \quad (3.13)$$

剩下的问题就是要解决 $\bar{\chi}_2$ 的计算了.

利用

$$\langle p_i p_k \rangle = \frac{m_i}{\beta} \delta_{ik}$$

对动量进行平均得到

$$\chi_2 = \frac{\beta^3}{24} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle - \frac{\beta^2}{12} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right\rangle \quad (3.14)$$

这里两项可以合为一项, 只要注意到:¹

$$\left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right\rangle = \beta \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle$$

把得到的 $\bar{\chi}_2$ 代入公式(3.13)

¹因为

$$\int \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} e^{-\beta U} dq_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} e^{-\beta U} + \beta \int \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 e^{-\beta U} dq_i$$

而右侧第一项是表面效应, 相对于第二项和左侧的提及效应可以忽略.

4 玻色分布和费米分布

4.1 全同粒子的交换对称性

设有两个粒子, 一个粒子用 $|\mu_1\rangle_1$ 表示其状态; 另一个粒子用 $|\mu_2\rangle_2$ 表示其状态. 两个粒子的态右矢可以写成简单的乘积形式 $|\mu_1\rangle_1 \otimes |\mu_2\rangle_2$

定义交换算符 P_{12} 来交换 μ_1 和 μ_2 , 粒子的全同性将导致

$$P_{ij} H P_{ij}^{-1} = H$$

因为 P_{ij} 与总动量对易, 并和空间变换对易, 它就不可能是反幺正的. 于是 P_{ij} 的任意相位被规定到了 $P_{ij}^2 = 1$ 上, 于是交换算符的本征值为 ± 1

考察 N 个粒子时, 有:

$$[P_{ij}, P_{lk}] \neq 0 \quad \text{unless } i, j, l, k \text{ are different}$$

N 粒子的完备集即为所有粒子态的积:

$$|\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_N\rangle = |\mu_1\rangle_1 \otimes |\mu_2\rangle_2 \cdots \otimes |\mu_N\rangle_N \quad (4.1)$$

这里的 μ_i 代表用来描述原第 i 个粒子可观测量的本征值, $|\rangle_i$ 则是对应粒子希尔伯特空间内的一个右矢.

把 P_{12} 作用到这个态上, 得到

$$P_{12} |\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_N\rangle = |\mu_2\rangle_1 \otimes |\mu_1\rangle_2 \cdots \otimes |\mu_N\rangle_N = |\mu_2 \mu_1 \cdots \mu_N\rangle \quad (4.2)$$

考虑多个交换算符的乘积, 即置换算符 P

对 $P |\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_N\rangle = |\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_N\rangle$ 这样的粒子体系, 称为玻色子, 其波函数完全对称

对 $P |\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_N\rangle = (-1)^P |\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_N\rangle$ 这样的粒子体系, 称为费米子, 其波函数完全反对称.²

在希尔伯特空间中, 只有完全对称 (反对称) 的子空间是属于玻色子 (费米子) 的.

费米子的子空间构造为:

$$|\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_N\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{N_-}} \sum_P (-1)^P \cdot P |\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_N\rangle \quad (4.4)$$

这里 N_- 作为归一化常数等于 $N!$

而对于玻色子, 其子空间构造为:

$$|\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_N\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{N_+}} \sum_P \cdot P |\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_N\rangle \quad (4.5)$$

这里 N_+ 作为归一化常数等于 $N! \prod_{\alpha} n_{\alpha}!$ (这个略微算一下内积就好了)

4.2 玻色分布和费米分布

这里从巨正则系综开始导出玻色和费米分布的公式:

考察第 s 个量子态, 则巨配分函数写成:

$$\ln \Xi_s = \ln \sum_{n_s} \left[\exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_s}{T} \right) \right]^{n_s} \quad (4.6)$$

这里 n_s 是第 s 个量子态上的布居数

²这里 $(-1)^P$ 定义为

$$(-1)^P = \begin{cases} +1 & \text{如果 } P \text{ 包含偶数个交换} \\ -1 & \text{如果 } P \text{ 包含奇数个交换} \end{cases} \quad (4.3)$$

4.2.1 费米分布

费米系统遵循泡利不相容原理, n_s 只能取值 0 或 1. 于是

$$\ln \Xi_s = \ln \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_s}{T} \right) \quad (4.7)$$

则此量子态内的平均粒子数为:

$$\bar{n}_s = \frac{\exp(\mu - \varepsilon_s)/T}{1 + \exp(\mu - \varepsilon_s)/T} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)/T} + 1} \quad (4.8)$$

其中化学势以归一化条件的方程给出:

$$\sum_s \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)/T} + 1} = N$$

整个气体的巨配分函数的对数即为:

$$\ln \Xi = \sum_s \ln \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_s}{T} \right) \quad (4.9)$$

注意: 由于费米子是有自旋粒子, 所以可能还需要考虑自旋带来的简并度之类的情況.

4.2.2 玻色分布

玻色系统的量子态上粒子数没有限制, 于是对 n_s 的求和求到正无穷. 把求和作为几何级数求和, 这个级数当且仅当 $\exp \frac{\mu - \varepsilon_s}{T} < 1$ 时才是收敛的. 这个条件应该对所有的 ε_s 成立, 于是有:

$$\mu < 0$$

实际上, 化学势不仅是负的, 其绝对值一般还很大.

得到玻色系统的巨配分函数为:

$$\ln \Xi_s = -\ln \left(1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon_s}{T} \right) \quad (4.10)$$

同样, 得到其平均粒子数为

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)/T} - 1} \quad (4.11)$$

归一化条件

$$\sum_s \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)/T} - 1} = N \quad (4.12)$$

整个系统的巨配分函数:

$$\ln \Xi = -\sum_s \ln \left(1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon_s}{T} \right) \quad (4.13)$$

4.3 从数数开始导出费米分布和玻色分布

如题, 直接把玻色费米系统的状态数给算出来, 再令熵最大化, 就可以得到分布函数. 下面总是从单个的量子态出发考察系统.

费米情况下, 可能的状态数就是从总的状态数 (设为 G_s). N_s 个例子分布在 G_s 个状态上, 对费米系统, 就是从 G_s 个态中挑选出 N_s 个填上一个粒子. 于是

$$\Delta \Gamma_s = \frac{G_s!}{N_s!(G_s - N_s)!} \quad (4.14)$$

取对数, 利用斯特令公式

$$S = \sum_s G_s [n_s \ln n_s + (1 - n_s) \ln (1 - n_s)] \quad (4.15)$$

结合约束:

$$N = \sum_s G_s n_s$$

$$E = \sum_s G_s \varepsilon_s n_s$$

利用拉格朗日乘法, 得到平衡分布公式为

$$n_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1} \quad (4.16)$$

玻色情况下, 利用一下隔板法就可以得出

$$\Delta \Gamma_s = \frac{(G_s + N_s - 1)!}{(G_s - 1)! N_s!} \quad (4.17)$$

同样可得

$$S = \sum_s G_s [(1 + n_s) \ln(1 + n_s) - n_s \ln n_s] \quad (4.18)$$

也同样可由拉格朗日乘法得到玻色分布.

同时, 指出每个量子态很大情况下的极限情形 ($N_s \gg G_s, n_s \gg 1$) 也是很有用的, 在此情形下, 玻色气体的熵写作:

$$S = \sum_s G_s \ln \frac{e N_s}{G_s} \quad (4.19)$$

4.4 理想量子气体

三维情况下, 粒子的能量写作

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

而态密度写作

$$g d\Gamma = g \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{h^3}$$

这里 g 是自旋简并度, 它等于 $g = 2s + 1$ 于是粒子数等于 (正负号上面代表费米系统, 下面代表玻色系统)

$$dN = \frac{g d\Gamma}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \pm 1}$$

做一个变换, 变换到能量分布 (利用其各项同性)

$$dN_\varepsilon = \frac{g V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \pm 1} \quad (4.20)$$

令 $\varepsilon/T = x$, 积分:

$$n = \frac{g(mT)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x + \alpha} \pm 1} dx \quad (4.21)$$

这个式子隐式地确定了粒子数密度 n 和化学势 μ 以及温度 T 的关系.

对于巨势 J , 它等于巨配分函数对数乘上 $-T$, 于是

$$J = \mp \frac{g V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln(1 \pm e^{(\mu - \varepsilon)/T}) d\varepsilon$$

分部积分, 得

$$J = -\frac{2}{3} \frac{g V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \pm 1} d\varepsilon \quad (4.22)$$

而观察能量的表达式:

$$E = \int_0^\infty \varepsilon dN_\varepsilon = \frac{g V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \pm 1} d\varepsilon \quad (4.23)$$

注意到两者只相差一个常数因子 $-2/3$ 而巨势 $J = -PV$, 于是得到了关系式:

$$PV = \frac{2}{3}E \quad (4.24)$$

注意到我们没有使用任何近似 (其实还是使用了非相对论近似), 这个关系是精确的, 在玻尔兹曼系统下仍然成立.

在公式(4.22)中, 令 $\varepsilon/T = x$, 得到巨势

$$J = VT^{5/2}f\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (4.25)$$

这个式子代表巨势 J 是 μ, T 的 $\frac{5}{2}$ 次齐次函数. 利用

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu} \text{ and } N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T, V}$$

知它们是 μ, T 的 $\frac{3}{2}$ 次齐次函数, 而它们的比值 $\frac{S}{N}$ 是零次齐次函数. 由于绝热过程中熵保持为常数, 于是知道绝热过程中 μ/T 也保持为常数. 而 $\frac{N}{VT^{3/2}}$ 只是 $\frac{\mu}{T}$ 的函数, 故可得到绝热方程:

$$VT^{3/2} = \text{const} \quad \text{以及} \quad PV^{5/3} = \text{const} \quad (4.26)$$

但这个“绝热指数”和比热的比值没有任何关系. 此时关系 $\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$ 与 $c_p - c_v = 1$ 都不成立.

把巨势 J 含的积分展开

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x+\alpha} \pm 1} dx \approx \int_0^\infty x^{3/2} e^{-\alpha-x} (1 \mp e^{-\alpha-x}) dx = \frac{e\sqrt{\pi}}{4} e^{-\alpha} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{-\alpha}\right)$$

于是得到巨势 J

$$J = -\frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3} e^{-\alpha} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{-\alpha}\right) = J_{id} \pm \frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{16\pi^{3/2}\hbar^3} e^{-2\alpha} \quad (4.27)$$

利用小增量定理, 根据巨势的修正项直接写出自由能的修正项:

$$F = F_{id} \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2 \hbar^3}{VT^{1/2}m^{3/2}} \quad (4.28)$$

把自由能对体积求导, 得到物态方程

$$PV = NT \left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N\hbar^3}{V(mT)^{3/2}}\right] \quad (4.29)$$

4.5 强简并费米气体

4.5.1 零温下的费米气体

先考虑零温下的费米气体:

$T = 0$ 时, 粒子应该尽可能地占据能量低的态, 但由于泡利不相容原理, 每个量子态最多占据一个粒子. 这样则存在一个截止能量, 截止能量之上不再有粒子分布. 很明显, 这个截止能量就是化学势 μ . 此时的分布呈现阶梯形. 同时, 对应于能量的截止, 也存在动量的截止与之对应. 这被称为费米动量; 同样, 最大能量被称为费米能量³

电子气的费米动量可以这样求出 (g 是自旋简并度):

$$N = \int_0^{p_F} gV \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} \quad (4.30)$$

³ $T \rightarrow 0$ 时, $e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}$ 在 $\varepsilon < \mu$ 时为 0; 而在 $\varepsilon > \mu$ 时为 ∞

得到

$$p_F = \left(\frac{6\pi^2 n}{g}\right)^{1/3} \hbar \quad (4.31)$$

这里 $n = \frac{N}{V}$ 为粒子数密度.

同样可得费米能量为

$$\varepsilon_F = \mu = \frac{p_F^2}{2m} = \left(\frac{6\pi^2 n}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (4.32)$$

计算出气体的总能量:

$$E = \frac{gV}{4m\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{gV p_F^5}{20m\pi^2 \hbar^3} = \frac{3(3\pi^2)^2 g}{20} \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3} N \quad (4.33)$$

利用 $PV = \frac{2}{3}E$, 得到零温下的物态方程: $P = \frac{(3\pi^2)^{2/3} g}{10} \frac{\hbar^2}{m} n^{5/3}$

稍微放宽一点条件, 在什么条件下我们可以近似地认为气体是零温地呢?(这种情况被称为”强简并”情况)

明显, T 有微小改变时, 对分布图像地影响仅仅是阶梯的”竖直边”变得略微平滑了一点点, 不会影响到整体的分布情况. 于是强简并条件可以写为:

$$T \ll \frac{g\hbar^2}{2m} n^{2/3} \quad (4.34)$$

这里可以看到气体粒子数密度越大, 强简并条件越宽松.

4.5.2 简并费米气的热容

这里有三种算法.

I 考察积分

$$I_m(\alpha) = \frac{1}{m!} \int_0^\infty \frac{x^m dx}{e^{x+\alpha} + 1}$$

分部积分:

$$I_m(\alpha) = \frac{1}{(m+1)!} \int_0^\infty dx x^{m+1} \frac{d}{dx} \left(\frac{-1}{e^{x+\alpha} + 1} \right)$$

做代换 $x + \alpha = t$, 积分变成:

$$I_m(\alpha) = \frac{1}{(m+1)!} \int_\alpha^\infty dt (t - \alpha)^{m+1} \frac{d}{dt} \left(\frac{-1}{e^t + 1} \right)$$

注意到 α 是很大的负数, 于是可以把积分下限写成负无穷. 展开 $(t - \alpha)^{m+1}$, 得到:

$$I_m = \frac{1}{(m+1)!} \int_{-\infty}^\infty dt \sum_{k=0}^\infty C_{m+1}^k t^k (-\alpha)^{m+1-k} \frac{d}{dt} \left(\frac{-1}{e^t + 1} \right)$$

整理式子得到:

$$I_m = \sum_{k=0}^\infty \frac{(-\alpha)^{m+1-k}}{(m+1-k)!} \cdot \frac{1}{k!} \int_{-\infty}^\infty dt \cdot t^k \frac{d}{dt} \left(\frac{-1}{e^t + 1} \right)$$

注意到: 上边的积分在 k 为奇数的时候是反对称的, 而在偶数的时候是对称的. 于是

$$\frac{1}{k!} \int_{-\infty}^\infty dt \cdot t^k \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{e^t + 1} \right) = \begin{cases} 0 & \text{when } k \text{ odd} \\ \frac{2}{k!} \int_0^\infty t^k \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{e^t + 1} \right) dt & \text{when } k \text{ even} \end{cases}$$

利用分部积分把积分还原:

$$\frac{1}{k!} \int_{-\infty}^\infty dt \cdot t^k \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{e^t + 1} \right) = \frac{2}{(k-1)!} \int_0^\infty \frac{t^{k-1}}{e^t + 1} dt \quad \text{when } k \text{ even \& } k \geq 2$$

于是得到:

$$I_m = \frac{(-\alpha)^{m+1}}{(m+1)!} + \sum_{k=2}^{k \text{ even}} \frac{(-\alpha)^{m+1-k}}{(m+1-k)! (k-1)!} \int_0^\infty \frac{t^{k-1}}{e^k + 1} dt$$

即

$$I_m = \frac{(-\alpha)^{m+1}}{(m+1)!} + \sum_{k=1}^{k \text{ odd}} \frac{(-\alpha)^{m-k}}{(m-k)! k!} \int_0^\infty \frac{t^k}{e^k + 1} dt$$

把积分展开, 得到

$$I_m = \frac{(-\alpha)^{m+1}}{(m+1)!} + \sum_{k=1}^{k \text{ odd}} \frac{(-\alpha)^{m-k}}{(m-k)! k!} \left(1 - \frac{1}{2^{k+1}} + \frac{1}{3^{k+1}} - \frac{1}{4^{k+1}} + \cdots \right)$$

为求后面的级数, 我们记

$$\Sigma_{k+1} = 1 - \frac{1}{2^{k+1}} + \frac{1}{3^{k+1}} + \cdots$$

$$S_{k+1} = 1 + \frac{1}{2^{k+1}} + \frac{1}{3^{k+1}} + \cdots$$

有

$$\Sigma_{k+1} + S_{k+1} = 2 \left(1 + \frac{1}{3^{k+1}} + \frac{1}{5^{k+1}} + \cdots \right)$$

与

$$\frac{1}{2^{k+1}} S_{k+1} + \Sigma_{k+1} = 1 + \frac{1}{3^{k+1}} + \cdots$$

于是有

$$\Sigma_{k+1} = \left(1 - \frac{1}{2^k} \right) S_{k+1}$$

原积分也可以写成 (这被称为索末菲展开):

$$I_m = \frac{(-\alpha)^{m+1}}{(m+1)!} + \sum_{k=1}^{k \text{ odd}} \frac{(-\alpha)^{m-k}}{(m-k)! k!} \left(1 - \frac{1}{2^k} \right) S_{k+1}$$

对于 S_{k+1} , 给出前面几项比较熟知的结论:

$$S_2 = \frac{\pi^2}{6}$$

$$S_4 = \frac{\pi^4}{90}$$

代回公式(4.22), 得到:

$$J = -\frac{2}{3} \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} T^{5/2} \left(\frac{2}{5} \left(\frac{\mu}{T} \right)^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{\mu}{T} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{\pi^4}{960} \left(\frac{\mu}{T} \right)^{-\frac{3}{2}} + \cdots \right)$$

或

$$J = J_0 - \frac{gVT^2}{2} \frac{\sqrt{2\mu} m^{3/2}}{6\hbar^3} \quad (4.35)$$

再根据小增量定理写出自由能的表达式:

$$F = F_0 - \frac{g\beta}{4} NT^2 n^{2/3} \quad (4.36)$$

这里为了方便引入符号

$$\beta = \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{m}{\hbar^2}$$

由此得到气体的熵:

$$S = \frac{g}{2} \beta NT n^{-2/3} \quad (4.37)$$

气体热容:

$$C = \frac{g}{2} \beta N T n^{-2/3} \quad (4.38)$$

能量:

$$E = E_0 + \frac{g\beta}{4} N T^2 n^{-2/3} \quad (4.39)$$

II 第二种方法是构造合适的函数再泰勒展开:

积分:

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1} d\varepsilon$$

这里 $f(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2}$ or $\varepsilon^{3/2}$. 作代换, 令 $(\varepsilon - \mu)/T = x$. 积分变成

$$I = \int_{-\mu/T}^\infty \frac{f(\mu + Tx)}{e^x + 1} T dx = T \int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu - Tx)}{e^{-x} + 1} dx + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Tx)}{e^x + 1} dx$$

在前一项中利用

$$\frac{1}{e^{-x} + 1} = 1 - \frac{1}{e^x + 1}$$

得到:

$$I = \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon - T \int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu - Tx)}{e^x + 1} dx + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Tx)}{e^x + 1} dx$$

在第二项中, 利用 $\frac{\mu}{T} \gg 1$ 的特性, 把积分上限改成正无穷.(这里不止使用了积分上限很大这一条件, 更多的是积分上限远大于积分的"收敛半径"<-这个说得及其不准确, 因为这个收敛半径指的是这个半径之外得积分区域对这个积分值没有显著贡献)

$$I = \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Tx) - f(\mu - Tx)}{e^x + 1} dx$$

接下来把积分第二项对 T 展开成泰勒级数:

$$I = \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + 2T^2 f'(\mu) \int_0^\infty \frac{z dz}{e^z + 1} + \frac{1}{3} T^4 f'''(\mu) \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^z + 1} + \dots$$

把各个积分的值积出来之后代入上式, 得到:

$$I = \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} T^4 f'''(\mu) + \dots \quad (4.40)$$

在公式(4.40)中令 $f = \varepsilon^{\frac{3}{2}}$ 再代入(4.22), 得到巨势在低温下的展开:

$$J = J_0 - \frac{gVT^2}{2} \frac{\sqrt{2\mu} m^{3/2}}{6\hbar^3} \quad (4.41)$$

之后便是相同的了.

III 第三种方法基于 $-\frac{df}{d\varepsilon}$ 具有类似 δ 函数的性质. 这里 f 是费米分布函数.

记 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 内的量子态数目为 $\frac{d\Gamma}{d\varepsilon} \cdot d\varepsilon$. 则确定总能量的方程为:

$$E = \int_0^\infty f(\varepsilon) \varepsilon \cdot \frac{d\Gamma}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (4.42)$$

现在引入新函数:

$$Q(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \varepsilon \frac{d\Gamma}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (4.43)$$

即 $Q(\varepsilon)$ 表示 ε 以下的量子态被填满时的能量. 对(4.42)右侧分部积分, 得到:

$$E = f(\varepsilon)Q(\varepsilon)|_0^\infty + \int_0^\infty Q(\varepsilon) \left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right) d\varepsilon$$

前一项为 0, 因此:

$$E = \int_0^\infty Q(\varepsilon) \left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right) d\varepsilon \quad (4.44)$$

把 $Q(\varepsilon)$ 在 μ 附近展开成级数.

$$Q(\varepsilon) = Q(\mu) + Q'(\mu)(\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2}Q''(\mu)(\varepsilon - \mu)^2 + \dots$$

回代积分, 得到

$$E = Q(\mu) \int_0^\infty \left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right) d\varepsilon + Q'(\mu) \int_0^\infty (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right) d\varepsilon + \frac{1}{2}Q''(\mu) \int_0^\infty (\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right) d\varepsilon + \dots$$

第一项 $f(0) - f(\infty) = 1$, 第二项等于零 (利用 $-\frac{df}{d\varepsilon}$ 类似于 δ 函数的性质). 对第二个积分做换元 $\xi = \frac{\varepsilon - \mu}{T}$, 并利用 $\frac{\mu}{T} \gg 1$, 将积分下限改成 $-\infty$, 得到:

$$E = Q(\mu) + \frac{T^2}{2}Q''(\mu) \int_{-\infty}^\infty \frac{\xi^2 e^\xi}{(e^\xi + 1)^2} d\xi$$

其中的定积分:

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{\xi^2 e^\xi}{(e^\xi + 1)^2} d\xi = \frac{\pi^2}{3}^4$$

于是

$$E = Q(\mu) + \frac{\pi^2}{6}Q''(\mu)T^2 \quad (4.45)$$

再把 μ 展开 (对 $Q''(\mu)$ 却只保留到 ε_F):

$$E = Q(\varepsilon_F) + Q'(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}Q''(\varepsilon_F)T^2 \quad (4.46)$$

我们还需要 μ 的展开, 若定义一个新的函数: $R = \int_0^\varepsilon \frac{d\Gamma}{d\varepsilon} d\varepsilon$, 就可以用完全相同的方法得到:

$$N = R(\varepsilon_F) + R'(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}R''(\varepsilon_F)T^2 \quad (4.47)$$

利用 $N = R(\varepsilon_F)$ 得到化学势:

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6}T^2 \left[\frac{d}{d\varepsilon} \ln R'(\varepsilon) \right] = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{\varepsilon_F} \quad (4.48)$$

利用 $Q(\varepsilon) = \frac{4\pi g}{5h^3} V(2m)^{3/2} \varepsilon^{5/2}$ 于是能量等于:

$$E = E_0 \left(1 + \frac{5\pi^2 T^2}{12\varepsilon_F^2} \right) \quad (4.49)$$

于是热容等于:

$$C = \frac{5\pi^2 E_0}{6\varepsilon_F^2} T \quad (4.50)$$

⁴这个积分的计算是简单的: 首先注意到它是偶函数, 于是化成两倍从 0 到 ∞ 的积分. 再利用分布积分变成:

$$4 \int_0^\infty \frac{x}{1+e^x} dx = 4 \cdot \frac{\pi^2}{12} = \frac{\pi^2}{3}$$

4.6 简并电子气的磁性. 弱场

电子气体的磁化强度由两部分构成: 一部分是泡利顺磁性即与电子内禀磁矩有关的顺磁性; 另一部分是朗道抗磁性即由电子在磁场中的轨道运动量子化有关的抗磁性. 弱场条件表明 $\mu_B H \ll T$, 其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ 是玻尔磁子.

系统能量 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \pm \mu_B H$. 与没有外磁场时只相差一个 $\pm \mu_B H$. 则所有的热力学公式只需把 μ 替换成 $\mu \mp \mu_B H$ 即可. 于是得到巨势:

$$J = \frac{1}{2} (J_0(\mu + \mu_B H) + J_0(\mu - \mu_B H))$$

式中 J_0 是没有外场的巨势. 在弱场条件下把外场相关势能展开, 得到顺磁磁化率

$$J(\mu) = J_0 + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \frac{\partial^2 J_0(\mu)}{\partial \mu^2} \quad (4.51)$$

利用磁矩的关系式 $m = - \left(\frac{\partial J}{\partial H} \right)_{T, V, \mu}$, 得到:

$$\chi_{para} = - \frac{\mu_B^2}{V} \frac{\partial^2 J_0}{\partial \mu^2} = \frac{\mu_B^2}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad (4.52)$$

忽略温度很小时的修正, 有:

$$N = V \frac{(2m\mu)^{3/2}}{(3\pi^2 \hbar^3)}$$

于是得到顺磁磁化率:

$$\chi_{para} = \frac{\mu_B^2 p_F m}{\pi^2 \hbar^3} \quad (4.53)$$

接下来分析朗道抗磁磁化率. 电子在磁场中轨道运动的能级由下式给出:

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + (2n+1)\mu_B H$$

对每个给定的 n 在间隔 dp_z 内的状态数为:

$$2 \frac{V e H}{(2\pi \hbar)^2 c} dp_z$$

式中因子 2 来源于自旋的两个方向. 巨势 J 的表达式 $J = -T \ln \Xi$ 写为:

$$J = 2\mu_B H \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ - \frac{TmV}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu}{T} - \frac{p_z^2}{2mT} \right) \right] dp_z \right\} \quad (4.54)$$

为方便记

$$f(\mu) = - \frac{TmV}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu}{T} - \frac{p_z^2}{2mT} \right) \right] dp_z$$

借助著名的欧拉-麦克劳林公式:

$$\sum_{n=0}^{\infty} F(n + \frac{1}{2}) \approx \int_0^{\infty} F(x) dx + \frac{1}{24} F'(0) \quad (4.55)$$

这个公式适用条件在于函数 F 的 $n \rightarrow n+1$ 的单步相对变化很小. 在应用于此式时即为 $\mu_B \ll T$.

$$J = 2\mu_B H \int_0^{\infty} f(\mu - 2\mu_B H x) dx + \frac{2\mu_B H}{24} \frac{\partial f(\mu - 2n\mu_B H)}{\partial n} \Big|_{n=0} = \int_{-\infty}^{\mu} f(x) dx - \frac{(2\mu_B H)^2}{24} \frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu}$$

第一项不含 H , 它是没有外场下的巨势. 于是:

$$J = J_0 - \frac{1}{6} (\mu_B H)^2 \frac{\partial^2 J_0}{\partial \mu^2} \quad (4.56)$$

由此得到抗磁性磁化率⁵:

$$\chi_{dia} = \frac{\mu_B^2}{3V} \frac{\partial^2 J_0}{\partial \mu^2} = - \frac{1}{3} \chi_{para} \quad (4.57)$$

即气体整体上是顺磁的, 有磁化率 $\chi = \frac{2}{3} \chi_{para}$

⁵ 这个关系式适用于任意程度的简并

4.7 简并电子气的磁性. 强场

现在考虑这样条件的场:

$$T \lesssim \mu_B H \ll \mu$$

在这样的条件下, 轨道运动的量子化效应何自旋效应必须同时考虑. 我们将看到, 这种情况下电子气的磁性将含有作为 H 的函数的大振幅振荡部分. 在后面的推导中我们将大胆地扔掉非振荡项, 这里也会给出一些 convincing 的分析 (.

电子的能级写成:

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + (2n+1)\mu_B H \pm \mu_B H \quad (n = 1, 2, \dots)$$

或者

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + 2n\mu_B H \quad (n = 0, 1, \dots)$$

注意到 $n = 0$ 的态是不简并的, 而所有 $n > 1$ 的态简并度都是 2. 则此时巨势的表达式等于:

$$J = 2\mu_B H \left\{ \frac{1}{2} f(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} f(\mu - 2\mu_B H n) \right\} \quad (4.58)$$

利用泊松公式:⁶

$$\frac{1}{2} F(0) + \sum_{n=1}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} F(x) dx + 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} F(x) e^{2\pi i k x} dx \quad (4.59)$$

对做变换, 变换后成为:

$$J = J_0 + \frac{TmV}{\pi^2 \hbar^3} \operatorname{Re} \sum_{k=1}^{\infty} I_k$$

式中

$$I_k = -2\mu_B H \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu}{T} - \frac{p_z^2}{2mT} - \frac{2x\mu_B H}{T} \right) \right] e^{2\pi i k x} dx dp_z \quad (4.60)$$

在积分中做换元 $\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + 2x\mu_B H$:

$$I_k = - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\frac{p_z^2}{2m}}^{\infty} \ln \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon}{T} \right) \exp \left(\frac{i\pi k \varepsilon}{\mu_B H} \right) \exp \left(-\frac{i\pi k p_z^2}{2m\mu_B H} \right) d\varepsilon dp_z$$

这里先分析一下这个函数大概的变化趋势: \ln 函数内部是 $1 + \exp$ 函数. 在 x 比较小时 (都不需要很小), 整个 \ln 函数都基本会退化成一个线性函数. 而在 x 比较大时 (也不需要很大), 整个函数都贴在 x 轴上. 这两个状态的切换十分迅速, 只在临界点 (\ln 括号内部为 1 的点) 附近有一点偏离. (这得益于 $\mu_B H \gtrsim T$)

在这里, 我们需要和朗道一般野蛮地把积分下限改成 0 (替代 $\frac{p_z^2}{2m}$), 它对积分的贡献不大 (由于我们提前知道了磁性是振荡的, 而振荡相关的主要贡献发生在 μ 附近的地方)⁷. 这样对 ε 和对 p_z 的积分就分离开了. 对 p_z 的积分给出:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\alpha p^2} dp = e^{-i\pi/4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

这个可由换元 $p = e^{-i\pi/4} u$ 再对实值 u 从 $-\infty$ 积到 ∞ 得出.

⁶该公式由一下等式得出:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-n) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k x}.$$

等式乘上任意函数 $F(x)$ 随后对 x 积分从 0 到 ∞ 即可, 注意: $\frac{1}{2} F(0)$ 是 $\int_0^{\infty} F(x) \delta(x) dx$ 的积分结果.

⁷我们可以这么看这个结论: 在 x 小于临界点处, 积分函数近似于 $(a-x) \sin x$ 而在 x 比较小的区域振荡十分剧烈导致相消, 于是只有临界点附近振荡不够剧烈的区域有显著的贡献

计算之后得到:

$$I_k = -e^{i\pi/4} \sqrt{\frac{2m\mu_B H}{k}} \int_0^\infty \ln[1 + \exp(\mu - \varepsilon)/T] e^{i\pi k \varepsilon / \mu_B H} d\varepsilon$$

在这个积分中做两次分部积分, 得到:

$$I_k = -e^{i\pi/4} \sqrt{\frac{2m\mu_B H}{k}} \cdot \left\{ \mu_{\frac{BH}{i\pi k}} \left[\ln\left(1 + e^{\frac{\mu}{T}}\right) + \frac{1}{T} \cdot \frac{\mu_B H}{i\pi k} \left(\frac{1}{1 + e^{-\frac{\mu}{T}}} + \frac{1}{T} \int_0^\infty \frac{e^{(\varepsilon-\mu)/T}}{(1 + e^{(\varepsilon-\mu)/T})^2} e^{i\pi k \varepsilon / \mu_B H} d\varepsilon \right) \right] \right\}$$

把常数都扔掉, 并作代换 $\frac{\varepsilon - \mu}{T} = \xi$, 式子变成:

$$I_k = \frac{\sqrt{2m}(\mu_B H)^2}{T\pi^2 k^{5/2}} \exp\left(\frac{i\pi k \mu}{\mu_B H} - \frac{i\pi}{4}\right) \int_{-\frac{\mu}{T}}^\infty \frac{e^\xi}{(e^\xi + 1)^2} \exp\left(\frac{i\pi k T}{\mu_B H} \xi\right) d\xi$$

ξ 的积分下限是 $-\mu/T$, 利用条件把它换成 $-\infty$. 由于函数 $\frac{e^\xi}{(1+e^\xi)^2}$ 的特性, 只有在零附近才显著地不等于零, 于是我们可以判断: 在 $\xi \approx 1$ 附近也即 ε 在 μ 附近的区域对积分起显著作用.

积分

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{e^\xi}{(e^\xi + 1)^2} e^{i\alpha \xi} d\xi = \frac{\pi \alpha}{\sinh \pi \alpha}$$

⁸ 最后对 J 的振荡部分求和, 得到:

$$J = \frac{\sqrt{2}(m\mu_B H)^{3/2} TV}{\pi^2 \hbar^3} \sum_{k=1}^\infty \frac{\cos\left(\frac{\pi \mu}{\mu_B H} k - \frac{\pi}{4}\right)}{k^{3/2} \sinh(\pi^2 k T / \mu_B H)} \quad (4.61)$$

上式对 H 求偏导得到磁矩, 只需对变化最快的因子即和式中的各项分子中的余弦求导. 这给出:

$$m = -\frac{\sqrt{2}\mu_B m^{3/2} \mu TV}{\pi \hbar^3 \sqrt{H}} \sum_{k=1}^\infty \frac{\sin\left(\frac{\pi \mu}{\mu_B H} k - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{k} \sinh(\pi^2 k T / \mu_B H)} \quad (4.62)$$

这个函数以一个很高的频率振荡. 它以 $\frac{1}{H}$ 为变量的周期是与温度无关的常数.

$$\Delta \frac{1}{H} = \frac{2\mu_B}{\mu} \quad (4.63)$$

在 $\mu_B H \simeq T$ 时, 磁矩的振幅 $\tilde{m} \simeq V \mu H^{1/2} (m\mu_B)^{3/2} \hbar^{-3}$, 磁矩的单调部分由上节的磁化率决定, 为 $\bar{m} \simeq V \mu^{1/2} H m^{3/2} \mu_B^2 \hbar^{-3}$. 因而, $\tilde{m}/\bar{m} \simeq (\mu/\mu_B H)^{1/2}$.

4.7.1 相对论性简并费米气体

费米气体的能量随着气体被压缩而增加, 当能量和 mc^2 相当时, 相对论效应不可忽略. 这里考察极端相对论性费米气体, 即能量动量关系为:

$$\varepsilon = pc.$$

边界动量变为:

$$p_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar \quad (4.64)$$

相应的气体总能量为:

$$E = \frac{3(3\pi^2 n)^{1/3}}{4} \hbar c N \quad (4.65)$$

绝热过程方程:

$$PV^{\frac{4}{3}} = \text{const} \quad (4.66)$$

⁸ 这个积分需要用留数定理

4.8 简并玻色气体

低温下, 所有玻色子会聚集到能量最低的点上去, 使得所有原子凝聚在最低态上, 形成玻色-爱因斯坦凝聚 (BEC).

玻色子的化学势永远是负的, 随着温度的降低, 化学势的绝对值逐渐减小, 并趋近于零, 化学势等于零时的温度取决于等式:

$$n = \frac{g(mT)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx \quad (4.67)$$

把这个积分积出, 得到:

$$T_0 = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{n}{2.612} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.68)$$

仔细思考, 不难想到发生 BEC 的条件是在 $\mu = 0$ 的条件下, 积分式有 $T > 0$ 的解.

在 $T < T_0$ 的情况下, 能量 $\varepsilon > 0$ 的粒子按照 $\mu = 0$ 的情况分布. 所以 $\varepsilon > 0$ 的粒子总数为:

$$N_{\varepsilon>0} = \frac{g(mT)^{3/2}V}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.69)$$

于是我们知道处于最低能级的粒子数为:

$$N_{\varepsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (4.70)$$

温度 $T < T_0$ 时气体总能量为:

$$E = \frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^x - 1} dx = \frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$$

相应的可以求出其他物理量. 如:

$$C_v = \frac{5E}{2T}$$

与熵:

$$S = \frac{5E}{3T}$$

但值得注意的是, 热容对温度的导数在 T_0 处有一个跃变. 这实际上是一个二级相变, 在考虑的气体完全理想时, 这个跃变值是一个有限量. 只要我们考虑一点点相互作用都会使其成为真正的二级相变.

在 $T < T_0$ 的温度处, 压强:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = 0.0851g \frac{m^{3/2}T^{5/2}}{\hbar^3}$$

和粒子数密度无关. 这种性质让我们联想到气液共存的时候压强和体积无关的场景. 而且在完全不考虑任何相互作用时, 液体的体积会消失在 0 处. 借助克拉珀龙方程, 我们可以计算出它的潜热:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_0 v}{L}$$

得到

$$L = \frac{5}{2} P v \approx 1.28 T_0$$

4.9 黑体辐射

这一节讨论热平衡的黑体辐射. 黑体辐射场可以看成光子气体 (这主要得益于电磁场方程的线性).

光子气体的粒子数并不守恒, 于是其就不存在化学势, 即

$$\mu = 0$$

于是光子按能量的分布函数为:

$$n_{\omega} = \frac{1}{e^{\hbar\omega} - 1} \quad (4.71)$$

这就是所谓普朗克分布.

利用光子频率在 ω 与 $\omega + d\omega$ 之间的状态数:

$$d\Gamma = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$$

得到频率在此区间的辐射能:

$$dE = \frac{V\hbar}{\pi^2 c} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \quad (4.72)$$

被称为普朗克公式黑体辐射能量的频谱分布密度在 $\omega = \omega_m$ 处取到最大值. ω_m 由下式确定:

$$\frac{\hbar\omega}{T} \approx 2.822$$

完成能谱的积分, 得到气体总能量为:

$$E = \frac{\pi^2 V T^4}{15 \hbar^3 c} \quad (4.73)$$

斯特藩-波尔兹曼常量 σ 定义为:

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2}$$

这里 k 是玻尔兹曼常量, 只有在开尔文量度下才会出现. 光子气体的自由能为:

$$F = -\frac{4\sigma}{3c} V T^4 \quad (4.74)$$

熵:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{16\sigma}{3c} V T^4 \quad (4.75)$$

能量:

$$E = \frac{4\sigma}{c} V T^4 = -3F \quad (4.76)$$

等等热力学量.

5 非理想气体

5.1 引入-非理想气体的一阶修正

非理想气体的能量可以写成形式:

$$E(p, q) = \sum_{a=1}^N \frac{p_a^2}{2m} + U \quad (5.1)$$

其配分函数可以分解为对原子动量的积分和对原子坐标的积分的乘积. 后者具有形式

$$\int \cdots \int e^{-U/T} dV_1 dV_2 \cdots dV_n$$

则计算自由能时, 会得到:

$$F = F_{id} - T \ln \frac{1}{V^n} \int \cdots \int e^{-U/T} dV_1 \cdots dV_n \quad (5.2)$$

式中 F_{id} 是理想气体的自由能.

在被积式中加一再减一, 把公式改写成形式:

$$F = F_{id} - T \ln \left\{ \frac{1}{V^n} \int \cdots \int (e^{-U/T} - 1) dV_1 \cdots dV_n + 1 \right\} \quad (5.3)$$

为了进一步计算, 利用下面的方法. 假设: 气体不仅足够稀薄, 而且量也足够小, 以至于可以认为再气体中不会有一对以上的原子同时发生碰撞. 事实上, 这样的假设并不会影响到所得公式的普遍性, 因为自由能的可加性可知它应该具有形式 $F = Nf\left(T, \frac{V}{N}\right)$, 所以对少量气体所推导出来的公式应该也自动地适用于任何量的气体.

两个原子只有当彼此靠得很近时, 它们的相互作用势能才显著不为零. 根据上面的假设, 不会有一对以上的原子同时满足这个条件, 并且从 N 个原子中挑出两个有 $N(N-1)/2$ 种方法. 于是, 这个积分可以写成

$$\frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int (e^{-\frac{U_{12}}{T}} - 1) dV_1 \cdots dV_n$$

由于 U_{12} 是两个原子的自由能, 因而只依赖于两个原子的坐标. 因而可以对其他原子坐标进行积分, 这将给出 V^{n-2} . 此外, 当然也可以用 N^2 代替 $N(N-1)$, 把这些代入之前的积分, 并利用 $\ln(1-x) \approx -x$, 得到

$$F = F_{id} - \frac{TN^2}{2V^2} \iint (e^{-U_{12}/T} - 1) dV_1 dV_2 \quad (5.4)$$

而 U_{12} 只是两个原子之间相对坐标的函数, 如果引入它们的质心坐标和相对坐标来代替每个原子的坐标, 那么还可以对质心坐标进行积分, 这样可以在积出一个 V , 因此最后得到:

$$F = F_{id} + \frac{N^2 T B(T)}{V} \quad (5.5)$$

式中

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-U_{12}/T}) dV \quad (5.6)$$

由此可以求出压强 $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$:

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{NB(T)}{V} \right) \quad (5.7)$$

根据小增量定理, 可以把非理想性的偏移直接从自由能转移到吉布斯自由能 Φ 上, 得到

$$\Phi = \Phi_{id} + NBP$$

这样得到用压强来表示体积的公式:

$$V = \frac{NT}{P} + NB \quad (5.8)$$

以上讨论针对的是单原子气体, 而推广到多原子气体是简单的. 差别仅仅在于势能的积分项要考虑相对位形.

明显, 得到的全部公式都需要积分 B 是收敛的. 为此, 在任何情形下分子间的相互作用力必须随距离增加而足够快速的减小: 在大距离下 U_{12} 应该比 $1/r^3$ 减小得更快. 如果这个条件不被满足, 则由全同粒子所构成的气体根本不可能作为均匀物体存在, 在这种情形下, 物质的每一部分将受到来自很远部分的力. 这就导致边缘附近的气体和内部很深的气体的条件将大不相同.

现在考察在高温和低温两种情形下 $B(T)$ 的符号. 在高温 ($T \gg U_0$) 下, 在 $r > 2r_0$ 的整个区域内都有 $\frac{|U_{12}|}{T} \ll 1$, 因而被积式接近于零. 因此积分值主要取决于 $r < 2r_0$ 的区域, 在这个区域内 $\frac{U_{12}}{T}$ 是正的而且很大; 所以, 在这个区域内被积式是正值, 因此在高温下 $B(T)$ 是正的.

相反, 在低温 ($T \ll U_0$) 时, 积分中主要起作用的是 $r > 2r_0$ 的区域, 这时 $\frac{U_{12}}{T}$ 是负的且绝对值很大, 于是在足够低的温度下 $B(T)$ 是负的. 高温下 B 是正的而低温下 B 是负的, 那么一定在某一个温度下, $B(T_B) = 0$, 这一温度 T_B 被称为玻意尔点.

5.2 集团展开

我们寻求对一个气体的维里展开:

$$P = nT [1 + B_2(T)n + B_3(T)n^2] \quad (5.9)$$

即气体压强对密度的展开. 这里 $B_2, B_3 \dots$ 被称为第二, 第三... 维里系数.

写出系统的巨配分函数

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(N, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^N S_N \quad (5.10)$$

这里 λ 是热波长, 为 $\lambda = \sqrt{\frac{mT}{2\pi\hbar^2}}$. 而 $S_N = \int e^{-U/T} \prod_i dq_i$. 令 $f_{ij} = f(q_i - q_j) = (1 - e^{-U_{ij}/T})^9$, 式子改写成

$$S_N = \int \prod_{i=1}^N dq_i \prod_{i<j} (1 + f_{ij})$$

现在把 S_N 内的积分展开:

$$S_N = \int \prod_{i=1}^N dq_i \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j, k<l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right)$$

再把它们作为一个个集团展开, 比如:

- 单个粒子 $b_1 = \int dq = V$.
- 两个粒子 $b_2 = \int dq_1 dq_2 f(q_1 - q_2)$
- 三个粒子

$$b_3 = \int dq_1 dq_2 dq_3 [f(q_1 - q_2)f(q_2 - q_3) + f(q_2 - q_3)f(q_3 - q_1) + f(q_3 - q_1)f(q_1 - q_2) + f(q_1 - q_2)f(q_2 - q_3)f(q_3 - q_1)]$$

⁹这里省略适量符号, q_i 即 \vec{q}_i

等等等等.

包含 N 个粒子的气体可以分解成 n_1 个 1 粒子集团, n_2 个 2 粒子集团, n_3 个 3 粒子集团... 于是

$$S_N = \sum_{\{n_i\}} \prod_i b_i^{n_i} W(\{n_i\})$$

这里 $W(\{n_i\})$ 是把 N 粒子气体打成 $\{n_i\}$ 集团的种数. 不难得到 (相同粒子数集团可交换, 集团内粒子可交换)

$$W(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_i n_i! (i!)^{n_i}}$$

回到巨配分函数, 它等于

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^N \sum_{\{n_i\}} \prod_i b_i^{n_i} \frac{N!}{\prod_i n_i! (i!)^{n_i}}$$

这看起来十分复杂, 因为它还有限制条件 $\sum i n_i = N$. 但幸运的是, 巨配分函数还需要对 N 求和, 在去掉限制条件的同时, 还可以把对 N 的求和去掉¹⁰. 方程变为

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{\{n_i\}} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^{\sum i n_i} \prod_i \frac{b_i^{n_i}}{n_i! (i!)^{n_i}} \\ &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \frac{1}{n_i!} \left(\frac{e^{\beta\mu} b_i}{\lambda^{3i} i!} \right)^{n_i} \\ &= \prod_i \sum_{\{n_i\}} \frac{1}{n_i!} \left(\frac{e^{\beta\mu} b_i}{\lambda^{3i} i!} \right)^{n_i} \\ &= \exp \left(\sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right) \frac{b_i}{i!} \right) \end{aligned}$$

5.3 范德瓦尔斯公式

范德瓦尔斯气体作为一个内插公式来定性的描述液体和气体之间的过渡. 再两种极限下应该给出正确的结果. 对稀薄气体, 它应理想化为理想气体. 随着密度的增加, 气体逐渐趋近于液体, 这时它应该考虑到物质所具有的有限压缩率.

注意到 U_{12} 只是原子间距 r 的函数, 在(5.6)的积分中我们可以把 dV 写成 $dV = 4\pi r^2 dr$. 把积分区域写成两部分, 即

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr$$

在 $0 \sim 2r_0$ 之间时, 势能一般非常大. 因此在第一个积分中, $\exp(-U_{12}/T)$ 项同 1 相比可以忽略. 于是这一部分积分等于常量:

$$b = \frac{16}{3} \pi r_0^3$$

在第二个积分中, 一般有 $U_{12} \ll T$, 于是把指数项展开到第一阶非零项, 第二部分的积分变成:

$$-\frac{2\pi}{T} \int_{2r_0}^{\infty} |U_{12}| r^2 dr = -\frac{a}{T}$$

这里 a 是正的常数. 因此有

$$B = b - \frac{a}{T}$$

¹⁰ 其实这个限制条件的存在就是一个 δ 函数

代入自由能的表达式, 有

$$F = F_{id} + \frac{N^2}{V}(bT - a)$$

这个形式的自由能并不满足物理情景, 在 V 很小时并没有显示出气体不能被无限压缩. 把理想气体的自由能表达式代入上式.

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} - NT \left(\ln V - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}$$

再利用一次气体稀薄的性质, 分子间距比分子线度大得多. 可以说, 气体的体积 V 在任何情形下都比 Nb 大得多. 于是,

$$\ln(V - Nb) \approx \ln V - \frac{Nb}{V}$$

于是把自由能写成:

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N}(V - Nb) - \frac{N^2 a}{V} = F_{id} - NT \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V} \quad (5.11)$$

这样的情形下, 这个公式满足气体不能无限压缩的性质, 因为在 $V < Nb$ 时, 对数的宗量会变成负数.

得到了自由能, 就可以求出物态方程

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (5.12)$$

或写成

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NT \quad (5.13)$$

这个就是范德瓦尔斯方程. 但是, 它只是满足要求的无数内插公式中的一个, 同时, 范德瓦尔斯公式也是最简单的和最方便的公式.

继续可以求出范德瓦尔斯气体的熵:

$$S = S_{id} + N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) \quad (5.14)$$

然后继续求得能量 $E = F + TS$:

$$E = E_{id} - \frac{N^2 a}{V} \quad (5.15)$$

不难看出, 范德瓦尔斯气体的等容热容和理想气体的一致, 但等压热容不再和理想气体一致:

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = \frac{N}{1 - \frac{2Na}{TV^3}(V - Nb)^2} \quad (5.16)$$

范德瓦尔斯气体的绝热方程为

$$P(V - Nb)^\gamma = \text{const} \quad (5.17)$$

就是把理想气体中的 V 换成了 $(V - Nb)$.

6 气体动理学

气体动力学, aka 气体的非平衡态演化理论, 是从经典的角度描述大量分子组成的气体的性质.

6.1 细说刘维尔定理

省流: 相空间内的相点的演化和不可压缩气流相同.(这个不难验证, 对相体积作用时间演化即可.)

连续性方程给出:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0$$

利用哈密顿正则方程:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

于是可以得到 (s 代表自由度数):

$$\nabla \cdot (\rho v) = \sum_{i=1}^s \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = \sum_{i=1}^s \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right]$$

于是

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{d\rho}{dt} - \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = - \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \quad (6.1)$$

我们继续引入泊松括号: $[\alpha, \beta] = \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial p_i} - \frac{\partial \alpha}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial q_i} \right)$.

把刘维尔定理写成:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, H] \quad (6.2)$$

刘维尔定理的一些引理:

1. 物理量的系综平均在时间的演化写成:

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \int d\Gamma \frac{\partial \rho}{\partial t} A = \sum_{i=1}^s \int d\Gamma A(p, q) \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \quad (6.3)$$

对上面的积分式进行分部积分, 而 ρ 在边界上为零测. 即 $\int f \rho' = - \int f' \rho$, 代入上式得到

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = - \sum_{i=1}^s \int d\Gamma \rho \left[\left(\frac{\partial A}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + A \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) \right] \quad (6.4)$$

$$= - \int d\Gamma \rho [H, A] = \int d\Gamma \rho [A, H] \quad (6.5)$$

并注意不能轻易地把 $\frac{d}{dt}$ 放到积分里面去.

2. 考察平衡态的刘维尔定理, 有

$$[\rho, H] = 0$$

注意到这个方程有解: $\rho = \rho(H)$, 它表明 ρ 在等能面上处处相等. 这就是统计力学基本假设: 等概率原理. 当然同时, ρ 也可以含有系统的运动积分, 它并不破坏系统的一切守恒原理.

6.2 BBGKY 方程链

所谓 BBGKY, 其实是五个人的名字首字母 (Bogoloubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon), 而 BBGKY 方程链, 则是把 s 个粒子的分布函数的时间演化用 $s+1$ 个粒子的分布函数表示出来的方程.¹¹

只考虑二体相互作用以及外场的简单情形下, 哈密顿量写成

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(q_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(q_i - q_j)$$

接下来定义 f_s , 它是有任意 s 个粒子处在 $(p_1, q_1), (p_2, q_2) \cdots$ 的概率分布

$$f_s(p_1, q_1 \cdots p_s, q_s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int \prod_{i=s+1}^N d\Gamma_i \rho(p, q, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \rho_s$$

考虑 f_s 的时间演化, 把哈密顿量分成三部分:

$$H = H_s + H_{N-s} + H'$$

其中

$$H_s = \sum_{i=1}^s \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(q_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \leq s} V(q_i - q_j)$$

$$H_{N-s} = \sum_{i=s+1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(q_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j > s} V(q_i - q_j)$$

还有

$$H' = \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N V(q_i - q_j)$$

ρ_s 的时间演化为:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \int \prod_{i=s+1}^N d\Gamma_i \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \int \prod_{i=s+1}^N [\rho, H_s + H_{N-s} + H'] \quad (6.6)$$

分别计算几个泊松括号:

第一项因为 H_s 和后 $s+1$ 个坐标无关, 于是积分可以放到泊松括号内:

$$\int \prod_{i=s+1}^N d\Gamma_i [\rho, H_s] = \left[\int \prod_{i=s+1}^N \rho d\Gamma_i, H_s \right] = [f_s, H_s]$$

第二项, 写出其完整表达式

$$\begin{aligned} - \int \prod_{i=s+1}^N d\Gamma_i [\rho, H_{N-s}] &= \int \prod_{i=s+1}^N d\Gamma_i \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_j} \frac{\partial H_{N-s}}{\partial q_j} - \frac{\partial \rho}{\partial q_j} \frac{\partial H_{N-s}}{\partial p_j} \right] \\ &= \int \prod_{i=s+1}^N d\Gamma_i \sum_{j=s+1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_j} \left(\frac{\partial U}{\partial q_j} + \frac{1}{2} \sum_{k=s+1}^N \frac{\partial V(q_j - q_k)}{\partial q_j} \right) - \frac{\partial \rho}{\partial q_j} \frac{p_j}{m} \right] \\ &= 0 \end{aligned}$$

最后一个等号利用了分部积分, $\frac{\partial \rho}{\partial p_j}$ 的因子和 p_j 无关, 而 $\frac{\partial p}{\partial q_j}$ 因子和 q_j 无关. 而且边界上 ρ 积分消失.

¹¹注: 下面不出意外所有 q_i 均代表 \vec{q}_i . 相应的 $\frac{\partial}{\partial q}$ 为一个矢量, 而 dq 代表多重积分

第三项:

$$\begin{aligned} & \int \prod_{i=s+1}^N d\Gamma_i \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_j} \frac{\partial H'}{\partial q_j} - \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \frac{\partial H'}{\partial p_j} \right] \\ &= \int \prod_{i=s+1}^N d\Gamma_i \left[\sum_{n=1}^s \frac{\partial \rho}{\partial p_n} \sum_{j=s+1}^N \frac{\partial V(q_n - q_j)}{\partial q_n} + \sum_{j=s+1}^N \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \sum_{n=1}^s \frac{\partial V(q_j - q_n)}{\partial q_j} \right] \end{aligned}$$

这里利用第一个等号到了 H' 和 p_j 无关的性质. 上式分部积分得到后一项为零. 而前一项对于 $j > s+1$ 的指标是对称的, 于是原式成为

$$\begin{aligned} & (N-s) \int \prod_{i=s+1}^N d\Gamma_i \sum_{j=1}^s \frac{\partial V(q_j - q_{s+1})}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \\ &= (N-s) \sum_{j=1}^s \int d\Gamma_{s+1} \frac{\partial V(q_j - q_{s+1})}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial}{\partial p_j} \left[\int \prod_{i=s+2}^N d\Gamma_i \rho \right] \end{aligned}$$

注意到后一个方程方括号内的内容就是 ρ_{s+1} , 那么

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} - [H_s, \rho_s] = (N-s) \sum_{j=1}^s \int d\Gamma_{s+1} \frac{\partial V(q_j - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial p_n} \quad (6.7)$$

把 ρ_s 换成 f_s , 得到:

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} - [H_s, f_s] = \sum_{j=1}^s \int d\Gamma_{s+1} \frac{\partial V(q_j - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial f_{s+1}}{\partial p_n} \quad (6.8)$$

这就是 BBGKY 方程链.

注意到如果相互作用不存在, 则 f_s 的演化和不可压缩流体一样, 这也正是刘维尔定理成立需要的要求, 即体系是闭合的.

这个方程讲述了这样一件事情: 在一个 s 个粒子的系统中, 它的分布函数 f_s 的时间演化, 由自身系统的演化和另外 $N-s$ 个粒子对 s 粒子的碰撞项构成. 而这个碰撞项的碰撞积分 ((6.8) 的右端), 由对子系统的 s 个粒子求和任意一个另外的粒子产生的碰撞项.

但实际上这个方程链本身特别复杂, 我们需要一些物理上的近似来简化.

6.3 玻尔兹曼方程

现在需要考虑 BBGKY 方程链的近似问题. 为了了解各个项之间的大小关系, 利用室温下的平均速度和尺寸对一些时间量做估计.

1. 第一个估计是外场估计, 源于

$$\frac{1}{\tau_U} \sim \frac{\partial U}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p}$$

是外场发挥明显作用的时间尺度

2. 第二个是内部相互作用的估计, 源于

$$\frac{1}{\tau_c} \sim \frac{\partial V}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p}$$

是两个粒子处在相互作用范围内的特征时间. 这一般是问题中会涉及的最小的特征时间. 但在长程相互作用是会变得更复杂, 比如等离子体中的库伦相互作用.

3. 第三个是碰撞时间估计, 起源于碰撞积分,

$$\frac{1}{\tau_\times} \sim \int d\Gamma \frac{\partial V}{\partial q} \cdot \frac{\partial}{\partial p} \frac{f_{s+1}}{f_s} \sim \int d\Gamma \frac{\partial V}{\partial q} \cdot \frac{\partial}{\partial p} N \frac{\rho_{s+1}}{\rho_s}$$

这个积分只会在相互作用区域内明显的非零. 而 $\frac{f_{s+1}}{f_s}$ 和在单位体积内找到另一个粒子的概率. 记粒子数密度为 n , 相互作用的特征尺度为 d , 则 τ_x 的估计为:

$$\tau_x \approx \frac{\tau_c}{nd^3} \approx \frac{1}{nvd^2}$$

被称为平均自由时 (对应于平均自由程)

玻尔兹曼方程由 BBGKY 中假设短程相互作用和稀薄气体 ($\tau_c/\tau_x \approx nd^3 \ll 1$)

写出 BBGKY 方程链中 (对玻尔兹曼方程而言) 最重要的两个方程:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial U}{\partial q_1} \cdot \frac{\partial}{\partial p_1} + \frac{p_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial q_1} \right] f_1 = \int d\Gamma_2 \frac{\partial V(q_1 - q_2)}{\partial q_1} \frac{\partial f_2}{\partial p_1} \quad (6.9)$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial U}{\partial q_1} \cdot \frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial U}{\partial q_2} \cdot \frac{\partial}{\partial p_2} + \frac{p_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial q_2} - \frac{\partial V(q_1 - q_2)}{\partial q_1} \left(\frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial}{\partial p_2} \right) \right] f_2 \\ & = \int d\Gamma_3 \left[\frac{\partial V(q_1 - q_3)}{\partial q_1} \cdot \frac{\partial}{\partial p_1} + \frac{\partial V(q_2 - q_3)}{\partial q_2} \cdot \frac{\partial}{\partial p_2} \right] f_3 \end{aligned} \quad (6.10)$$

在稀薄气体情形下, 可以合理的认为同时最多只有两个粒子在发生相互作用, 此时其他粒子是独立的, 即

$$\rho_2(p_1, q_1, p_2, q_2, t) \rightarrow \rho_1(p_1, q_1, t) \rho_1(p_2, q_2, t)$$

或

$$f_2(p_1, q_1, p_2, q_2, t) \rightarrow f_1(p_1, q_1, t) f_1(p_2, q_2, t) \quad \text{when } |q_2 - q_1| \gg d$$

为了描述一个二粒子的碰撞过程 (终极目的是计算(6.9)的右侧):

考察比 τ_c 略长的时间尺度 (指比 τ_U 短), 此时短程力下的 f_2 具有”稳态”性质. 于是忽略掉小项, 在此情境下, BBGKY 第二个方程简化为:

$$\left[\frac{p_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial q_2} - \frac{\partial V(q_1 - q_2)}{\partial q_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial}{\partial p_2} \right) \right] f_2 = 0 \quad (6.11)$$

我们期望 $f_2(q_1, q_2)$ 能表现出质心的慢变和相对坐标的快变 (这才是碰撞!), 引入相对坐标 $q = q_2 - q_1$, 于是

$$\frac{\partial V(q_1 - q_2)}{\partial q_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial}{\partial p_2} \right) f_2 = - \left(\frac{p_1 - p_2}{m} \right) \frac{\partial}{\partial q} f_2 \quad (6.12)$$

这样,(6.9)的右侧可以写成

$$\int dp_2 dq_2 \frac{\partial V(q_1 - q_2)}{\partial q_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial}{\partial p_2} \right) f_2 \approx \int dp_2 dq \left(\frac{p_2 - p_1}{m} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial q} f_2(p_1, q_1, p_2, q; t) \quad (6.13)$$

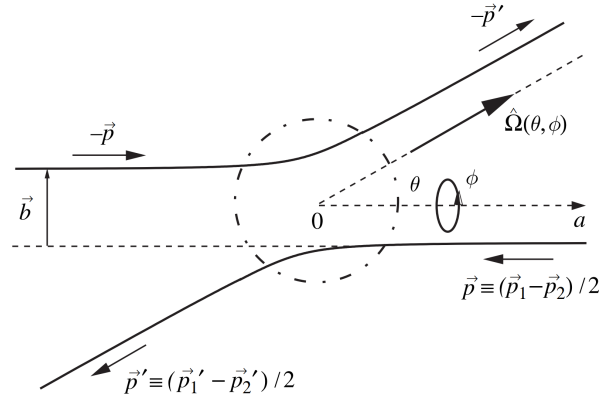
这里, 从(6.9)右侧到上式左侧, 利用了

$$\int d\Gamma_2 \frac{\partial V(q_1 - q_2)}{\partial q_1} \frac{\partial f_2}{\partial p_2} = 0$$

这件事 (同样, 分部积分即可). 而后一个约等号来自于质心慢变而相对坐标快变情况, 即 $\frac{\partial f_2}{\partial q_2} \approx -\frac{\partial f_2}{\partial q_1} \approx \frac{\partial f_2}{\partial q}$.

接下来就要对碰撞的过程做一些分析了:

先对一些物理量做一个澄清: 我们选取质心系作为参考系, 在考察碰撞的这段时间内, 质心将不会带来显著的影响. 采取平行与相对动量的坐标系, 把相对坐标内平行于相对动量的坐标记为 a , 另一部分记为 b (应该是 \vec{b} , 这里和前面一样省略所有矢量记号). 坐标轴方向的选取则使得碰撞前 a 是负数而碰撞后是正数.



先把对 a 的积分积掉, 利用 $\frac{p_1 - p_2}{m} = v_1 - v_2$, 而 a 在碰撞前负, 碰撞后正. 则碰撞积分可以写成:

$$\int dp_2 db |v_1 - v_2| [f_2(p_1, q_1, p_2, b, +; t) - f_2(p_1, q_1, p_2, b, -; t)]$$

由时间反演对称性, $f_2(p'_1, q_1, p'_2, b, -; t) = f_2(p_1, q_1, p_2, b, +; t)$, 这里 p'_1, p'_2 是出射的动量. 在考虑的碰撞是弹性的情况下, 动量仅仅改变一个偏角而不改变大小. 注意到 db 其实是散射截面, 而我们把积分因子换到立体角 $d\Omega$ 上去, 于是我们做一个变换:

$$\frac{df_1}{dt} = \int dp_2 d\Omega \left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| |v_1 - v_2| [f_2(p'_1, q_1, p'_2, b, -; t) - f_2(p_1, q_1, p_2, b, -; t)] \quad (6.14)$$

这里 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ 就是我们熟悉的微分散射截面了. 比如对于库伦势, 它为:

$$\left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| = \left(\frac{me^2}{2|p|^2 \sin^2(\theta/2)} \right)^2$$

接下来引入假设:

$$f_2(p_1, q_1, p_2, b, -; t) = f_1(p_1, q_1; t) \cdot f_1(p_2, q_2; t) \quad (6.15)$$

这被称为分子混沌假设, 即在很远的区域分子是没有关联的. 那么我们的最终方程被写为:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial U}{\partial q_1} \cdot \frac{\partial}{\partial p_1} + \frac{p_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial q_1} \right] f_1 = - \int dp_2 d\Omega \left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| |v_1 - v_2| [f_1(p_1, q_1; t) \cdot f_1(p_2, q_1; t) - f_1(p'_1, q'_1; t) \cdot f_1(p'_2, q'_1; t)] \quad (6.16)$$

6.4 H 定理和不可逆性

整个相空间的分布密度 ρ_N 是时间反演对称的, 故它不是一个可以表征平衡态或非平衡态的”好”物理量. 那 ρ_1 也会有同样的性质吗? 很幸运的是, H 定理证明了满足玻尔兹曼方程的 ρ_1 确实会以不可逆的方式演化到平衡态. H 定理写作:

Theorem 6.1. 如果 f_1 满足玻尔兹曼方程, 则 $\frac{dH}{dt} \leq 0$, 这里 H 函数为:

$$H(t) = \int dp_1 dq_1 f_1(p_1, q_1; t) \ln f_1(p_1, q_1; t) \quad (6.17)$$

证明. H 对时间的全倒数为

$$\frac{dH}{dt} = \int dp_1 dq_1 \frac{\partial f_1}{\partial t} (\ln f_1 + 1) = \int dp_1 dq_1 \ln f_1 \frac{\partial f_1}{\partial t}$$

这里利用了 $\int dp_1 dq_1 f_1 = N$ 不随时间变化的性质. 现在代入玻尔兹曼方程.

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & \int dp_1 dq_1 \ln f_1 \left(\frac{\partial U}{\partial q_1} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial p_1} - \frac{p_1}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial q_1} \right) \\ & - \int dp_1 dq_1 dp_2 d\sigma |v_1 - v_2| [f_1(p_1, q_1) f_1(p_2, q_1) - f_1(p'_1, q_1) f_1(p'_2, q_1)] \ln f_1(p_1, q_1) \end{aligned}$$

上式中漂移项为 0(分部积分可得). 上式中包含了对哑变量 p_1, p_2 的积分, 它们的下标可以交换而不引起积分的改变. 于是原积分可以写成原积分和交换下标积分的平均, 即

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \int dq dp_1 dp_2 db |v_1 - v_2| [f_1(p_1) f_1(p_2) - f_1(p'_1) f_1(p'_2)] \ln(f_1(p_1) f_1(p_2))$$

下一步, 需要把积分变量从 (p_1, p_2, b) 换到碰撞完的状态 (p'_1, p'_2, b') . 虽然这两组变量的实际依赖关系非常复杂, 但是通过时间反演可逆性可以得到它们变换的雅可比行列式是单位的. 于是

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \int dq dp'_1 dp'_2 db' |v_1 - v_2| [f_1(p_1) f_1(p_2) - f_1(p'_1) f_1(p'_2)] \ln(f_1(p_1) f_1(p_2))$$

结合哑变量的变换, 再利用弹性碰撞中 $|v_1 - v_2| = |v'_1 - v'_2|$, 上式改写成

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \int dq dp_1 dp_2 db |v_1 - v_2| [f_1(p'_1) f_1(p'_2) - f_1(p_1) f_1(p_2)] \ln(f_1(p'_1) f_1(p'_2))$$

两式取平均, 得到

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int dq dp_1 dp_2 db |v_1 - v_2| [f_1(p_1) f_1(p_2) - f_1(p'_1) f_1(p'_2)] [\ln f_1(p_1) f_1(p_2) - \ln f_1(p'_1) f_1(p'_2)] \quad (6.18)$$

通过简单的比大小易知, 无论 $f_1(p_1) f_1(p_2)$ 和 $f_1(p'_1) f_1(p'_2)$ 的大小关系, 一定有

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (6.19)$$

□

H 定理具有很深刻的内涵. 热力学第二定律同样指出了不可逆性并规定了时间的演化方向, 而 H 定理不仅给出了不可逆性, 更可贵的是它给出了趋于平衡态的速度. H 定理最核心的假设是分子混沌假设.

6.5 H 定理的一些延申及推论

分布函数

平衡时应该有 $\frac{dH}{dt} = 0$, 则

$$f_1(p_1, q_1) f_1(p_2, q_1) = f_1(p'_1, q_1) f_1(p'_2, q_1) \quad (6.20)$$

这被称为细致平衡条件. 式子两侧取对数, 得到:

$$\ln f_1(p_1) + \ln f_1(p_2) = \ln f_1(p'_1) + \ln f_1(p'_2) \quad (6.21)$$

式子两侧是动量的函数, 于是 $\ln f_1$ 是由碰撞过程中可加的守恒量构成的. 于是一个普遍的解是

$$\ln f_1 = a(q) - \alpha(q) \cdot p - \beta(q) \frac{p^2}{2m} \quad (6.22)$$

再把势能添加到表达式中, 这样就得到了

$$f_1(p, q) = C(q) \exp \left[-\alpha(q) \cdot p - \beta(q) \left(\frac{p^2}{2m} + U(q) \right) \right] \quad (6.23)$$

这个分布被我们称为局域平衡. 由于它在碰撞时守恒, 故其演化不受碰撞项影响, 而是由漂移项决定. 其中的归一化常数由方程给出:

$$\int dp dq f_1(p, q) = N \quad (6.24)$$

举个例子, 考察体积为 V 的箱子内的粒子, 势场处处为零. 归一化常数求出得:

$$N = CV \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\alpha_i p_i - \beta \frac{p_i^2}{2m}\right) dp_i \right]^3 = CV \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{m\alpha^2}{2\beta}\right)$$

于是最后的分布写成:

$$f_1(p, q) = n \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp[-\beta(p - p_0)^2/2m]$$

显而易见, 这就是归一化的麦克斯韦分布.

两种气体之间的平衡

考虑两种不同的气体, 之间的相互作用势为 $V_{ab}(q_a - q_b)$. 定义单粒子密度: $f_1^{(a)}$ 和 $f_1^{(b)}$ 分别是两种气体的分布. 相应地, 广义碰撞积分:

$$C_{a,b} = - \int dp_2 d\sigma |v_1 - v_2| \left[f_1^{(a)}(p_1, q_1) f_1^{(b)}(p_2, q_1) - f_1^{(a)}(p'_1, q_1) f_1^{(b)}(p'_2, q_1) \right]$$

它们的玻尔兹曼方程写作

$$\begin{cases} \frac{\partial f_1^{(a)}}{\partial t} = -[f_1^{(a)}, H] + C_{a,a} + C_{a,b} \\ \frac{\partial f_1^{(b)}}{\partial t} = -[f_1^{(b)}, H] + C_{b,a} + C_{b,b} \end{cases} \quad (6.25)$$

平衡态时, 右侧每一项都是零. 由于此时 $C_{a,b}$ 和 $C_{b,a}$ 都是零, 玻尔兹曼方程解耦. 得到互相无关的分布:

$$f_1^{(a)} \propto \exp(-\beta_a H_1^{(a)}) \quad f_1^{(b)} \propto \exp(-\beta_b H_1^{(b)})$$

此时的平衡进一步要求:

$$f_1^{(a)}(p_1) f_1^{(b)}(p_2) - f_1^{(a)}(p'_1) f_1^{(b)}(p'_2) = 0 \quad (6.26)$$

可得出

$$\beta_a H_1^{(a)}(p_1) + \beta_b H_1^{(b)}(p_2) = \beta_a H_1^{(a)}(p'_1) + \beta_b H_1^{(b)}(p'_2)$$

又由于整体能量 $H_1^{(a)} + H_1^{(b)}$ 是守恒的, 于是上面的方程可以解出 $\beta_a = \beta_b = \beta$. 即这里 β 和热力学温度扮演者类似的角色.

β 和 T

为了明确指出 β 和 T 的关系, 就需要往可观测量上引导. 为此, 考虑体积 V 内由 N 个粒子组成的气体. 计算容器压强:

$$P = \int dp f_1(p) \frac{p_x^2}{2m} = \frac{n}{\beta}$$

再对比我们熟知的结论: $p = nT$, 于是知道 $\beta = \frac{1}{T}$.

熵

回顾 $H(t)$ 的表达式(6.17):

$$H(t) = \int dp_1 dq_1 f_1(p_1, q_1; t) \ln f_1(p_1, q_1; t)$$

再回顾以下冯诺依曼熵的表达式(1.12):

$$S = -Tr(\rho \ln \rho)$$

其形式非常相似.

我们定义玻尔兹曼熵为

$$S_B(t) = -H(t) \quad (6.27)$$

就以体积 V 内的平衡态气体为例, 计算它的玻尔兹曼熵:

$$S_B = -H = V \int dp f_1(p) \ln f_1(p)$$

代入先前得到的分布函数, 求得

$$S_B = N \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln(2\pi mT) - \ln n \right]$$

n 是粒子数密度. 对比用配分函数算出的熵:

$$S = N \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln(2\pi mT) \right]$$

相差了一个 $\ln n$. 这是一个非常大的差别, 依赖 n 的玻尔兹曼熵在温度趋于零式熵并不会趋于零, 这违反了热力学第三定律.

7 相变和溶液

这一节主要叙述多项多系体系的热力学及统计性质和方法.

8 二级相变和临界现象

8.1 二级相变简介

二级相变是物质对称性的改变. 具有不同对称性的两相无法像液态和气态之间发生连续的转变. 对称性只能说有或者没有, 所以只能说物质处于两项中的哪一项.

二级相变的定义 (朗道) 是: 物体的状态不发生任何跃变. 晶格中原子的位形以连续的方式变化. 但是, 原子偏离它们原始对称位形不管多小, 都足以使晶格的对称性立刻改变. 以这种方式实现的从一种晶体到另一种晶体的转变, 称为二级相变.

8.2 伊辛模型