



# 热力学 · 统计物理

---

作者：Zimin Chen

时间：2025 年 1 月 11 日

# 目录

<b>1 热力学的基本规律</b>	<b>1</b>
1.1 热力学系统	1
1.2 热力学定律	2
<b>2 均匀系的平衡性质</b>	<b>7</b>
2.1 理想气体	9
2.2 表面系统	10
2.3 电磁介质	10
2.4 平衡辐射场	12
<b>3 单元系的复相平衡</b>	<b>13</b>
3.1 单元复相系的热力学描述	13
3.2 平衡条件与稳定性条件	14
3.3 单元系的相变	16
3.4 Landau 连续相变理论简介	19
3.4.1 无外场情况	19
3.4.2 有外场情况	21
<b>4 多元系的相与化学平衡</b>	<b>23</b>
4.1 多元均匀系的描述	23
4.2 多元系的复相平衡	24
4.2.1 平衡条件	24
4.2.2 吉布斯相律	25
4.3 化学反应	26
4.4 混合理想气体	27
4.4.1 混合理想气体的熵	27
4.4.2 理想气体的化学反应	28
4.5 理想溶液	28
<b>5 系综理论</b>	<b>31</b>
5.1 微观粒子的描述	31
5.2 平衡态系统的系综理论	32
5.3 微正则系综	35
5.4 正则系综	37

5.5	巨正则系综	38
<b>6</b>	<b>近独立子系的分布</b>	<b>41</b>
6.1	近独立子系的最概然分布	42
6.2	近独立子系的平均分布	43
<b>7</b>	<b>经典统计</b>	<b>47</b>
7.1	经典理想气体	48
7.2	实际气体的物态方程	51
7.3	固体热容	53
7.4	Ising 模型	55
7.5	二能级系统	56
7.6	吸附现象	58
<b>8</b>	<b>量子统计初步</b>	<b>59</b>
8.1	弱简并理想玻色气体	59
8.2	弱简并的费米气体	64
8.3	金属中的自由电子气	64
<b>9</b>	<b>涨落理论</b>	<b>67</b>
9.1	利用巨正则系综计算热力学量的涨落	67
9.2	涨落的准热力学理论	68
9.3	布朗运动	69
<b>10</b>	<b>非平衡态统计物理初步</b>	<b>73</b>
10.1	玻耳兹曼微分积分方程	73
10.2	H 定理	75
10.3	细致平衡条件与平衡态分布函数	76
10.4	玻耳兹曼微分积分方程的弛豫时间近似	76
<b>11</b>	<b>统计物理公式总结</b>	<b>79</b>

# Chapter 1

## 热力学的基本规律

描述单个粒子或者几个粒子，使用牛顿力学就足够了。但如果一个系统所含的粒子数巨大，就不可能通过牛顿力学的方式描述系统的运动，这个时候热力学与统计物理就登场了。

热力学从宏观的角度对热力学系统进行描述，热力学不探究系统的微观组成，而只关心系统的宏观性质。

### 1.1 热力学系统

人们将实际的热力学系统抽象成几个类别：

- **孤立系**：与外界既没有能量交换又没有物质交换的系统。
- **闭系**：与外界有能量交换但没有物质交换的系统。
- **开系**：与外界既有能量交换又有物质交换的系统。

#### Remark

孤立系是一个理想的概念，实际上是不存在的，不过如下实际情况可视为孤立系统：

- 系统与外界的相互作用十分微弱
- 交换的粒子数远小于系统本身的粒子数
- 相互作用的能量远小于系统本身的能量

人类研究得比较透彻的，是处于平衡态的系统。所谓平衡态，就是孤立系统宏观性质不再发生变化的状态。对于非平衡态，尤其是远离平衡态的非平衡态，迄今为止还没有完整的理论。

#### Remark

为什么平衡态要强调“孤立系”呢？举一个例子就明白了，连接高低温热源的金属棒，其宏观性质是不是不再变化了？但它并不处于平衡态。

但平衡态的概念不限于孤立系统。对于非孤立系统，可以把系统与外界合起来看作一个复合的孤立系统，根据孤立系统平衡状态的概念推断系统是否处于平衡状态。

处于平衡态的系统可以使用几个宏观参量进行描述，通常有：

- 几何参量，如体积  $V$ 。
- 力学参量，如压强  $p$ 。
- 化学参量，如摩尔数  $n$ 。
- 电磁参量，如磁极化强度  $M$ 。

系统的温度与系统的其他参量存在一个函数关系，这个关系被称为**物态方程**。物态方程一般通过实验测定，以 PVT 系统为例，测量以下三个参数中的两个就可以得到物态方程：

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

#### Remark

利用关系  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$  就得到：

$$\alpha = \kappa_T \beta p$$

这说明三个参数不是独立的。通常而言保持压强和温度不变要容易些，因此一般会测  $\alpha$  和  $\kappa_T$ ，而不会测定  $\beta$ 。

而为了描述系统变化的过程，人们常常考虑一种极限的情况——**准静态过程**。如果一个过程进行的无限缓慢，以至于在过程的每一时刻，系统都处于平衡态，这样的过程称为准静态过程。如果弛豫时间远远小于改变体系参量所经历的时间，就可以近似看成准静态过程。非准静态的过程往往是非平衡的，这样的过程难以讨论。

## 1.2 热力学定律

热力学的四个基本定律都有其复杂的历史过程，我们在这里只讲述它们的内容，至于时间顺序之类的历史问题以及相应的实验就不管了。

### 热力学第零定律

若两个热力学系统均与第三个系统处于热平衡状态，此两个系统也必互相处于热平衡。

**热力学第零定律**指出了温度的存在，但没有给出温度的具体形式。

### 热力学第一定律

$$dU = \delta Q + \delta W$$

热力学第一定律是能量守恒定律的另一种表现。 $\delta$  表示区别于全微分的微小变化，当我们使用这个符号时，表示微小变化与过程有关；而使用全微分符号  $d$  时则表明它是某个态函数的全微分。

有必要指出热量与宏观功的区别，它们都是能量，但是热量是微观上原子相互碰撞造成的能量转移，热量无法用宏观功表示，因此在讨论宏观系统的时候需要单独拿出来。

## 热力学第二定律

**克劳修斯表述：**不可能把热量从低温物体传递到高温物体而不产生其他影响。

**开尔文表述：**不可能从单一热源吸收能量，使之完全变为有用功而不产生其他影响。

克劳修斯表述与开尔文表述是相互等价的。

这是教科书中通常使用的两种表述，还有其他的表述，但可以证明都是相互等价的。

从热力学第二定律可以推知**卡诺定理**：

## 卡诺定理

1. 在相同的高温热源和低温热源间工作的一切可逆热机的效率都相等。
2. 在相同的高温热源和低温热源间工作的一切热机中，不可逆热机的效率不可能大于可逆热机的效率。

应当注意，在卡诺定理的表述中就已经用到了“**可逆**”这一个概念，在卡诺定理的证明中，“可逆”的表现就是可以将热机倒转过来运转。这是一个充满实践意义的概念。

从卡诺定理可以引入绝对温标。

通过将任意一个准静态的循环过程用无数卡诺循环逼近，我们得到**克劳修斯不等式**：

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

对于可逆过程， $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ ，由此就引入了**熵**的存在：

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

而对于任意的准静态过程就有：

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS$$

如果系统是孤立的，就有  $dS \geq 0$ 。这就是**熵增加原理**，虽然我们的讨论是基于准静态过程的，但熵增加原理是更加广泛的。熵增加原理是热力学第二定律的数学形式。

## 熵增加原理

孤立系统的熵永不减少。

## Remark

对于非准静态过程，如果系统可以划分许多个小部分，每一部分都有大量粒子，可视为局域平衡，那么同样可以证明：

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq \sum_{i=1}^n dS_i$$

虽然上面是通过可逆过程引入了熵，但熵作为一个态函数只与系统的状态有关，不依赖于可逆过程。



## Remark: 个人想法, 可能有误

我们必须指出, 以上方法引入的熵是**定义在可逆过程上的**, 我们希望知道系统两个状态的熵差, 就需要用一个可逆过程将两个状态联系起来。但是这个可逆过程是不是总是存在呢? 这似乎是个问题。

要讨论可逆过程的存在性, 首先要明确什么是可逆过程。这里我们不援引教科书上的各种说法, 例如“没有摩擦的准静态过程是可逆过程”, 它大概是对的, 但不够直接。按照证明卡诺定理过程中对可逆过程的理解, **能够在时间上反过来进行的过程就是可逆的**。这是一个很依赖于实践的理解, 这意味着, 只要我们能够创造一个可逆过程, 我们就证明了可逆过程的存在性。在我们的体系中, 似乎没有一个抽象的、普遍的方式去定义可逆过程。(除非定义熵变为零的过程为可逆过程, 但在我们目前对熵的定义下, 这造成了逻辑上的循环论证。)

对可逆过程存在性的第一个威胁是**摩擦**。什么是摩擦? 摩擦的成因很复杂, 但总归是将宏观的功转化为热能。即使是有摩擦的系统, 也总可以通过别的方式绕开摩擦, 让系统完成相同的状态变化。因此有摩擦并不威胁可逆过程的存在性。

对可逆过程存在性的第二个威胁是**热传导**。让我们考虑一个教科书中的常见例题: 两个完全相同的热容为  $C$  的物体, 它们相互接触并从各自的  $T_1, T_2$  到达平衡温度  $T_0$ , 我们希望计算它们的熵变。教科书中的常见做法是通过无数个温差极小的热源依次接触物体, 从而将热传导过程变为准静态的, 这就创造出了一个可逆过程。因此熵变就是:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_0}{T_1} + C \ln \frac{T_0}{T_2} = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2}$$

然而教材默认而没有说明的一件事情是, 准静态的热传导过程就可逆吗? 或者说, 两个温差极小的热源之间的热传导就可逆吗? 我们需要在现实的条件中考虑这个问题, 我们不能忽略物理量的涨落 (尽管这是热力学问题)。当温差很小时 (当然不能小于温度的涨落), 末状态自发回到初状态的概率就大大增加了, 再加上我们进行的是无限缓慢的准静态过程, 那么我们似乎总是能够等到末状态自发回到初状态的一刻, 因此准静态的热传导过程似乎是可逆的。

如果我们承认准静态的热传导过程是可逆的, 那几乎就可以承认连接两个状态的可逆过程总是存在了。然而准静态的热传导过程可逆, 似乎与热力学第二定律是矛盾的。不管热传导多么微小, 它不总是热传导吗? 按照克劳修斯的表述“不可能把热量从低温物体传递到高温物体而不产生其他影响。”它怎么可能可逆呢?

我们对此的解释是, 热力学第二定律是宏观的定律, 是对现实的宏观系统的约束。系统有概率处于它的任何状态, 有概率往任何方向演化, 但热力学第二定律指出, 宏观的系统要往“更加混乱”的方向演化。这里面有两个要点, 一是“宏观系统”, 对于微观系统是不存在热力学第二定律的限制的; 二是“现实的”, 系统确实有概率往偏离热力学第二定律的方向演化, 甚至演化一段时间之后回到原点 ([Poincaré recurrence theorem](#)), 但人们从未观察到这类现象, 这样的演化概率太小, 需要无限长的时间才能观察到它们的出现。准静态的热传导过程的不同就在于, 它不是现实存在的, 而是理论上的。这个存在于臆想中的过程当然可以不受现实世界的热力学第二定律的约束。

那么, 我们基本可以承认可逆过程总是可以被 (在理论中) 创造出来的, 尽管我们在现实无法实现它们。因此, 建立在可逆过程上的熵, 确实可以推广到不可逆的过程上去, 因为总可以用一个可逆过程连接系统的两个状态。

如果希望避开“可逆过程”这样一个并不那么理论的概念而讨论理论的熵, 或许给熵下

一个其他的定义是更好的选择。我们对熵的引入也是中国传统教科书（也几乎是所有的热力学教科书）中关于熵的引入，更多的关于熵的讨论请见[英文 Wikipedia](#)。

结合热力学第一定律和第二定律，我们得到**热力学基本方程**：

$$dU = TdS + \delta W$$

最后介绍**热力学第三定律**：

#### Third law of thermodynamics

The entropy of a closed system at thermodynamic **equilibrium** approaches a constant value when its temperature approaches absolute zero.

这又被称为**能斯特定理**，也可以表述为“平衡凝聚系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零”：

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

应当注意，这与物质所处的状态无关。换句话说，即使是发生了相变，它的熵变也趋于零。这样，自然地可以想到，既然熵趋近于常数，那么可不可以直接取它为零呢？自然是可以的。但是必须注意，系统必须处于**平衡态**，如果系统处于非平衡态，那么它不满足  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ 。一个例子是 CO 晶体的快速冷却，CO 的高温平衡态是无序构型，低温平衡态是有序构型。然而如果通过某种方法让 CO 晶体从高温平衡态快速冷却到低温，它可以冻结 CO 的无序构型而使 CO 晶体处于低温无序构型的非平衡态，这时候它不满足热力学第三定律。

#### Equal Statement

It is impossible by any procedure, no matter how idealized, to reduce the temperature of any closed system to zero temperature in a finite number of finite operations.

With the development of statistical mechanics, the third law of thermodynamics (like the other laws) changed from a fundamental law (justified by experiments) to a derived law (derived from even more basic laws). Copied from [Third law of thermodynamics - Wikipedia](#)

从热力学第三定律可以得到物质在绝对零度附近的普遍性质，以 PVT 系统为例：

#### PVT 系统

(1) **热容**。  $\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$ ，其中  $y$  可以是体积或者压强，分别代表等体热容和等压热容。这几乎是显然的（如果忽略数学上的严格性的话），由于系统是物理的，因此  $(\frac{\partial S}{\partial T})_y$  一定是有限的，从而  $C_y = T (\frac{\partial S}{\partial T})_y \rightarrow 0$ 。

(2) **体胀系数**  $\alpha \rightarrow 0$ 、**压强系数**  $\beta \rightarrow 0$ 。证明是简单的，根据性质 (1) 我们得到：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \rightarrow 0, \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \rightarrow 0$$



而根据 Maxwell 关系有  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ ,  $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ , 因此就有:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow 0$$

(3) 一级相变的**相平衡曲线斜率**趋近于零。这是显然的, 由于一级相变存在体积突变, 因此  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \rightarrow 0$ 。

## Chapter 2

# 均匀系的平衡性质

均匀，代表整个系统的各个部分处于相同的状态。我们以 PVT 系统为例，说明研究均匀系平衡性质的通用方法。

首先从热力学基本方程出发，通过**勒让德变换**可以得到其他三个方程，即：

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV \\ dH = d(U + pV) = TdS + Vdp \\ dF = d(U - TS) = -SdT - pdV \\ dG = d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp \end{cases}$$

如果一个函数微分可以写为：

$$dF(x, y) = G(x, y)dx + H(x, y)dy$$

那么有：

$$G(x, y) = \frac{\partial F}{\partial x}, \quad H(x, y) = \frac{\partial F}{\partial y}$$

如果  $F(x, y)$  有连续的二阶偏导数，那么就有  $\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$ ，因此：

$$\frac{\partial G}{\partial y} = \frac{\partial H}{\partial x}$$

对之前得到的四个方程使用上述结论，就得到了 Maxwell 关系：

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \\ \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

利用麦克斯韦关系，可以将不易测量的偏导数转化为容易测量的偏导数，下面是几个典型的例子：

$$\begin{aligned}
dU &= TdS - pdV \\
&= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV \\
&= C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV
\end{aligned}$$

这就得到：

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

对于理想气体，它等于零，与焦耳实验一致；对于范德瓦尔斯气体，它等于：

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \cdot \frac{R}{V_m - b} - \left( \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) = \frac{a}{V_m^2}$$

热容之差也可以转化为直接测量量：

$$\begin{aligned}
C_p - C_V &= T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \\
&= T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\
&= T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p
\end{aligned}$$

最后是焓的计算：

$$\begin{aligned}
dH &= TdS + Vdp \\
&= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp \\
&= C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp
\end{aligned}$$

这就得到：

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

这个式子在节流过程的分析中得到应用。节流过程是等焓过程，我们希望知道节流过程会导致流体升温还是降温，因此可以定义焦汤系数：

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

利用  $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial H} \right)_T = -1$ ，得到：

$$\mu = -\frac{\partial_p H}{\partial_T H} = -\frac{1}{C_p} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_p}$$

从方程  $dU = TdS - pdV$  可以得到:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V}$$

因此, 如果确定了内能函数  $U(S, V)$ , 就确定了 PVT 系统的状态。其余的几个函数  $H, F, G$  也是如此, 我们称这些函数为**特性函数**。

下面介绍几个平衡均匀系的例子。

## 2.1 理想气体

特别地, 我们考虑**理想气体**。理想气体就是满足理想气体状态方程的气体:

$$pV = nRT$$

利用之前得到的关系式可以得到:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

这代表理想气体的内能只是温度的函数, 而与体积无关, 这由焦耳首先发现, 称为**焦耳定律**。  
1mol 理想气体的焓、熵为:

$$h = \int C_{p,m} dT$$

$$\begin{aligned} s &= \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - \int \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dp \\ &= \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0} \end{aligned}$$

因而理想气体的化学势为:

$$\begin{aligned} \mu(T, p) &= h - Ts \\ &= \int C_{p,m} dT - T \int \frac{C_{p,m}}{T} dT + RT \ln \frac{p}{p_0} \\ &= \int C_{p,m} dT - T \int \frac{d(\int C_{p,m} dT)}{T} + RT \ln \frac{p}{p_0} \\ &= \int C_{p,m} dT + RT \ln \frac{p}{p_0} - T \left[ \frac{\int_{T_0}^T C_{p,m} dT}{T} \right]_{T_0}^T - \int \frac{dT}{T^2} \int C_{p,m} dT \\ &= RT [\phi(T) + \ln p] \end{aligned}$$

$$\phi(T) = \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_{T_0}^T C_{p,m} dT - RT \ln p_0$$

## 2.2 表面系统

表面系统的热力学基本方程和物态方程为：

$$dF = -TdS + \sigma dA, \quad \sigma = \sigma(A, T)$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_T = \sigma, \quad \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_A = -S$$

实验表明，表面张力系数只是温度的函数  $\sigma = \sigma(T)$ ，同时表面系统面积为零时熵和自由能应该也为零，从而：

$$F = \sigma A, \quad S = -A \frac{d\sigma}{dT}$$

利用  $F = U - TS$  得到：

$$U = A \left( \sigma - \frac{d\sigma}{dT} \right)$$

## 2.3 电磁介质

接下来考虑电磁介质。我们知道电磁场做功为：

$$\begin{aligned} p &= \mathbf{J}_0 \cdot \mathbf{E} \\ &= \left( \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{E} \\ &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \cdot \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \cdot \mathbf{E} - \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \end{aligned}$$

对于一个封闭体系，没有电磁能量的流进流出，同时不考虑体积变化，电磁介质的热力学基本方程应当为：

$$\begin{aligned} dU &= TdS + V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} + V \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} \\ &= V d \left( \frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0} \right) + TdS + V \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} - V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B} \end{aligned}$$

等式右边第一项可以放到内能中，有：

$$dU = TdS + V \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} - V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}$$

不过这不是最常用的形式，我们改用  $\mathbf{H}$  描述磁场：

$$\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} = \mathbf{H} \cdot (\mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}) = d \left( \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \right) + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$$

这样，电磁介质的热力学基本方程为：

$$dU = TdS + \mu_0 V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + V \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$$

进一步简化，假设  $\mathbf{H}, \mathbf{M}$  的方向相同，没有电场，方程简化为：

$$dU = TdS + \mu_0 V H dM$$

有 Maxwell 关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 V \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

利用等式:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = -1$$

得到绝热条件下温度关于磁场强度的关系:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S &= - \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H \\ &= -\mu_0 V \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \frac{T}{C_H} \end{aligned}$$

假设磁介质满足居里定律, 即有状态方程:

$$M = \frac{C}{T} H$$

则有:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{\mu_0 C V H}{C_H T}$$

等式右边总是正的, 因此可以在绝热条件下减小磁场强度达到降温的效果, 称之为**绝热去磁降温**。当介质存在体积变化时, 我们不加证明地指出电磁介质的热力学基本方程为:

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d(V\mathbf{M}) + \mathbf{E} \cdot d(V\mathbf{P})$$

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} - V \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}$$

忽略电场, 考虑线性各向同性介质, 方程简化为:

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 \chi(T, p) V H dH$$

因此有  $\frac{\partial G}{\partial H} = -\mu_0 \chi(T, p) V H$ , 于是吉布斯函数为:

$$G(T, p, H) = G(T, p, 0) - \frac{1}{2} \mu_0 \chi(T, p) V H^2$$

因此体积为:

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = V_0 - \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \frac{\partial(\chi V)}{\partial p}$$

这是**磁致伸缩效应**的简单解释。



## 2.4 平衡辐射场

最后介绍**平衡辐射场**的热力学。辐射场可以视为由光子理想气体，因而其压强与能量密度的关系为：

$$p = \frac{1}{3}\epsilon$$

这也可以由电磁学理论得到。封闭空间内的辐射场能量密度应当与边界形状无关，即辐射场的内能的形式一定为：

$$U(T, V) = \epsilon(T)V$$

否则可以将两个温度相同但形状不同的辐射腔接在一起，利用其能量流动做功，违反热力学第二定律。利用我们最开始得到的内能关系式：

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

得到：

$$\epsilon = \frac{1}{3} \frac{d\epsilon}{dT} T - \frac{1}{3}\epsilon$$

于是能量密度  $\epsilon \propto T^4 = aT^4$ ，从一个面积为  $A$  的小孔辐射出去的功率为：

$$J = \frac{1}{4}c\epsilon A = \sigma T^4$$

这正是著名的**斯忒藩——玻耳兹曼定律**。同时也可以得到熵的表达式：

$$\begin{aligned} S &= \int \frac{dU + pdV}{T} \\ &= \int \frac{1}{T} [Vd\epsilon + (p + \epsilon) dV] \\ &= \frac{4}{3}aVT^3 \end{aligned}$$

# Chapter 3

## 单元系的复相平衡

单元系就是只有一种组成成分的系统，复相表示系统中存在几种物理性质均匀的宏观部分。我们假装各相总是平衡的，也即忽略相变可能导致的不平衡效应（就是假设过程是准静态的），这样，每个相在各个时刻总有确定的宏观参量。

### 3.1 单元复相系的热力学描述

由于相变，单元系中的每一个相都存在物质的流进流出，这时热力学方程需要添加物质变化的对应项。我们选取吉布斯函数为特性函数，引入物质变化：

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

其中  $\mu = \frac{\partial G(T, p, n)}{\partial n}$  称为**化学势**。显然有：

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p}$$

它的物理意义是很明显的，就是在温度和压强不变的情况下，增加 1mol 物质造成的吉布斯函数的增量。由于吉布斯函数是广延量，化学势就是每摩尔的吉布斯函数：

$$\mu = G_n(T, p) = u - Ts + pv$$

引入化学势后，保持每摩尔的吉布斯函数的定义不变，那么总的吉布斯函数的定义也不变，热力学基本方程改写为：

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

#### Remark:

这里有一个奇怪的未加说明的做法：保持吉布斯函数的定义不变，为什么可以这样？这其实是自然的，因为吉布斯函数是态函数，粒子数目变化造成的吉布斯函数的改变只是将系统之外的物质的吉布斯函数带进来，在没有其他条件的改变时系统的摩尔吉布斯函数是不会改变的。因此，不管有没有物质变化，作为态函数的摩尔吉布斯函数只与每摩尔物质所处的状态有关，那么系统的吉布斯函数的定义也就没有改变了。

那为什么不直接改写基本方程呢？意思是为什么不直接写出：

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

如果我们这样写，定义的化学势就是：

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

在熵和体积不变的情况下，增加 1mol 物质造成的内能增量？这是什么？它的物理意义不是很清楚，因此我们不这样写。基于同样的理由，我们不通过焓定义化学势。如果用自由能定义化学势， $\left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$  表示温度和体积不变的情况下，增加 1mol 物质造成的自由能增量，保持体积这个广延量不变模糊了它的物理意义，我们也不采用。

### 3.2 平衡条件与稳定性条件

我们解决了如何描述复相系统的问题，接下来的问题是如何判断系统是否处于平衡态？以及如何判断系统平衡态的稳定性？我们考虑**孤立体系**，这代表系统与外界没有热量交换和物质交换。熵增加原理告诉我们，系统的熵永不减小，于是我们得到系统平衡的**熵判据**：封闭体系平衡时的熵达到最大值。

特别地，我们考虑内能和体积保持不变的封闭 PVT 体系，也即有约束：

$$\sum_i V_i = V$$

$$\sum_i U_i = U$$

$$\sum_i n_i = n$$

其中  $i$  代表不同的相。那么熵判据应当写为：

$$L = S - a \sum V_i - b \sum U_i - c \sum n_i$$

$$\delta L = 0$$

$$\delta^2 L \leq 0$$

$a, b, c$  是拉格朗日乘子，上述第一个式子是极值条件，第二个式子是极大值条件，即稳定条件。符号  $\delta$  表示虚的变动，就如我们在分析力学中做的那样，与之前表示依赖于过程的微小变化不同。

极值条件写为：

$$\begin{aligned} \delta L &= \delta S - a \sum \delta V_i - b \sum \delta U_i - c \sum \delta n_i \\ &= \sum \left[ \left( \frac{1}{T_i} - b \right) \delta U_i + \left( \frac{p_i}{T_i} - a \right) \delta V_i + \left( \frac{\mu_i}{T_i} - c \right) \delta n_i \right] \end{aligned}$$

在引入了拉格朗日乘子之后，各虚位移是相互独立的，因而得到平衡条件：

$$T_i = T$$

$$p_i = p$$

$$\mu_i = \mu$$

第一个平衡条件称为**热学平衡条件**，当热学平衡条件不被满足时，各相之间存在能量的转移；第二个平衡条件称为**力学平衡条件**，当力学平衡条件不被满足时，各相之间存在体积变化；第三个平衡条件称为**化学平衡条件**，当化学平衡条件不被满足时，各相之间存在物质转移，且从化学势高的相转移到化学势低的相，这也是化学势得名的原因。

接着考虑稳定性条件。

$$\begin{aligned}\delta^2 L &= \delta \sum \left( \frac{\delta U_i + p_i \delta V_i - \mu_i \delta n_i}{T_i} \right) - a \sum \delta^2 V_i - b \sum \delta^2 U_i - c \sum \delta^2 n_i \\ &= \sum \left( \frac{\delta p_i \delta V_i - \delta \mu_i \delta n_i}{T_i} - \frac{\delta U_i + p_i \delta V_i - \mu_i \delta n_i}{T_i^2} \delta T_i \right) \\ &= \sum \frac{1}{T_i} (\delta p_i \delta V_i - \delta \mu_i \delta n_i - \delta S_i \delta T_i)\end{aligned}$$

利用  $\delta V = v \delta n + n \delta v$ ,  $\delta \mu = -s \delta T + v \delta p$ ,  $\delta S = s \delta n + n \delta s$ , 得到：

$$\delta^2 L = \sum \frac{1}{T_i} (\delta p_i \delta V_i - \delta \mu_i \delta n_i - \delta S_i \delta T_i) = \sum \frac{n_i}{T_i} (\delta p_i \delta v_i - \delta s_i \delta T_i) \leq 0$$

我们引入了拉格朗日乘子，因而  $\delta U_i, \delta V_i, \delta T_i$  是独立变动的。由于  $U_i = U_i(n_i, v_i, T_i)$ ,  $V_i = V_i(n_i, v_i)$ ，因此  $U_i, V_i, T_i$  是  $n_i, v_i, T_i$  的函数，从而  $\delta n_i, \delta v_i, \delta T_i$  是独立变动的。所有对于每一个相，都有：

$$\delta p \delta v - \delta s \delta T \leq 0$$

选用不同的变量，可以得到不同的稳定条件。如果以  $v, T$  作为自由变量，我们有：

$$\begin{aligned}\delta p &= \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \delta v + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \delta T \\ \delta s &= \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \delta v + \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \delta T = \frac{C_v}{T} \delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \delta v \\ \Rightarrow \delta p \delta v - \delta s \delta T &= \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T (\delta v)^2 - \frac{C_v}{T} (\delta T)^2 \leq 0\end{aligned}$$

注意  $\delta v, \delta T$  是独立变动的，因此一种稳定条件是：

$$C_v > 0, \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0$$

这代表系统等体下吸热温度不能反而减小，等温下压强增大体积不能反而增大，这也与我们的经验吻合。

### 3.3 单元系的相变

当一个两相系统达到平衡时，根据上面的讨论我们知道有：

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$$

而对于一个邻近的平衡态  $(T + dT, p + dp)$  我们有：

$$d\mu^\alpha - d\mu^\beta = -(s^\alpha - s^\beta) dT + (v^\alpha - v^\beta) dp = 0$$

就得到著名的 **Clapeyron 方程**：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\alpha - s^\beta}{v^\alpha - v^\beta} = \frac{L_m}{T(v^\beta - v^\alpha)}$$

$L_m = T(s^\beta - s^\alpha)$  是从  $\alpha$  相转为  $\beta$  相的相变潜热。说这是相变潜热的理由是：

$$L = u_g - u_l + p(v_g - v_l) = \Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m = T\Delta S_m$$

最后一步利用了平衡条件  $\mu_l = \mu_g$ 。应该看到， $L = T\Delta S_m$  并不是那么直接的，它建立在气液两相的化学势相等这个平衡条件的基础上。

Clapeyron 方程给出了相变曲线的斜率。

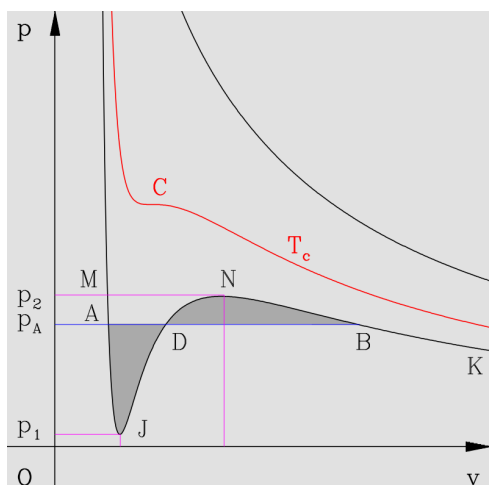


图 3.1: 范德瓦尔斯气体等温线

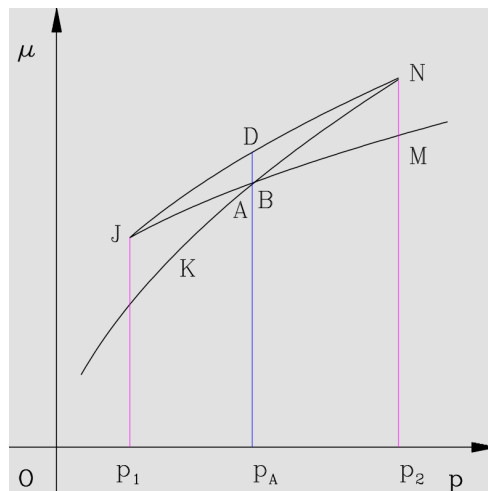


图 3.2: 范氏气体化学势

#### 气液相变

范德瓦尔斯气体由范德瓦尔斯方程进行描述：

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

这一方程也可以近似描述液体，因而可以利用范氏模型近似描述气液相变。图3.1（在这里注明一下，图3.1和图3.2都是借用的刘川老师的讲义上的图）是范氏气体的等温线。在某一临界温度之下时，范氏气体存在气液两相，而在临界温度之上时则只存在气相。这一临界温

度对应曲线恰好对应两个局部极值合为一点，即为临界点，因而临界点满足：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

代入范氏气体方程，容易解出临界点参数：

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

对于临界温度以下的等温线，JN 段有  $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ ，不符合相平衡的稳定条件，是**不稳定状态**。AJ 段和 BN 段满足稳定条件，但化学势不是最低（见后），属于**亚稳态**。曲线段 BNDJA 与实测的等温线不符，在给定温度和压强的情况下实测的等温线为一段水平直线，我们可以通过计算化学势理解这一问题。在等温条件下，范氏气体的化学势为：

$$\begin{aligned} \mu &= \int (-s dT + v dp) \\ &= \int v dp \end{aligned}$$

恰巧对应于等温线对 p 轴的面积，因而容易定性地画出化学势曲线，从范氏气体等温线右端开始，如图3.2。容易看到，A 点与 B 点的化学势相同而 AB 中间曲线的化学势高于 AB。AB 点应当满足：

$$S_{AJD} = S_{DNB}$$

这就是著名的 **Maxwell 等面积法则**。应当指出，虽然 AJ 段和 BN 段是亚稳态，并且通常的等温线不会出现它们，但在液体（或气体）非常纯净时确实可以出现这两个状态。简单的理解是相变的发生需要跨越一个势垒，在一定的条件下可以让物质不跨越势垒。AJ 段被称为**过热液体**，因为它本应在更低的温度就发生相变；BN 段被称为**过冷蒸气**，因为它本应在更高的温度就发生相变。

将临界温度以下的等温线的所有通过 Maxwell 等面积法则确定的 AB 点连起来构成一条曲线，不妨称为曲线 1；将临界温度以下的等温线的所有极值点连起来构成一条曲线，不妨称为曲线 2。曲线 2 与 v 轴所包围的区域显然属于那些  $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$  的不稳定状态，这个区域是不稳定区域；曲线 1 与曲线 2 中间的那部分对应于过热液体或过冷蒸气，是亚稳态区域；剩下那一部分就是正常的气相与液相了。

### 液滴的形成

当分界面为曲面时，表面相的影响就不能忽略了。在等温等体条件下，系统平衡时自由能达到极小值，也即有：

$$\delta F^\alpha = \mu^\alpha \delta n^\alpha - p^\alpha \delta V^\alpha$$

$$\delta F^\beta = \mu^\beta \delta n^\beta - p^\beta \delta V^\beta$$

$$\delta F^\gamma = \sigma \delta A$$



$$\delta F^\alpha + \delta F^\beta + \delta F^\gamma = 0$$

其中  $\gamma$  代表表面相, 我们将表面视为绝对的几何面, 因而没有物质变化导致的自由能变化。同时有约束条件  $\delta n = 0, \delta V = 0$ 。假设曲面为球面, 且球内为液相 ( $\alpha$  相), 从而有  $\delta A = 8\pi r \delta r = \frac{2\delta V^\alpha}{r}$ 。得到平衡条件:

$$\mu^\alpha(p^\alpha, T) = \mu^\beta(p^\beta, T)$$

$$p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r}$$

如果曲面造成的压强变化很小, 我们可以将化学势展开到低阶, 假设没有曲面边界影响时的饱和蒸气压为  $p$ :

$$\begin{aligned}\mu^\alpha(p^\alpha, T) &= \mu^\alpha(p, T) + \left. \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \right|_p (p^\alpha - p) \\ &= \mu^\alpha(p, T) + v^\alpha(p, T) \left( p^\beta - p + \frac{2\sigma}{r} \right) \\ &= \mu^\beta(p^\beta, T)\end{aligned}$$

假设蒸汽可以用理想气体近似, 我们知道理想气体的化学势为:

$$\mu = RT (\phi(T) + \ln p)$$

同时在正常的饱和蒸气压下,  $\mu^\alpha(p, T) = \mu^\beta(p, T)$ , 最终得到:

$$\frac{RT}{v} \ln \frac{p'}{p} = p' - p + \frac{2\sigma}{r}$$

其中  $p' = p^\beta$  表示曲面存在时的蒸气压,  $v$  表示液体在平面分界下的摩尔体积。

上面的方程揭示了存在曲面时的蒸气压与平面分界时的饱和蒸气压的关系。我们这里措辞的不同主要是因为存在曲面时的蒸气压不仅与温度相关, 还与曲面形状相关, 因此不便称为饱和蒸气压。通常而言  $p' - p \ll \frac{2\sigma}{r}$ , 近似有:

$$\frac{RT}{v} \ln \frac{p'}{p} = \frac{2\sigma}{r}$$

设想一片空间中存在这样的压强为  $p'$  蒸气, 我们希望知道水滴在这片蒸气中的命运。上述方程给出了一个临界半径:

$$r_c = \frac{2\sigma v}{RT \ln \frac{p'}{p}}$$

如果水滴半径  $r < r_c$ ,  $\mu^\alpha > \mu^\beta$ , 水滴将蒸发消失; 如果  $r > r_c$ , 水滴将不断膨胀。

### 3.4 Landau 连续相变理论简介

人们通常将相变分为一级相变和连续相变。所谓一级相变，就是相变前后化学势连续，但化学势的导数不连续的相变；而连续相变就是相变前后化学势连续，化学势的一阶偏导数连续，但化学势的更高阶导数不连续的相变。

#### PVT 系统

以 PVT 系统为例。我们在前面知道  $\mu = G_n(T, p)$ ，因此化学势的一阶偏导数就是：

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

化学势的二阶偏导数就是：

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = vk_T$$

那么对于 PVT 系统而言，连续相变就代表着相变临界点附近热容发生突变，等温压缩系数也发生突变。

Landau 提出了他的理论，希望能够对相变做一个普适性的描述。Landau 理论可以用于描述连续相变，在存在外场的情况下也可以适用，此外还可以描述一级相变。虽然 Landau 理论精确度相当有限，并且今天已经被重整化群和标度理论替代了，但序参量的概念仍然被广泛应用。

我们在此只对连续相变情况做一点简单的介绍。

#### 3.4.1 无外场情况

Landau 认为，发生连续相变的系统在相变临界点前后发生了对称性的破缺，这种对称性的变化可以使用一个参量——**序参量**（order parameter）进行描述。在临界点附近，自由能是序参量的解析函数。

#### 铁磁相变

一个教科书中都会举的例子是铁磁系统的相变。在临界温度（ $T_c$ ）之上系统处于顺磁态，没有自发磁化；在临界温度之下系统处于铁磁态，存在自发磁化。这里的序参量就是磁化强度  $M$ ，如果我们假设磁化强度只有两个方向（即系统是一维的），那么临界温度之上  $M = 0$ ，临界温度之下  $M \neq 0$ 。

如果我们假装在临界点附近自由能是非奇异的，即可以进行 Taylor 展开——这对很多系统都可以，并且假设系统具有某种特定的对称性以致于自由能的展开式中只有序参量的偶次幂项（又是之前的铁磁相变的例子，在我们简化到一维的情况下序参量的正负对自由能没有影响，因此不能有序参量的奇次幂项），同时没有体积的变化：

$$F(T, \eta) - F_0 = a(T)\eta^2 + b(T)\eta^4 + \dots$$

在临界点附近序参量是如此微小以致于我们只需要保留到低阶项就足以得到很好的结果，但如

果只保留到 2 阶项将得不到有意义的结果，因此我们保留到 4 阶项。一个稳定的孤立系统的自由能应当取得最小值，因此我们有：

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2\eta (a + 2b\eta^2) = 0$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = 2(a + 6b\eta^2) > 0$$

第一个方程得到两个解（第二个解虽然有正负，但实质上没有区别）：

$$\eta = 0, \eta = \pm \sqrt{-\frac{a}{2b}}$$

第一个解显然对应的是临界温度之上有序态，第二个解就对应于临界温度之下的无序态。将解代入第二个方程（最小值条件），得到：

$$\begin{cases} a > 0, T > T_c \\ a < 0, T < T_c \end{cases}$$

那么在临界点附近，我们就可以将  $a(T)$  近似地写成线性项：

$$a = a_0 \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)$$

对于  $b(T)$  的要求则只是  $b > 0, T < T_c$ ，那么我们将  $b(T)$  简单地近似为：

$$b(T) = b_0 \quad (b_0 > 0)$$

最终我们得到自由能的两个分支：

$$F = \begin{cases} F_0 & T > T_c \\ F_0 - \frac{a_0^2}{4b_0} \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)^2 & T < T_c \end{cases}$$

#### WARNING

看到这里可能会感到一丝说不出的别扭，整个过程看起来合情合理，但仔细一想，发现有很大的问题。自由能是  $T$  的函数，序参量也是  $T$  的函数，为什么是让  $F$  对  $\eta$  求偏导数取极值？最后居然还解出了  $F$  的两个分支？

我对此也感到奇怪，暂时没有很好的解释。目前我的理解是，自由能是序参量的泛函，这是对序参量求导的原因。但为什么能反解出自由能的两个分支，我也无法理解。

知道了自由能，一切热力学量就知道了，下面的计算无需多言：

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Rightarrow S(0^-) - S(0^+) = 0$$

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Rightarrow C(0^-) - C(0^+) = \frac{a_0^2}{2b_0 T_c}$$

### 3.4.2 有外场情况

很多情况下，外场对系统能量的改变可以写成  $-\eta h$  的形式，例如磁矩在外磁场中的能量是  $-\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}$ ，这时候，自由能应当改写为：

$$F - F_0 = a\eta^2 + b\eta^4 - \eta h$$

这个时候同样有：

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2a\eta + 4b\eta^3 - h = 0$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = 2(a + 6b\eta^2) > 0$$

根据第一个方程，在存在外场的情况下，序参量始终不为零，这说明系统不会出现自发的对称性破缺。我们让第一个方程对外场求偏导数：

$$2(a + 6b\eta^2) \frac{\partial \eta}{\partial h} = 1 \Rightarrow \frac{\partial \eta}{\partial h} = \frac{1}{2(a + 6b\eta^2)}$$

如果  $h \rightarrow 0$ ，我们可以沿用无外场情况下的结果：

$$\frac{\partial \eta}{\partial h} = \begin{cases} \frac{1}{2a_0(\frac{T}{T_c}-1)} & T > T_c \\ -\frac{1}{4a_0(\frac{T}{T_c}-1)} & T < T_c \end{cases}$$

在  $a = 0$ ，即  $T = T_c$  处，有  $h = 4b_0\eta^3$ 。



## Chapter 4

# 多元系的相与化学平衡

### 4.1 多元均匀系的描述

我们先考虑多元均匀的 PVT 系统，这代表系统存在多个组分，但**只存在一个相**。无需多言，我们考虑平衡的状态，这代表整个系统具有相同的温度和压强。我们假设系统的内能是  $T, p, n_i (i = 1, 2, \dots)$  的函数，并且假设内能是**广延**的，即内能满足：

$$U(T, p, \lambda n_i) = \lambda U(T, p, n_i)$$

这个式子表示，如果系统的各个组元的数量都增加  $\lambda$  倍，那么系统的内能也增加  $\lambda$  倍。根据齐次函数的欧拉定理，内能可以写为：

$$U = \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial U}{\partial n_i} = \sum_{i=1}^k n_i u_i$$

然而，为什么内能是广延量呢？这是因为分子间作用力是**短程力**，随着距离急速衰减，因此对于一个宏观小微观大的分子集团，我们几乎可以认为外界对它的作用力只存在于表层的极少数分子，因此整个系统几乎是由一系列没有相互作用的微小均匀组元堆叠而成。如果分子间作用力是长程的，系统的热力学函数可以不是广延量，我们不考虑这种情况。

同理，体积与熵可以写为：

$$V = \sum_{i=1}^k n_i v_i$$
$$S = \sum_{i=1}^k n_i s_i$$

其中  $u_i, v_i, s_i$  被称为**偏摩尔内能**、**偏摩尔体积**和**偏摩尔熵**，对其他的广延热力学函数同样有类似表达。

#### Remark:

这些偏摩尔物理量会与各个组元单独存在时的摩尔物理量相同吗？其实不一定。设想氢气与氦气均匀地混合在一起，氢气的摩尔内能与摩尔熵与氦气的存在与否没有关系，不是很奇怪吗？这也就是为什么要通过齐次函数的欧拉定理引入  $U = \sum n_i u_i$ ，而不是直接写出。



接下来我们希望得到多元系的热力学基本方程。就像我们在研究单元系时那样，我们容易写出吉布斯函数的全微分：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

意思是我们定义了**偏摩尔化学势**：

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

它的物理意义是：在系统的温度和压强不变的情况下，增加 1mol 物质造成的吉布斯函数的增量。化学势的引入不会改变吉布斯函数的形式，那么利用  $G = U - TS + pV$ ，得到多元均匀系的热力学基本方程：

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

一个神奇的事情是，吉布斯函数的微分存在两种写法，第一种就是我们前面写出的：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

然而又有  $G = \sum_i n_i \mu_i$ ，因此第二种写法是：

$$dG = \mu_i dn_i + n_i d\mu_i$$

因此有：

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0$$

这是一个约束！它对  $T, p, \mu_i (i = 1, 2, \dots, k)$  这  $k+2$  个强度量给出了一个约束，其中只有  $k+1$  个是独立的。该式被称为**吉布斯关系**

## 4.2 多元系的复相平衡

在开始之前，我们有必要对多元复相系的状态进行一个简单的描述。它应当是这样的：一眼看去，系统存在几种物理状态截然不同部分——相（例如液相与气相），而在各个相中分布有不同的组分。一个相是物理性质均匀的一块区域，物理性质的均匀代表其中各个组元已经混合均匀了（如果没有混合均匀，它应当被划分为更多的相），那么它们自然不再需要分别地描述温度和压强，一个相表现出整体的温度和压强。

### 4.2.1 平衡条件

在确定的  $T, p$  下，系统达到平衡时的吉布斯函数极小。假设系统有  $k$  种组元，有  $\phi$  个相，系统封闭要求：

$$\delta \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{\phi} n_i^j = 0$$

我们考虑各组元没有化学反应的情况，约束细化为：

$$\sum_{j=1}^{\phi} n_i^j = n_i (i = 1, 2, \dots, k)$$

因此平衡时就有：

$$\begin{aligned} \delta \left( G + \sum_{i=1}^k \lambda_i \sum_{j=1}^{\phi} n_i^j \right) = 0 &\Rightarrow \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{\phi} (\mu_i^j + \lambda_i) \delta n_i^j = 0 \\ &\Rightarrow \mu_i^j = -\lambda_i \end{aligned}$$

这表明**相同组元中，各相的化学势应当是相同的**。这个平衡条件的物理意义非常清晰，如果相同组元的各相化学势不相同，各相之间将发生物质流动。

### 4.2.2 吉布斯相律

一个多元复相系统，它的自由度是多少？意思是，系统有多少独立的强度量？这是吉布斯相律回答的问题。我们需要知道，要用什么变量描述系统的状态？这些变量之间存在什么约束？

各组元各相的摩尔数当然是需要知道的。但是作为强度量，我们需要选取**各个相中各组元的相对比例**作为强度变量：

$$x_i^j = \frac{n_i^j}{\sum_{i=1}^k n_i^j}$$

显然有  $\sum_{i=1}^k x_i^j = 1$ 。

#### Remark

为什么我们要取各个相中各组元的相对比例作为强度变量？为什么相同组元各相的比例不是强度变量？这是因为化学势是  $n_i$  的零次齐次函数，这代表我们将一个相中各组元的绝对摩尔数翻倍，但这个相中各组元的化学势没变，因而平衡依然得到满足，我们仍然得到相同状态（注意我们感兴趣的状态是  $T, p$  而不会是系统物质的体积或者绝对的粒子数）的平衡系统。这表明，各组元各相的相对比例并不是决定系统平衡状态的强度变量。

有人可能感到奇怪，为什么一个相中各组元的化学势不受到其他相的影响？理由仍然是分子间作用力是长程的，不同的相已经从我们考虑的相中分离出去了，它距离我们要考虑的物质如此之远以至于只有与那些相直接接触的物质才需要考虑它们的影响，而对于交界面这部分粒子，它们所占的比例太小，我们直接忽略它们的不同。在一个相中，一种物质的化学势通常不等于它单独存在的时的化学势，这是因为一种相中各种物质已经混合均匀了，一个微小的体积内总是包含了所有的物质粒子，我们没有理由认为它们不会相互影响。

温度和压强当然也是需要的。然而，需要描述每一个相中的每一个组元的温度和压强吗？应当是不需要的。一个相是物理性质均匀的一块区域，物理性质的均匀代表其中各个组元已经混合均匀了（如果没有混合均匀，它应当被划分为更多的相），那么它们自然不再需要分别地描述温度和压强，一个相表现出整体的温度和压强。

从而描述一个相需要  $k - 1 + 2 = k + 1$  个强度变量。

接着我们考虑这些变量之间的约束。虽然我们没有证明，但能够自然地写出各个相的温度和压强相等：

$$T_i = T, \quad p_i = p \quad (i = 1, 2, \dots, \phi)$$

以及前面得到的各组元各相的化学势相等：

$$\mu_i^j = \mu_i \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

将这些约束数目加起来，它的数量是：

$$2(\phi - 1) + k(\phi - 1) = (k + 2)(\phi - 1)$$

因此系统的自由度数，也就是独立的强度变量个数是：

$$f = (k + 1)\phi - (k + 2)(\phi - 1) = k + 2 - \phi$$

这就是著名的**吉布斯相律**。对于单元系， $f = 3 - \phi$ ，这表明单元系的三相点是被唯一确定的。

### 4.3 化学反应

一个化学反应  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$  可以写为：

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0$$

或者  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ ，约定生成物的系数为正，反应物的系数为负。化学反应一定按照反应方程式的比例消耗与生成物质，这一定律被称为**道尔顿定律**。在等压的条件下，化学反应放出的热量等于反应前后焓的改变，即有：

$$Q_p = \Delta H = \sum_i \nu_i h_i$$

那么就有：

$$\left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}$$

这一方程被称为**基尔霍夫方程**，表明知道了组元的定压热容就可以知道定压反应热与温度的关系。等温等压条件下，反应达到平衡要求系统的吉布斯函数达到极小，约束是  $\delta n_i = \nu_i \delta n$ ，因而有：

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \mu_i \delta n_i = \mu_i \delta n_i = (\nu_i \mu_i) \delta n = 0$$

即有化学平衡条件：

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

## 4.4 混合理想气体

### 4.4.1 混合理想气体的熵

我们希望通过计算混合理想气体的吉布斯函数来确定混合理想气体的性质，根据之前的讨论我们知道：

$$G = \sum_i n_i \mu_i(T, p_i)$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial p}, \quad S = -\frac{\partial G}{\partial T}$$

**道尔顿分压定律**告诉我们，各个理想气体组元的分压正比于它们所占的比例，即有：

$$p_i = x_i p$$

实验指出，一个能通过半透膜的组元，平衡时在半透膜两边的化学势相等，那么假想半透膜的一边是混合理想气体，另一边是纯的某一组元，我们就得到混合理想气体中各组元的化学势与它们单独存在时的化学势相等。这是一个实验定律（虽然我们不知道实验是什么，但是书上都是这么写的），我们认为这是理想气体极限的特殊性质。

我们之前写出过理想气体的化学势：

$$\mu = RT(\phi(T) + \ln p)$$

$$\phi(T) = \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_{T_0}^T C_{p,m} dT - RT \ln p_0$$

因此得到：

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = \sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial p} = RT \sum_i n_i \frac{\partial \ln x_i p}{\partial p} = \sum_i \frac{n_i RT}{p}$$

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial G}{\partial T} \\ &= -\sum_i n_i \left( R \ln \frac{x_i p}{p_{i0}} - \int \frac{C_{p,m}}{T} dT \right) \\ &= \sum_i n_i \left( \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln p + s_0 \right) - \sum_i n_i R \ln x_i \end{aligned}$$

左边是相同温度和压强下各组元单独存在时熵之和，如果将这些温度和压强相同的组元混合，就可以得到混合理想气体。因此，右边就是混合造成的混合熵：

$$\Delta S = -\sum_i n_i R \ln x_i$$

可以看到，混合熵是恒正的，而且与气体的种类无关。

然而，我们设想两份 0.5mol 相同种类的相同气体混合，上述结果告诉我们  $\Delta S = R \ln 2$ 。根据熵的广延性质，相同状态的相同类型气体混合应该没有熵变。这一矛盾的结果要到量子统计物理中才能得到解释。

## Remark

什么是混合? 可以是处于与系统总的温度和压强相同的各单独存在的组元气体混合, 也可以是与系统总的体积和温度相同的各单独存在的组元气体混合, 结果是一样的。但是混合相同温度和压强的各单独组元不需要额外的外界操作, 只需要将它们放在一个封闭空间中然后抽出挡板即可。

## 4.4.2 理想气体的化学反应

前面我们得到化学反应的平衡条件:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

因此就有:

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i RT (\phi(T) + \ln p_i) = 0 &\Rightarrow \prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \\ &\Rightarrow \prod_i x_i^{\nu_i} = K(p, T) \end{aligned}$$

其中  $\ln K_p(T) = -\sum_i \nu_i \phi(T)$ , 对其求导得:

$$\frac{1}{K_p(T)} \frac{dK_p(T)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

## 4.5 理想溶液

溶液是液态的多元均匀系, 稀溶液是溶质远远少于溶剂的溶液, 理想溶液是溶液无限稀的极限。我们记  $n_1$  是溶剂的摩尔数,  $n_2, n_3, \dots, n_k$  是溶质的摩尔数。对于理想溶液, 我们依然可以有之前的广延性假设:

$$\begin{aligned} U(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) &= \sum_{i=1}^k n_i u_i(T, p) \\ V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) &= \sum_{i=1}^k n_i v_i(T, p) \end{aligned}$$

那么系统的熵满足:

$$TdS = dU + pdV = \sum_{i=1}^k n_i (du_i + pdv_i)$$

方程的解应当是  $k$  个方程  $Tds_i = du_i + pdv_i$  的解的叠加, 再加上一个常数, 即:

$$S = \sum_{i=1}^k n_i s_i + C$$

为了确定常数  $C$ ，普朗克提出：可以假想温度很高，稀溶液经过一个相变而变成混合理想气体，并假定这个过程中稀溶液的性质是连续变化的（例如采用绕过临界点的路径），这个过程中所有  $n_i$  都不变，所以  $C$  也不变。因此只要求出混合理想气体的常数  $C$  就可以了。在前面我们已经求出了：

$$C = - \sum_{i=1}^k n_i R \ln x_i$$

因此理想溶液的熵就是：

$$S = \sum_{i=1}^k n_i (s_i - R \ln x_i)$$

#### Remark

注意我们在计算理想气体混合熵时对混合前气体的假设是：温度与压强与系统总的温度和压强相同。这与我们要求解的微分方程  $Tds_i = du_i + pdv_i$  是相符的。

可以计算出吉布斯函数，从而计算出化学势：

$$\mu_i = f_i(T, p) + RT \ln x_i$$

可以看到，在我们的诸多假设下，理想溶液与理想气体没什么两样。考虑理想溶液与某一组元的蒸气达到平衡的情况，将蒸气视为理想气体，我们有：

$$f_i(T, p) + RT \ln x_i = RT (\phi_i(T) + \ln p_i) \Rightarrow p_i = k_i(T, p) x_i$$

说明在特定温度压强下，溶质的蒸气分压与它在溶液中的摩尔数成正比，这被称为**亨利定律**。





# Chapter 5

## 系综理论

在热力学中，我们知道了如何使用宏观参量描述热力学系统，同时知道了系统的宏观参量满足的一些规律，某种程度上还可以计算它们的演化。不过美中不足的是，我们对热力学的描述仅仅停留在宏观层面，这些宏观参量怎么来的？组成热力学的微观粒子是如何影响系统的宏观性质的？用热力学的知识无法回答这些问题。

在统计物理中，我们希望在考虑微观粒子特性的基础上，通过统计的方法，给出大量微观粒子的统计性质。

### 5.1 微观粒子的描述

我们知道，在经典力学中，粒子的状态可以通过  $r$  对共轭坐标  $(p_i, q_i)$  描述， $r$  是粒子的自由度。由  $2r$  个坐标  $(p_i, q_i)$  张成的空间称为  $\mu$  空间，粒子的一个状态就对应于空间中的一个点。

然而测不准原理  $\Delta p \Delta q \sim h$  告诉我们，真实粒子的动量与坐标是不能同时测准的。那粒子的一个状态当然不能对应于  $\mu$ -空间中的一个点，换句话说，用经典力学中的  $\mu$  空间描述量子系统原则上是不行的。

不过按照量子力学的**准经典近似**，当普朗克常数  $h$  在所考虑的问题中可以看成小量时，自由度为  $r$  的粒子的一个状态（量子态）对应于其经典  $\mu$  空间中大小为  $h^r$  的体积元。利用准经典近似，我们又可以使用  $\mu$  空间考虑量子系统，但是除了状态以外的其他物理量，例如能量，仍然要使用量子力学的结果。

经典力学中，粒子的能量是动量和位置的函数： $\epsilon = \epsilon(p_1, p_2, \dots, p_r, q_1, q_2, \dots, q_r)$ 。然而粒子的动量和位置不能同时测准，那这样的描述也就不适用了。量子力学中粒子的能量用一些量子数描述，下面是一些例子：

#### 能量量子化

**例 1：**一个质量为  $m$  的一维自由粒子在一个长度为  $L$  的容器中运动，周期性边界条件下，其德布罗意波长和能量满足：

$$L = n\lambda \quad (n = 1, 2, \dots) \Rightarrow \epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( \frac{h}{\lambda} \right)^2 = \frac{h^2 n^2}{2mL^2}$$

**例 2：**圆频率为  $w$  的一维谐振子能量为：

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

**例 3:** 质量为  $m$ , 电荷为  $e$  的一个电子在外磁场中, 磁感应强度为  $B$ , 电子与磁场相互作用的能量为:

$$\epsilon = -g\mu_B B S_z \quad \left(g = 2, \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}, S_z = \pm \frac{1}{2}\right)$$

在经典力学中, 每个粒子的运动轨道都是确定的, 每个粒子都可以被追踪, 因而交换任意两个粒子后, 系统的状态不同了。但事实上, 由于粒子存在波粒二象性, 如果粒子是非定域的, 就不存在确定的轨道, 也就无法追踪粒子。换言之, 粒子是不可分辨的, 这并非是人的观测能力不够, 而是粒子的微观本性。因此即使交换两个全同粒子, 系统的状态也不会改变, 这就是**全同性原理**。如果系统是**非定域的**, 即粒子的轨道会发生重叠, 需要考虑全同性原理; 如果系统是**定域的**, 可以不用考虑全同性原理。

当一个粒子处于某一能级时, 其状态(量子态)可能还有不同, 这时我们称这一能级对应的量子态是**简并的**, 具体对应的量子态数目称为简并度。全同粒子在量子态上的分布还要受其本身性质的影响。一种粒子叫**费米子**, 自旋为半整数, 遵从泡利不相容原理, 在一个量子态上最多只能有一个费米子; 一种粒子叫**玻色子**, 自旋为整数, 不遵从泡利不相容原理, 一个量子态上可以有任意数量的玻色子。由偶数个费米子组成的粒子是玻色子, 由奇数个费米子组成的粒子是费米子。

## 5.2 平衡态系统的系综理论

在某一时刻, 系统处于一种微观状态。然而, 人类的观测手段实在有限, 我们的观测时间不可能为 0, 而只能是一段有限的时间。在这段时间之内, 系统经历了很多微观状态, 我们测量得到的宏观参量应该是这些微观状态的某种“平均”。

一种考虑是, 如果系统处于某种微观状态的概率占据压倒式的优势地位, 那么系统表现出的宏观性质就对应于这个“最概然”的状态。这就是**最概然分布**的方法, 我们在计算近独立子系的分布时会使用它。

另一种考虑是, 宏观性质应该对应于这些微观状态以它们出现概率的加权平均。在具体操作上, 我们设想有很多个一模一样的系统从同一个初始状态进行演化, 实际观测到的值就是所有这些系统的平均, 这就是**系综理论**。

如果我们用  $f$  对共轭坐标  $(p_1, \dots, p_f, q_1, \dots, q_f)$  描述系统的状态, 而  $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$  是系统在  $t$  时刻演化到状态  $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  的概率(密度), 那么物理量的测量值应当是:

$$\bar{B}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \int B(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) d\mathbf{p} d\mathbf{q}$$

注意,  $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  是某一时刻系统处于状态  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  的概率, 上式没有对时间的积分, 而是对某一时刻的**系综平均**。

然而, 我们怎么知道在我们的测量时间之内出现了那些微观状态? 换句话说, 我们怎么知道上面这个式子的积分区域是什么? 如果这个积分区域依赖于具体的测量操作, 游戏就没法继续了, 我们猜测积分区域就是所有的状态, 这显然不是一个多么严谨的选择。在我们的测量时间之内, 所有的微观状态都会被经历, 这被称为**各态遍历假设**。

如果系统处于平衡态, 概率密度是一个常数, 那么式子简化为:

$$\bar{B}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \int B(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q}$$

下面我们只讨论平衡态系统。

现在问题来到了确定概率密度函数  $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 。对于一个孤立的平衡态系统，似乎没有哪一个微观状态是特殊的，那么它们出现的概率应该是相等的。感觉上确实如此，这就是**等概率原理**：

#### 等概率原理

孤立平衡态系统各个微观状态出现的概率相同。

等概率原理可不可以由更加底层的物理规律导出，暂时还不清楚，但是大量由等概率原理得出的推论被证明是正确的，因此我们相信等概率原理的正确性。

利用等概率原理，计算概率密度又转化为计算某一状态的微观状态数。如果有  $N$  个自由度为  $r$  的全同粒子，那么在经典极限下，它们在相空间体积元  $d\mathbf{p} d\mathbf{q}$  中的微观状态数就是：

$$d\Omega = \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{N! h^{Nr}}$$

要除以  $N!$  是因为全同粒子交换不改变系统的微观状态。

我们常常研究这样的系统：它可能不是孤立的，但与外界的相互作用总是比较微弱，而与外界合起来又构成一个孤立系。当然，我们先研究平衡态——系统与外界都是平衡的，并且相互平衡。

#### Remark:

为什么这么抽象是合理的呢？例如我们要研究一块晶体（它处于平衡态），我们很少会将它劈开成两半，分别研究它的两个部分。如果我们将它置于空气中，它与外界的相互作用几乎只发生在表面。只要不考虑宇宙尺度，没有强的库伦相互作用，不把一些物体劈开而需要考虑一些强的化学键，分子力的力程和分子碰撞几乎总是只作用于物体的薄薄的一层表面，而这一点作用相对于宏观的物体而言总是可以忽略的。而与外界构成孤立系——这也可以近似做到，比如在实验室里、在大气里。

那么我们对系统与外界的模型就构建起来了。我们用  $(E_1, V_1, N_1)$  和  $(E_2, V_2, N_2)$  分别标记系统与外界，这里有 6 个量，但我们需要考虑到孤立系的限制：

$$\begin{cases} E_1 + E_2 = E_0 \\ N_1 + N_2 = N_0 \end{cases}$$

通常体积也是不变的，当然这好像不在孤立系的定义之内，但我们把它加进来：

$$V_1 + V_2 = V_0$$

因此只有 3 个量是独立变动的，不妨取为  $(E_1, V_1, N_1)$ 。总的微观状态数是：

$$\begin{aligned} \Omega_0 &= \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \\ &= \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1, N_0 - N_1) \end{aligned}$$

应当注意, 当我们写出  $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$  时, 我们默认两个部分是统计无关的, 这样总的微观状态数才是简单的两个系统的状态数之积。两个系统的独立性由我们假设的微弱相互作用条件保证。

对于我们研究的宏观系统, 微观状态数最多的状态出现的概率几乎是压倒性的, 我们可以认为最概然的状态就是真实的状态, 即有  $\Omega_0$  取得最大值:

$$\frac{\partial \ln \Omega_0}{\partial E_1} = 0, \quad \frac{\partial \ln \Omega_0}{\partial V_1} = 0, \quad \frac{\partial \ln \Omega_0}{\partial N_1} = 0$$

代入  $\Omega_0$ , 并简单地进行一下偏导数的变换就得到:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} &= \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} \\ \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, N_1} &= \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, N_2} \\ \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} &= \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} \end{aligned}$$

这就是  $(E_1, V_1, N_1)$  需要满足的条件。我们与之前热力学中的结果进行比较:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

平衡条件:

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

我们自然而然地怀疑有如下的对应:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} &= \beta = \frac{1}{kT} \Rightarrow S = k \ln \Omega \\ \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} &= \gamma = \frac{p}{kT} \\ \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} &= \alpha = -\frac{\mu}{kT} \end{aligned}$$

根据我们的经验, 它们是正确的。这里我们得到了玻尔兹曼关系  $S = k \ln \Omega$ , 如果将它应用于理想气体, 就能得到  $k = k_B$ 。

#### Remark

理想气体的微观状态数目是:

$$\Omega = \frac{V^N}{N! h^{Nr}} f(\mathbf{p})$$

那么就有:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$$

根据理想气体的状态方程, 就有  $k = k_B$ 。

我们已经得到了很多有意义的结果，如果要继续下去，我们需要加入更多的假设。**假设不同的约束，可以得到不同的系综。**我们这里只介绍常见的三种：与孤立系对应的微正则系综，与闭系对应的正则系综和与开系对应的巨正则系综。

### 5.3 微正则系综

如果系统与外界**没有能量交换也没有物质交换**——也就是系统是孤立的，我们称这样的系综为**微正则系综**。虽然系统是孤立的，但完全没有相互作用是不可能的，由于系统表层的微弱作用，系统的能量有一个很小的波动，介于  $(H, H + \Delta H)$  之间。

这时候就可以计算系统的微观状态数目：

$$\Omega = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int_H^{H+\Delta H} dp dq$$

如果含有不同的粒子，微观状态数目就是：

$$\Omega = \frac{1}{\prod_i N_i! h^{N_i r_i}} \int_H^{H+\Delta H} dp dq$$

原则上，计算出  $\Omega(E, V, N)$  (这里  $E$  就是  $H$ ) 后根据  $S = k_B \ln \Omega$  就可以反解出  $E(S, V, N)$ 。我们知道内能是熵、体积和粒子数的特性函数，知道内能就可以得到系统的其他宏观状态量。

不过微正则系综的计算比较困难，很少使用。下面我们以理想气体的栗子说明微正则系综的具体使用，从这个简单的栗子也可以看出微正则系综计算的复杂性。

对于孤立的理想气体，其能量处于  $E \rightarrow \Delta E$  的壳层中，因此微观状态数就是：

$$\Omega = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_E^{E+\Delta E} dp$$

同时系统的动量满足：

$$\sum_i \frac{p_i^2}{2m} = E$$

因此要计算微观状态数，就是要计算动量空间中以  $\sqrt{2mE}$  为半径的  $3N$  维球的体积的微分。关键在于计算高维球的体积。对于  $n$  维球，不妨假设半径为 1，它满足：

$$x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2 = 1 \Rightarrow x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_{n-1}^2 = \left(\sqrt{1 - x_n^2}\right)^2$$

这样自然地就能感受到：

$$V(n, 1) = \int_{-1}^1 V(n-1, \sqrt{1-x^2}) dx$$

体积的表达式一定可以写成  $C(n)r^n$  的形式，其中  $C(n)$  是与半径  $r$  无关的常数。因此积分就可以写成：

$$\begin{aligned}
V(n, 1) &= V(n-1, 1) \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\frac{n-1}{2}} dx \\
&= V(n-1, 1) 2^n B\left(\frac{n+1}{2}, \frac{n+1}{2}\right) \\
&= V(n-1, 1) \frac{2^n \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)^2}{\Gamma(n+1)}
\end{aligned}$$

利用  $\Gamma$  函数的两倍宗量关系:

$$\begin{aligned}
\Gamma(2z) &= \frac{2^{2z-1}}{\sqrt{\pi}} \Gamma(z) \Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right) \\
\frac{V(n, 1)}{V(n-1, 1)} &= \sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}
\end{aligned}$$

利用这一递推关系就得到:

$$V(n, 1) = \pi^{\frac{n-1}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \cdots \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\Gamma(2)} \cdot 2 = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}$$

回到原来的计算中:

$$\begin{aligned}
\Omega &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_E^{E+\Delta E} d\mathbf{p} \\
&= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{d}{dE} \left[ \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \right] \Delta E \\
&= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{(2m\pi)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E
\end{aligned}$$

那么微观状态数的对数就是:

$$\begin{aligned}
\ln \Omega &= \ln \frac{V^N}{N!} - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln(2\pi m) - \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln E + \ln \Delta E + \ln \frac{3N}{2} \\
&\approx N \ln \frac{V}{N} + N + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{3N}{2} \ln E + \ln \frac{\Delta E}{E} - \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) + \ln \frac{3N}{2}
\end{aligned}$$

我们利用  $\Gamma$  函数在无穷处的渐进展开:

$$\ln \Gamma(z) \sim \left(z - \frac{1}{2}\right) \ln z - z + \frac{\ln 2\pi}{2} + \frac{1}{12z} - \frac{1}{360z^3} + \frac{1}{1260z^5} - \frac{1}{1680z^7} + \cdots$$

得到:

$$N - \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) + \ln \frac{3N}{2} \approx \frac{5N}{2} - \left(\frac{3N}{2} - \frac{1}{2}\right) \ln \frac{3N}{2}$$

因此最终得到:

$$\ln \Omega = \ln \frac{V}{N} + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{4\pi m}{3N h^2} \right) + \frac{3N}{2} \ln E + \frac{5N}{2} + \ln \left( \frac{\Delta E}{E} \sqrt{\frac{3N}{2}} \right)$$

后面我们知道，实际系统的能量涨落  $\propto \frac{1}{\sqrt{N}}$ ，因此最后一项可以忽略。熵就是：

$$S = k_B \ln \Omega = k_B N \ln \frac{V}{N} + k_B N \left[ \ln \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} \right]$$

显然我们得到的熵满足广延性质，在理论上是自治的。接着反解出能量：

$$E = \frac{3N^{\frac{5}{3}} h^2}{4\pi m V^{\frac{2}{3}}} e^{\frac{2}{3} \left( \frac{S}{k_B N} - \frac{5}{2} \right)}$$

这样我们就得到了  $E(S, V, N)$  这一个特性函数，对变量求偏导就得到：

$$\begin{cases} T = \frac{\partial E}{\partial S} = \frac{2}{3} \frac{E}{k_B N} \Rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T \\ -p = \frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{E}{V} = -\frac{N k_B T}{V} \Rightarrow pV = N k_B T \\ \mu = \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{5}{3} \frac{E}{N} - \frac{2}{3} \frac{S E}{k_B N^2} = \frac{5}{2} k_B T - \frac{S T}{N} = -k_B T \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{N h^2} \right) \end{cases}$$

## 5.4 正则系综

如果系统与外界存在能量交换而没有物质交换，我们就称这样的系综为正则系综。我们假设外界是一个庞大的热源——系统具有的能量与外界相比是一个小量。假设系统处于微观状态  $s$ （注意这是一个确定的状态），具有能量  $E_s$ 。根据系统与外界的整体孤立，外界的能量就是  $E_0 - E_s$ ，我们不妨用  $r$  标记外界。根据等概率原理，系统处于这个状态的概率正比于总的微观状态数：

$$\rho \propto 1 \cdot \Omega_r(E_0 - E_s)$$

由于  $E_s$  是一个小量，我们可以做泰勒展开，并只保留到一阶项：

$$\begin{aligned} \Omega_r(E_0 - E_s) &= \Omega_r(E_0) + \left. \frac{\partial \Omega_r}{\partial E} \right|_{E_0} (-E_s) \\ &= \Omega_r(E_0) \left( 1 - \left. \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E} \right|_{E_0} E_s \right) \\ &\approx \Omega_r(E_0) e^{-\beta E_s} \end{aligned}$$

中间借用了之前得到的结果  $\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E} = \beta$ ，这在系统与外界平衡的条件下总是成立的。最后反向使用了泰勒展开，这似乎有些不严格，但不打紧。因此就有：

$$\rho \propto e^{-\beta E_s}$$

各种状态的概率之和总是为一，因此可以归一化为：

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \quad (5.1)$$

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad (5.2)$$

有了概率函数，各种热力学量就容易计算了：



$$U = \sum_s \frac{E_s}{Z} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (5.3)$$

$$Y = \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z \quad (5.4)$$

这里需要补充说明一下，外参量  $y$  隐含在能级  $\epsilon_l = \epsilon_l(y)$  中了。

#### Remark

例如对于处于棱长为  $L$  的正方形容器中的粒子，它的动量满足：

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z$$

因此其能量  $\epsilon \propto V^{-\frac{3}{2}}$ ，即能级是外参量的函数。这个例子固然不普遍，但结论大概是对的。

$$\begin{aligned} \beta(dU - Ydy) &= -\beta d\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right) + \frac{\partial}{\partial y} \ln Z dy \\ &= -\beta d\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right) + d \ln Z - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z d\beta \\ &= -d\left(\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right) + d \ln Z \\ &= d\left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right) \\ \Rightarrow S &= k_B \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

## 5.5 巨正则系综

当系统与外界既有能量交换又有物质交换，我们称这样的系综为巨正则系综。与正则系综的引入类似的，我们假设外界是一个庞大的热源——能量和粒子数都远远大于系统。就有：

$$\begin{aligned} \rho &\propto \Omega_r(E_0 - E_s, N_0 - N_s) \\ &\approx \Omega_r(E_0, N_0) \left(1 - \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} E_s - \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} N_s\right) \\ &\approx \Omega_r(E_0, N_0) e^{-\beta E_s - \alpha N_s} \end{aligned}$$

其中已经借用了之前的结果  $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} = \alpha$ 。将概率函数归一化：

$$\begin{cases} \rho_s = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N_s - \beta E_s} \\ \Xi = \sum_s e^{-\alpha N_s - \beta E_s} \end{cases}$$

接着无需多言：

$$\begin{cases} \bar{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_s N_s e^{-\alpha N_s - \beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\ U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\ Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \beta (dU - Y dy) &= -\beta d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy \\ &= \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy - d \left( \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \\ &= \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy - d \left( \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \\ &= d \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \alpha d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) \end{aligned}$$

同时注意到  $\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$ , 因此就有:

$$\begin{aligned} \beta \left[ dU - Y dy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right] &= d \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \\ \Rightarrow S &= k_B \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \end{aligned}$$



## Chapter 6

# 近独立子系的分布

近独立，就是**粒子间相互作用可以忽略**。为了简单起见，我们还附加一个条件：**由全同粒子组成的**。有些教材上还加上了“子系”两个字，这可能是强调并不存在绝对的孤立系统，而只有近似孤立的“子系”。不过这对于这一章要做的事情没有任何影响。

我们先计算不同情况下一种分布对应的微观状态数。我们用 3 组参数描述系统的微观态：某一能级的能量  $\epsilon_l$ 、该能级的简并度  $w_l$  和处于该能级的粒子数  $a_l$ 。孤立系满足：

$$\sum_l a_l = N$$

$$\sum_l a_l \epsilon_l = E$$

首先考虑定域系，即无需考虑全同性原理，并且假设每一量子态上的粒子数目没有限制，这时对应的分布为**麦克斯韦-玻尔兹曼分布**，简称为 M.B. 分布。先将  $N$  个粒子分配到各个能级中，所有粒子的全排列除去能级内部的交换就是全部的分法：

$$\frac{N!}{\prod_l a_l!}$$

再考虑一个能级中粒子在不同量子态上的分布，每一个粒子都有  $w_l$  种量子态选择，总共自然就有  $w_l^{a_l}$  种组合。因此玻尔兹曼系统的微观状态数为：

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l w_l^{a_l}$$

再考虑玻色系统，对应于**玻色-爱因斯坦分布**，简称为 B.E. 分布。由于粒子全同不可分辨，将  $N$  个粒子分配到各个能级只有一种分法。再考虑一个能级中粒子在不同量子态上的分布，这其实就是将一些完全相同的小球放进不同的箱子的问题，我们考虑这样一种分配方式：在  $a_l$  个小球队列中插入  $w_l - 1$  个隔板，将小球分为  $w_l$  份，从左至右分到各个箱子中。再进一步转换，就是在  $a_l + w_l - 1$  个空格中选出  $w_l - 1$  个位置放上隔板，剩下的位置放上小球，有  $C_{a_l + w_l - 1}^{w_l - 1}$  种方式。因此就有：

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(a_l + w_l - 1)!}{a_l! (w_l - 1)!}$$

最后考虑费米系统，对应于**费米-狄拉克分布**，简称为 F.D. 分布。与玻色系统相同，由于粒子全同不可分辨，将  $N$  个粒子分配到各个能级只有一种分法。由于每一量子态至多有一个费米子，问题转化为从  $w_l$  个量子态中挑出  $a_l$  个放上费米子，有  $C_{w_l}^{a_l}$  种组合。因此就有：

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{w_l!}{a_l! (w_l - a_l)!}$$

在非简并条件  $\frac{a_l}{w_l} \ll 1$  下，玻色分布和费米分布简化为：

$$\begin{aligned} \Omega_{B.E.} &= \prod_l \frac{(a_l + w_l - 1)!}{a_l! (w_l - 1)!} & \Omega_{F.D.} &= \prod_l \frac{w_l!}{a_l! (w_l - a_l)!} \\ &= \prod_l \frac{(a_l + w_l - 1)(a_l + w_l - 2) \cdots w_l}{a_l!} & &= \prod_l \frac{w_l(w_l - 1) \cdots (w_l - a_l + 1)}{a_l!} \\ &\approx \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} & &\approx \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \end{aligned}$$

$N!$  恰好是粒子的全排列数目。

## 6.1 近独立子系的最概然分布

接下来我们希望知道出现概率最大的分布，根据等概率原理，包含微观状态数最多的分布出现概率最大。如果概率最大的分布出现概率远远大于其他分布，我们可以认为概率最大的分布就是平衡态系统的分布。

利用斯特林公式  $\ln m! \approx m(\ln m - 1)$ ， $m \gg 1$  得到：

$$\ln \Omega_{M.B.} \approx \ln N! - \sum_l [a_l (\ln a_l - 1)] + \sum_l a_l \ln w_l$$

注意存在两个孤立系的约束：

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \epsilon_l = E$$

利用拉格朗日乘子法求极值，令  $L = \ln \Omega_{M.B.} - \alpha \sum_l a_l - \beta \sum_l a_l \epsilon_l$ ：

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum_l (-\delta a_l \ln a_l - \delta a_l + \delta a_l + \ln w_l \delta a_l - \alpha \delta a_l - \beta \epsilon_l \delta a_l) \\ &= \sum_l \left( \ln \frac{w_l}{a_l} - \alpha - \beta \epsilon_l \right) \delta a_l = 0 \end{aligned}$$

因此就有**玻尔兹曼分布**：

$$a_l = w_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$$

拉格朗日乘子由约束条件确定：

$$\sum_l w_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} = N, \quad \sum_l w_l \epsilon_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} = E$$

接着看看其二阶变分：

$$\begin{aligned}
 \delta^2 \ln \Omega_{M.B.} &= -\delta \sum_l \ln \frac{a_l}{w_l} \delta a_l \\
 &= -\sum_l \left[ \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} + \ln \frac{a_l}{w_l} \delta^2 a_l \right] \\
 &= -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} + \sum_l (\alpha + \beta \epsilon_l) \delta^2 a_l \\
 &= -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} + \delta^2 \sum_l (\alpha a_l + \beta \epsilon_l a_l) \\
 &= -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l}
 \end{aligned}$$

二阶变分总是负的，说明确实是极大值。为了估计微小的偏移导致的系统状态数变化，我们假设  $\frac{\delta a_l}{a_l} = \xi$ ，就有：

$$\ln \frac{\Omega + \Delta \Omega}{\Omega} \approx -\frac{1}{2} \sum_l \left( \frac{\delta a_l}{a_l} \right)^2 a_l = -\frac{1}{2} \xi^2 N$$

对  $N$  很大的系统，即使相对最概然分布只有很小的偏移，其对应系统微观状态数也变成了一个小量。

对于玻色系统和费米系统进行相同的操作可以得到：

$$\begin{aligned}
 \text{B.E.} \quad & \begin{cases} a_l = \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} + 1} \\ \sum_l \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} + 1} = N, \quad \sum_l \frac{w_l \epsilon_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} + 1} = E \end{cases} \\
 \text{F.D.} \quad & \begin{cases} a_l = \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1} \\ \sum_l \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1} = N, \quad \sum_l \frac{w_l \epsilon_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1} = E \end{cases}
 \end{aligned}$$

应当指出，上面的推导中我们假定所有的  $a_l$  都远远大于 1，这并不总是成立，但是导出的结果是正确的，下面通过系综理论较为严格地导出。

## 6.2 近独立子系的平均分布

利用巨正则系综可以严格地导出上面的三种分布。要计算巨配分函数，关键在于对所有状态求和。对于玻尔兹曼分布、玻色分布和费米分布这三种分布，我们知道如果有能级  $\epsilon_l$ ，相应的简并度为  $w_l$ ，一种粒子数分布  $a_l$  对应的微观状态数目是：

$$\begin{cases} \Omega_{M.B.} = \frac{1}{N!} \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l w_l^{a_l} = \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} = \prod_l \Omega_l \\ \Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(a_l + w_l - 1)!}{a_l! (w_l - 1)!} = \prod_l \Omega_l \\ \Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{w_l!}{a_l! (w_l - a_l)!} = \prod_l \Omega_l \end{cases}$$

因此巨配分函数就是：

$$\begin{cases} \Xi = \sum_{\{a_l\}} \Omega e^{-\alpha N_l - \beta E_l} = \sum_{\{a_l\}} \prod_l \Omega_l e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = \prod_l \Xi_l \\ \Xi_l = \sum_{a_l} \Omega_l e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} \end{cases}$$

其中  $\Xi_l$  是能级  $\epsilon_l$  的子配分函数。

对于玻尔兹曼系统，子配分函数是：

$$\Xi_l = \sum_{a_l} \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = \sum_{a_l=0}^{\infty} \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = \sum_{a_l=0}^{\infty} \frac{1}{a_l!} (w_l e^{-\alpha + \beta \epsilon_l})^{a_l} = e^{w_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}}$$

上式中的求和上限是无穷，这是因为巨正则系综不要求粒子数守恒。从这里也可以看出，如果我们限定粒子数守恒（正则系综），这时候求和会是一个部分和，反而会难算一些。巨配分函数就是：

$$\ln \Xi = \sum_l w_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \quad (6.1)$$

最终得到一个能级上的平均粒子数：

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l = w_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \quad (6.2)$$

这正是前面得到过的玻尔兹曼分布，但是这里没有近似。

对于玻色系统，子配分函数是：

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{\infty} \frac{(a_l + w_l - 1)!}{a_l! (w_l - 1)!} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l}$$

这里要用到广义二项式展开：

$$(1 - x)^{-m} = 1 + \frac{m}{1!} x + \frac{m(m+1)}{2!} x^2 + \cdots = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(m+i-1)!}{i! (m-1)!} x^i$$

即得到：

$$\Xi_l = (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})^{-w_l}$$

因此巨配分函数就是：

$$\ln \Xi = - \sum_l w_l \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) \quad (6.3)$$

各能级的平均粒子数分布就是：

$$\bar{a}_l = \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1} \quad (6.4)$$

对于费米系统，子配分函数是：

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{w_l} \frac{w_l!}{a_l!(w_l - a_l)!} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = [1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}]^{w_l}$$

因此：

$$\ln \Xi = \sum_l w_l \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) \quad (6.5)$$

$$\bar{a}_l = \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} + 1} \quad (6.6)$$

最终我们严格地导出了前面通过没那么严格的方法得到的三种分布。从计算中也可以看出，如果用正则系综的方法导出这三种分布，需要计算一些不容易计算的级数部分和，反而比假定粒子数可以变化的巨正则系综麻烦。





## Chapter 7

# 经典统计

对于那些粒子数不会变化的经典系统，我们将通过正则系综进行计算。但这并不代表它们不能使用巨正则系综进行计算，只需要通过粒子数固定的约束条件反解出  $\alpha$  即可。

我们将正则系综的热力学公式罗列如下：

$$\begin{cases} U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z \\ S = k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \end{cases}$$

对于我们考虑的经典系统，满足经典极限近似下，配分函数一般可以写为：

$$Z = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int e^{-\beta E_s} d\mathbf{p} d\mathbf{q}$$

这个式子中假设所有的粒子都是全同的。经典系统的能量可以写为：

$$\epsilon = \sum_i \frac{1}{2} a_i p_i^2 + \sum_i \frac{1}{2} b_i q_i^2 + \epsilon'(q_j)$$

系统的内能就是：

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{Z} \int \epsilon e^{-\beta \epsilon} \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{N!h^{Nr}} \\ &= \sum_i \frac{1}{Z} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\beta \epsilon} \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{N!h^{Nr}} + \sum_i \frac{1}{Z} \int \frac{1}{2} b_i q_i^2 e^{-\beta \epsilon} \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{N!h^{Nr}} \\ &\quad + \frac{1}{Z} \int \epsilon' e^{-\beta \epsilon} \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{N!h^{Nr}} \end{aligned}$$

对于动能，如果系数  $a_i$  都只是位置的函数，动能的平均值就是：

$$\begin{aligned}
\overline{\frac{1}{2}a_i p_i^2} &= \frac{1}{Z} \int \frac{1}{2}a_i p_i^2 e^{-\beta\epsilon} \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{N!h^{Nr}} \\
&= \frac{1}{ZN!h^{Nr}} \int \frac{1}{2}a_i p_i^2 e^{-\frac{\beta}{2}a_i p_i^2} dp_i \int \dots \\
&= \frac{1}{ZN!h^{Nr}} \left( -\frac{1}{2\beta} p_i e^{-\frac{\beta}{2}a_i p_i^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2\beta} \int e^{-\frac{\beta}{2}a_i p_i^2} dp_i \right) \int \dots \\
&= \frac{1}{2\beta} \frac{1}{Z} \int e^{-\beta\epsilon} \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{N!h^{Nr}} \\
&= \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}k_B T
\end{aligned}$$

对于势能, 如果系数  $a_i, b_i$  为常数,  $\epsilon'(q_i) = \epsilon(q_1, q_2, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots)$ , 那么类似地可以证明:

$$\overline{\frac{1}{2}b_i q_i^2} = \frac{1}{2}k_B T$$

这就是著名的能均分定理: 一个温度为  $T$  的平衡态经典系统, 粒子能量中的每一个平方项对能量的贡献为  $\frac{1}{2}k_B T$ 。

## 7.1 经典理想气体

我们假设气体分子的能量可以写为平动动能、转动动能和振动能量之和的形式:

$$\epsilon = \epsilon^t + \epsilon^r + \epsilon^v$$

相应的简并度为  $w^t, w^r, w^v$ 。通常而言, 三种运动是相互不耦合的, 因此粒子总的简并度是三个简并度之积。配分函数就是:

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_l w_l^t w_l^r w_l^v e^{-\beta(\epsilon^t + \epsilon^r + \epsilon^v)} \\
&= Z^t \cdot Z^r \cdot Z^v
\end{aligned}$$

这表明分子的总配分函数就是平动、转动与振动的配分函数之积。平动配分函数的计算是简单的:

$$Z^t = \int e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{N!h^{3N}} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

据此可以知道平动对能量的贡献是:

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

这与能均分定理的结果是一样的。而系统的压强可以根据平动配分函数算出, 因为系统的转动、振动配分函数不可能含有  $V$  这个外参量。

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z^t = \frac{Nk_B T}{V}$$

这正是理想气体状态方程。平动对熵的贡献（同时也是单元子分子的熵）是：

$$\begin{aligned} S &= k_B \left( \ln Z^t - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^t \right) \\ &= k_B \left[ N \ln V - \ln N! + \frac{3N}{2} \ln T + \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} + \frac{3}{2} N \right] \\ &\approx \frac{3}{2} N k_B \ln T + N k_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N k_B \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right] \end{aligned}$$

分子平动速度的分布满足著名的**麦克斯韦速度分布率**，积分对除一个分子的平动动量之外的全部坐标进行：

$$\begin{aligned} dn(\mathbf{p}) &= \frac{N}{Z} \int e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{N! h^{3N}} \\ &= N \left( \frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \end{aligned}$$

这就是分布在  $p_x \rightarrow p_x + dp_x, p_y \rightarrow p_y + dp_y, p_z \rightarrow p_z + dp_z$  之间的粒子数。改用速度为变量，并定义分布函数  $f(\mathbf{v}) = \frac{dn}{N dv_x dv_y dv_z}$ ，得到：

$$f(\mathbf{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

对于转动和振动则相当复杂，我们以双原子分子为例。在经典的观点下，双原子分子的转动能量和振动能量为：

$$\epsilon^r = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right), \quad \epsilon^v = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2$$

其中  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  是折合质量。因此配分函数是：

$$\begin{aligned} Z^r &= \frac{1}{N! h^{2N}} \int e^{-\frac{\beta}{2I} \Sigma \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)} d\mathbf{p} d\mathbf{q} \\ &= \frac{1}{N! h^{2N}} \left( 2\pi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{\beta}{2I \sin^2 \theta} p_\phi^2} dp_\phi \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{\beta}{2I} p_\theta^2} dp_\theta \right)^N \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{2I}{\beta \hbar^2} \right)^N \\ Z^v &= \frac{1}{N! h^N} \left( \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{\beta}{2\mu} p_r^2} dp_r \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{\beta \mu \omega^2}{2} r^2} dr \right)^N = \frac{1}{N!} \left( \frac{1}{\beta \omega \hbar} \right)^N \end{aligned}$$

毫无疑问，由经典的视角得到的配分函数导致的热容与能均分定理是完全相同的。在温度比较高的情况下，量子化的能级间隔很小，可以视为准连续的，满足经典极限近似，因此经典视角下得到的结果适用。但是温度较低时，就不能用经典视角看待问题了。

接下来我们试着用量子的方法计算振动与转动配分函数，并证明它们在高温下得到的结果与经典方法相同。分子的振动能级和转动能级是：

$$\epsilon_n^r = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad \epsilon_l^v = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

由于能级间距很大，不能近似为积分计算，因此转动配分函数与振动配分函数是无穷级数之和：

$$Z^r = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

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

转动配分函数中  $2l+1$  因子就是同一  $l$  能级的简并度。振动配分函数我们很轻易就写出来了，但是转动配分函数并不容易求出，因此我们先搁置它，等下直接计算它的高温极限。

振动配分函数显示出与经典情况的很大不同。内能和热容是：

$$U^v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z^v = \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \Rightarrow C_V^v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{N \hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} \frac{1}{\left( e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

令  $\theta_r = \frac{\hbar \omega}{k_B}$ ，不妨称它为**振动的特征温度**，我们说的高温极限就是指  $\theta_r \ll T$ 。这样热容就可以表示为：

$$C_V^v = N k_B \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{1}{(e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^2}$$

在高温极限下，显然就有：

$$\lim_{\frac{\theta_v}{T} \rightarrow 0} C_V^v = N k_B$$

振动有两个自由度，这正是能均分定理的结果。然而在低温极限下：

$$\lim_{\frac{\theta_v}{T} \rightarrow \infty} C_V^v = N k_B \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{2\theta_v}{T}}$$

这就与经典图像完全不同了。在低温下，这一结果与实验比较接近，但不完全吻合。

对于转动，令转动特征温度为  $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2k_B I}$ ，当满足高温极限即  $\theta_r \ll T$  时，转动能级是准连续的，可以将求和变为积分：

$$\lim_{\frac{\hbar^2 \beta}{2I} \rightarrow 0} z^r \stackrel{x_l = \frac{\hbar^2 \beta}{2I} l(l+1)}{=} \frac{2I}{\hbar^2 \beta} \sum_{l=0}^{\infty} (x_{l+1} - x_l) e^{-x_l} = \frac{2I}{\hbar^2 \beta} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{2I}{\hbar^2 \beta}$$

这与经典的结果相同，热容自然不必说。

在温度比较低的情况下，不仅上述结果不对，就是我们之前写出的量子化的配分函数也不一定对。对于同核双原子分子而言，其角动量量子数还会与两个**原子核的自旋状态**相关。对于  $H_2$ ，如果两个氢核自旋平行，那么  $l$  只能取奇数（正氢）；如果两个氢核自旋反平行，那么  $l$  只能取偶数（仲氢）。那么  $H_2$  的配分函数就要考虑两个状态。当然，在高温极限下，考不考虑这个量子效应结果都相同。

## 7.2 实际气体的物态方程

对于实际气体，它的能量是：

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij})$$

其中势能项约定先对每个  $j$  前面的  $i$  加起来，再将所有的  $j$  加起来，避免重复计算。它的配分函数是：

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} e^{-\beta \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij})} d\mathbf{p} d\mathbf{q} = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int e^{-\beta \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij})} d\mathbf{q}$$

要计算这个积分是十分困难的，我们需要对其进行大量的近似。首先，如果气体之间的相互作用是十分微弱的（分子力的力程通常都很短，因此这对大量的气体都成立）， $e^{-\phi(r_{ij})}$  就会趋近于 1。这时候，我们令  $f_{ij} = e^{-\beta\phi(r_{ij})} - 1$ ，就可以将积分化为：

$$\int e^{-\beta \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij})} d\mathbf{q} = \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{q} = \int \left( 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{i'<j'} f_{ij} f_{i'j'} + \cdots \right) d\mathbf{q}$$

如果我们考虑比较低的精度，可以只保留到一阶小量：

$$\int e^{-\beta \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij})} d\mathbf{q} \approx \int \left( 1 + \sum_{i<j} f_{ij} \right) d\mathbf{q} = V^N + \sum_{i<j} \int f_{ij} d\mathbf{q}$$

如果我们忽略气体的边界（由于气体分子数量相当庞大，忽略边界上与外界相互作用的分子是合理的），每一项积分  $\int f_{ij} d\mathbf{q}$  都是相同的，因此：

$$\begin{aligned} \sum_{i<j} \int f_{ij} d\mathbf{q} &= \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int f_{ij}(r_{ij}) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &= \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int f_{ij}(r_{ij}) d\mathbf{r}_{ij} d\mathbf{x}_i \\ &\approx \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int f_{ij}(r_{ij}) d\mathbf{r}_{ij} \end{aligned}$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left( V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int f_{ij}(r_{ij}) d\mathbf{r}_{ij} \right)$$

$$\begin{aligned} \ln Z &= \ln \left[ \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] + N \ln V + \ln \left( 1 + \frac{N^2}{2} \frac{\int f_{ij} d\mathbf{r}_{ij}}{V} \right) \\ &\approx \ln \left[ \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] + N \ln V + \frac{N^2}{2} \frac{\int f_{ij} d\mathbf{r}_{ij}}{V} \end{aligned}$$

要将它进一步算出来，就需要假设气体间相互作用的具体形式。我们考虑一个近似的势能表达式：

$$\phi = \phi_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

为了计算的方便, 进一步将它简化为:

$$\phi = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r > r_0 \end{cases}$$

这样就可以计算出:

$$\begin{aligned} f &= e^{-\beta\phi(r)} - 1 \approx \begin{cases} -1 & r < r_0 \\ \beta\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r > r_0 \end{cases} \\ \int f_{ij}(r_{ij}) d\mathbf{r}_{ij} &\approx -\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \beta\phi_0 \int \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 dr \\ &= -\frac{4}{3}\pi r_0^3 + 4\pi r_0^3 \beta\phi_0 \int_1^\infty \frac{dx}{x^4} \\ &= -\frac{4}{3}\pi r_0^3 (1 - \beta\phi_0) \end{aligned}$$

因此  $\ln Z$  就是:

$$\ln Z = \ln \left[ \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] + N \ln V - \frac{N^2}{2V} \frac{4}{3} \pi r_0^3 (1 - \beta\phi_0)$$

于是气体的物态方程为:

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = RT \left[ \frac{1}{V_m} + \frac{\frac{2}{3}\pi r_0^3 N_A \left(1 - \frac{\phi_0}{k_B T}\right)}{V_m^2} \right] \\ \Rightarrow p + \frac{\frac{2}{3}\pi r_0^3 N_A^2 \phi_0}{V_m^2} &= \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{\frac{2}{3}\pi r_0^3 N_A}{V_m} \right) \approx \frac{RT}{V_m \left( 1 - \frac{\frac{2}{3}\pi r_0^3 N_A}{V_m} \right)} \\ \Rightarrow \left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) &= RT \end{aligned}$$

这正是范德瓦尔斯方程。

#### Remark

从上面的处理过程可以发现, 配分函数中被积函数多一个  $f_{ij}$ , 独立的位置矢量就减少 2, 积分出来的体积幂次也减少 2。同时忽略边界效应导致减少的两个位置矢量中又可以换成一个相对位矢和一个独立的位置矢量, 从而积分出来的体积幂次加 1。最终被积函数多一个  $f_{ij}$ , 前面的体积幂次就减少 1, 那么考虑全部的展开项后气体的物态方程有形式:

$$p = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{C_i(T)}{(V_m)^i}$$

这被称为**昂内斯方程**。

系统的内能就是:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{N^2}{V} \frac{2}{3} \pi r_0^3 \phi_0 = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{an^2}{V}$$

熵就是：

$$\begin{aligned} S &= k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\ &= \frac{3}{2} N k_B \ln T + N k_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N k_B \left[ \frac{5}{3} + \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right] - \frac{b}{N_A} \frac{N^2}{V} k_B \end{aligned}$$

熵的计算结果与热力学中直接利用范德瓦耳斯方程计算得到的结果有些不同。

另一种推出范德瓦耳斯方程的方法是平均场的方法。我们认为每个粒子都处于一个平均场势中，假设其形式为：

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ \phi_0 & r > r_0 \end{cases}$$

这时候，配分函数的计算就变得非常简单：

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left( \int_0^\infty e^{-\beta \phi(r)} 4\pi r^2 dr \right)^N \approx \frac{1}{N!} \left[ \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \phi_0} \left( V - \frac{4}{3} \pi r_0^3 \right) \right]^N$$

那么压强的表达式就可以得到了，这里要注意  $\phi_0$  是  $V$  的函数，求导的时候不要忘了。

$$p = -N \frac{\partial \phi_0}{\partial V} + \frac{N k_B T}{V - \frac{4}{3} \pi r_0^3}$$

物理直觉告诉我们， $\phi_0 \propto \frac{1}{V}$ 。同时我们意识到， $r_0$  应当也是  $N$  的函数， $\frac{4}{3} \pi r_0^3 \propto N$ 。最终就得到了范德瓦耳斯方程。

虽然势能函数的设置感觉有些扯淡，但是这确实导出了范德瓦耳斯方程。

## 7.3 固体热容

固体具有特定的形状，固体分子总是在平衡位置附近做微小的振动。如果我们只考虑低阶项，可以将系统的能量写为：

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} \Big|_0 \xi_i + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \Big|_0 \xi_i \xi_j \\ &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \Big|_0 \xi_i \xi_j \end{aligned}$$

根据线性代数的理论，我们总可以找到一个坐标变换将上面的二次型对角化，使之成为：

$$H = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{p_i^2}{2m} + \omega_i^2 q_i^2 \right)$$

对于这样  $3N$  个谐振子，它们的能量应当是量子化的：

$$H = \phi_0 + \sum_{i=0}^{3N} \hbar \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right)$$



每一个谐振子可以处于不同的激发态，它们有各自的  $n_i$  值（并且假设是相互独立的），因此计算配分函数时需要对所有可能的  $\{n_i\}$  求和：

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta\phi_0 - \beta \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\
 &= e^{-\beta\phi_0} \sum_{\{n_i\}} \prod_{i=1}^{3N} e^{-\beta\hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\
 &= e^{-\beta\phi_0} \prod_{i=1}^{3N} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\
 &= e^{-\beta\phi_0} \prod_{i=1}^{3N} \left( \frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega_i}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}} \right) \\
 \ln Z &= -\beta\phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \ln \left( \frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega_i}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}} \right) \\
 \Rightarrow U &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} \right) = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}
 \end{aligned}$$

其中  $U_0 = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2}$ 。爱因斯坦假设所有谐振子的频率相同，于是：

$$U = U_0 + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \Rightarrow C = \frac{dU}{dT} = \frac{3Ne^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2} \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{3N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2}$$

实验表明这个结果是相当近似的。更加好的近似可以采用德拜的假设。德拜认为，既然这些谐振子的振动合成为固体内部的弹性波，那么不妨忽略这些原子的细微结构，而直接考虑不同弹性波的叠加。弹性波有横波和纵波两种成分，横波波速用  $c_t$  表示，有两个偏振方向；纵波用  $c_l$  表示，有一个偏振方向。处于  $\omega \rightarrow \omega + d\omega$  之间的状态数目是：

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

这个表达式可以用波矢与频率的关系  $\omega = ck$ ，动量与波矢的关系  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ ，以及之前通过准经典极限计算状态数目的方法得出：

$$D(k) = g \frac{1}{h^3} \int \hbar^3 d\mathbf{k} d\mathbf{x} = g \frac{4\pi V \hbar^3}{h^3} k^2 dk = g \frac{V}{2\pi} k^2 dk$$

固体分子的数目是有限的，因此状态数应当是有限的，这代表弹性波的频率有一个上界，记为  $\omega_D$ ，称为德拜频率：

$$\int_0^{\omega_D} \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega = 3N \Rightarrow \begin{cases} \omega_D = \left( \frac{9N}{B} \right)^{\frac{1}{3}} \\ B = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 U &= U_0 + \int_0^{\omega_D} D(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \\
 &= U_0 + B \frac{k_B^4 T^4}{h^3} \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx
 \end{aligned}$$

不妨记德拜温度  $T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ 。高温极限下，即  $\frac{T_D}{T} \rightarrow 0$  下：

$$U \approx U_0 + B \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3} \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^2 dx = U_0 + B \frac{k_B^4 T_D^3 T}{3\hbar^3} = U_0 + 3Nk_B T \Rightarrow C = 3Nk_B$$

这正是经典的能均分定理得到的结果。如果考虑低温极限，即  $\frac{T_D}{T} \rightarrow \infty$ ：

$$U = U_0 + IB \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3}, I = \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \Rightarrow C = 4IB \frac{k_B^3 T^3}{\hbar^3} k_B \propto T^3$$

这正是著名的德拜  $T^3$  律，它在温度不是那么低的情况下与实验是相当吻合的。温度过低的时候，固体中电子对热容的贡献就不可忽略了。由于德拜模型忽略了原子的离散结构，因此事实上只在弹性波波长远大于原子间隙时近似成立。

## 7.4 Ising 模型

Ising 模型是研究物质相变中的一个重要模型，它主要是对铁磁系统提出的，但可以推广到范围更大的系统。对于单轴铁磁体，自旋只有两个方向。相邻的原子交换电子会引起系统的能量变化，这对应的相互作用能量可以写为：

$$-J \sum_{\text{near}} \sigma_i \sigma_j$$

其中  $\sigma$  是电子自旋的方向，它只有  $\pm 1$  两种选择。 $J$  是系数，它可以取正也可以取负，这要根据系统的性质而定。这样，存在外场时，系统的能量就可以写作：

$$H = -J \sum_{\text{near}} \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum_i \sigma_i$$

然而，Ising 模型虽然简单，但严格求解极为困难，特别是对于三维 Ising 模型。我们这里介绍一个最简单的求解方法——平均场方法。不妨重新定义系数  $J$  为  $J_{ij}$ ，让它在  $i, j$  近邻时为  $J$ ，不近邻时为 0。这样，能量可以写为：

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum_i \sigma_i$$

多出来一个  $\frac{1}{2}$  是因为我们让  $i, j$  独立求和。对于一个自旋  $i$ ，它感受到的磁场应当是：

$$B_i = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial H}{\partial \sigma_i} = B + \frac{1}{\mu} \sum_j J_{ij} \sigma_j$$

由于第  $i$  个自旋附近的自旋方向是不定的，因此它感受到的磁场  $B_i$  也是不定的，但是它的平均值是（假设  $J_{ij}$  都一样）：

$$\bar{B} = B + \frac{Jz\bar{\sigma}}{\mu}$$

其中  $z$  是原子的近邻数（自旋只有两个方向，不代表所有原子排成一条线）。那么，如果我们忽略掉每个自旋处磁场的涨落，系统的能量就可以写为：

$$H = -\mu \bar{B} \sum_i \sigma_i$$

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_i e^{-\beta \mu \bar{B} \sigma_i} = \prod_i \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{-\beta \mu \bar{B} \sigma_i} = \prod_i (e^{\beta \mu \bar{B}} + e^{-\beta \mu \bar{B}})$$

$$\ln Z = \sum_i \ln (e^{\beta \mu \bar{B}} + e^{-\beta \mu \bar{B}}) = N \ln (e^{\beta \mu \bar{B}} + e^{-\beta \mu \bar{B}})$$

磁矩  $m$  就是：

$$m = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z = N \mu \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}$$

同时又有：

$$m = N \mu \bar{\sigma} \Rightarrow \bar{\sigma} = \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}$$

在没有外场的时候，方程化为：

$$\bar{\sigma} = \tanh \left( \frac{Jz}{k_B T} \bar{\sigma} \right)$$

当  $\frac{k_B T}{Jz} > 1$  时，只有  $\bar{\sigma} = 0$  一个解；当  $\frac{k_B T}{Jz} < 1$  时，有三个解。这说明出现**自发磁化**的转换温度为：

$$T_c = \frac{Jz}{k_B}$$

可以看到，对于一维情况，平均场近似给出  $T_c = \frac{2J}{k_B}$ 。然而严格解给出  $T_c = 0$ ，这代表一维情况**不会出现自发磁化**。对于二维和三维的情况，平均场近似给出的临界温度也比严格解要高。这是因为涨落倾向于破坏有序性（自发磁化就是有序性高的情况），因此不考虑涨落的平均场近似自然会给出更高的临界温度。

## 7.5 二能级系统

对于任何一个量子系统，只要我们所关心的能量尺度仅仅涉及两个能级之差（其他的能级不存在或者与这两个能级相距很远），都可以用二能级系统来近似地描述。

对于二能级系统，其能量零点对系统的热容和熵没有影响，只是会让内能有一个零点，因此我们不妨就假设两个能级的能量分别为  $\Delta$  和  $-\Delta$ 。如果系统是**定域**的：

$$Z = \sum_{\{N_+, N_-\}} C_N^{N_+} e^{-\beta(N_+ \Delta - N_- \Delta)} = \sum_{n=0}^N C_N^n e^{-\beta \Delta (2n - N)} = e^{\beta N \Delta} (1 + e^{-2\beta \Delta})^N$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \ln Z = \beta N \Delta + N \ln (1 + e^{-2\beta \Delta}) = N \ln (e^{\beta \Delta} + e^{-\beta \Delta}) \\ U = -N \Delta + \frac{2N \Delta e^{-2\beta \Delta}}{1 + e^{-2\beta \Delta}} = -N \Delta \tanh \beta \Delta \\ S = N k_B (\ln 2 + \ln \cosh \beta \Delta - \beta \Delta \tanh \beta \Delta) \end{cases}$$

典型的情况就是自旋磁矩与外磁场的作用，自旋磁矩可以是电子自旋，也可以是核自旋，这时候  $\Delta = \mu B$ ，就有：

$$\begin{cases} Y = -MV = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z = -N\mu \tanh \beta\mu B \Rightarrow M = n\mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \\ U = -N\mu B \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \\ S = Nk_B \left( \ln 2 + \ln \cosh \frac{\mu B}{k_B T} - \frac{\mu B}{k_B T} \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \right) \end{cases}$$

在弱场或高温极限  $\frac{\mu B}{k_B T} \ll 1$  下:

$$\begin{cases} M = n\mu \tanh \beta\mu B \approx n\mu \cdot \beta\mu B = \frac{n\mu^2 B}{k_B T} \Rightarrow \chi = \frac{n\mu^2 \mu_0}{k_B} \\ U \approx -N \frac{\mu^2 B^2}{k_B T} = -M \cdot B \\ S \approx Nk_B \left( \ln 2 - \frac{\mu^2 B^2}{2k_B^2 T^2} \right) \approx k_B \ln 2^N \end{cases}$$

第一式得到了我们熟知的居里定律。在弱场或高温下, 磁矩的方向近似于随机, 得到这个熵也是意料之中的。在强场或低温极限  $\frac{\mu B}{k_B T} \gg 1$  下:

$$\begin{cases} M = n\mu \tanh \beta\mu B \approx n\mu \\ U \approx -N\mu B \\ S \approx 0 \end{cases}$$

即磁化强度为常数, 且所有磁矩朝同一方向。那么熵为 0 也是意料之中的。

一个有意思的现象是**负温度**的出现。根据热力学的基本微分方程我们知道  $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_y = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_\Delta$ , 我们将熵写成内能的函数。根据粒子数总数不变和能量守恒:

$$N_+ + N_- = N, \quad N_+ \Delta - N_- \Delta = E \Rightarrow N_+ = \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\Delta} \right), \quad N_- = \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\Delta} \right)$$

考虑到粒子的全同性, 总的状态数是  $C_N^{N_+}$ , 因此系统的熵就是:

$$\left. \begin{aligned} S &= k_B \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} \\ &\approx Nk_B \ln N - \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\Delta} \right) k_B \ln \left( N + \frac{E}{\Delta} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\Delta} \right) k_B \ln \left( N - \frac{E}{\Delta} \right) + Nk_B \ln 2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\Delta} \ln \frac{N\Delta - E}{N\Delta + E}$$

如果处于高能级的粒子比处于低能级的粒子多, 那么系统能量大于零, 从而**温度为负数**。负温度时能量反而比正温度要高。

负温度代表, 当系统内能增加时, 系统的熵反而减少。核自旋系统是典型的能够实现负温度的系统。实验中实现负温度通常需要满足以下条件:

1. 粒子的能级必须有上限。
2. 负温系统与外界系统隔绝, 或系统的弛豫时间远小于系统与任何正温系统达到平衡的弛豫时间。

## 7.6 吸附现象

吸附现象由于吸附介质的不同呈现出很多不同的现象，在这一节我们将讨论两种吸附介质，作为巨正则系综的应用举例。

假设存在一块吸附介质，它有  $N$  个吸附点位，气体分子可以被吸附固定到这些点位（一种典型的介质就是碳）。在吸附点位上，粒子的能量是  $-\epsilon$ 。将这些被吸附的粒子视为子系统，未被吸附的气体视为热源，那么巨配分函数就是：

$$\Xi = \sum_s C_N^n e^{-\alpha n + \beta n \epsilon} = (1 + e^{-\alpha + \beta \epsilon})^N$$

因此粒子数就是：

$$\bar{n} = \frac{N}{e^{-\frac{\mu + \epsilon}{k_B T}} + 1}$$

考虑到平衡时吸附子系统的化学势、温度与热源相同，并且热源的压强为：

$$p = k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

最终得到吸附子系统的粒子数为：

$$\frac{\bar{n}}{N} = \frac{1}{\frac{k_B T}{p} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1}$$

在高温极限下，没有粒子被吸附；在低温极限下，所有吸附点位均被吸附。这是符合物理直觉的。这种假设的介质导致吸附位置是可以分辨的。

假设另一种介质是一个面积为  $A$  的二维吸附层，吸附粒子在上面可以自由移动，但是能量会降低  $\epsilon_0$ ，即粒子能量变为  $\frac{p^2}{2m} - \epsilon_0$ 。此时巨配分函数是：

$$\ln \Xi = \int e^{-\alpha - \beta \epsilon} \frac{dp dq}{h^2} = e^{-\alpha + \beta \epsilon_0} A \frac{2\pi m}{\beta h^2}$$

气体（热源）的压强是：

$$p = e^{-\alpha} k_B T \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

同样利用平衡时吸附子系统与气体的温度和化学势相同得到：

$$\frac{\bar{n}}{A} = \frac{p}{k_B T} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{\epsilon_0}{k_B T}}$$

此时得到的是吸附粒子的面密度。在高温下没有粒子被吸附；在低温下面密度发散，这是因为我们假设气体分子数是无穷且吸附面的容量也是无穷。

## Chapter 8

# 量子统计初步

在上一章中我们讨论了一些经典系统的例子，在这一节中我们将讨论玻色气体和费米气体，初步了解量子效应对系统宏观性质的影响。与经典系统不同，量子系统由于微观粒子的全同性要求体系波函数具有交换对称或交换反对称的性质，这给体系间带来了等效的吸引或排斥作用。不过要注意，这种所谓的“吸引”与“排斥”只是一种不准确的描述，它们完全是由量子效应带来的，而不是什么附加的势能。

对于量子系统，其粒子数通常会发生变化，例如光子气体会被容器器壁吸收、电子气体会与离子结合或分离。因此，在量子统计中我们使用巨正则系综。事实上，需要计算级数和的时候，巨正则系综也会好算一些。

在计算近独立子系的平均分布时，我们已经得到了玻色系统和费米系统的巨配分函数，它们是：

$$\begin{cases} \ln \Xi_{\text{B.E.}} = - \sum_l w_l \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) \\ \ln \Xi_{\text{F.D.}} = \sum_l w_l \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) \end{cases}$$

巨正则系综的热力学公式如下：

$$\begin{cases} \bar{N} = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\ U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\ Y = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi \\ S = \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \end{cases}$$

### 8.1 弱简并理想玻色气体

我们首先讨论非相对论理想玻色气体。不考虑粒子的自旋，而只考虑粒子的平动。温度不太低时总可以认为粒子的能级是准连续的，因而有：

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= - \sum_l w_l \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) \\
&\approx - \int_{-\infty}^{+\infty} \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{h^3} \\
&= - \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \left( 1 - e^{-\alpha - \frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}} \right) d\mathbf{p} \\
&= - \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{+\infty} p^2 \ln \left( 1 - e^{-\alpha - \frac{\beta p^2}{2m}} \right) dp \\
&\stackrel{x=\beta \epsilon}{=} - \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \ln (1 - e^{-\alpha - x}) x^{\frac{1}{2}} dx
\end{aligned}$$

应当注意，这样的积分表示实际上忽略了基态的粒子对巨配分函数的贡献，因为  $\epsilon = 0$  这个点对积分是没有贡献的。当温度较高时，处于基态的粒子很少，这样做没有问题；但当温度低于某一个临界时，聚集在基态粒子不可忽略，这种做法就不行了。我们在后面讨论这个问题，现在**先假设温度比较高**。

由于粒子数是收敛的，因此不存在一个能级让  $e^{\alpha + \beta \epsilon} = 1$ ，否则在这个能级粒子数将发散。同时我们假设能级是准连续的，因此必须有  $e^\alpha > 1$ ，否则必有一个能级导致粒子数发散。总之在准经典极限的近似下一定有  $e^{-\alpha - x} < 1$ ，因此可以将上面的积分展开为级数：

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j(\alpha+x)}}{j} dx \\
&= \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j} \int_0^\infty e^{-jx} x^{\frac{1}{2}} dx \\
&= V \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} = \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}}
\end{aligned}$$

其中  $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$  被称为粒子的**热波长**，它几乎就是粒子的德布罗意波长（只差了一个系数）。通过之前的讨论有：

$$\begin{cases}
\bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{3}{2}}} \\
U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} \\
p = k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} \\
S = k_B (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) = k_B \left( \frac{5}{2} \ln \Xi + \alpha \bar{N} \right)
\end{cases}$$

显然，从  $\bar{N}$  与  $\alpha$  的关系可以反解出  $\alpha(\bar{N})$ ，从而将内能和压强表示为  $T, V, \bar{N}$  的函数。我们令  $y = \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3 = n \lambda_T^3$ ，设：

$$e^{-\alpha} = \sum_{i=1}^\infty c_i y^i$$

将这个式子代回到原来的方程：

$$y = \sum_{i=1}^{\infty} c_i y^i + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \sum_{i=1}^{\infty} c_i y^i \right)^2 + \frac{1}{3\sqrt{3}} \left( \sum_{i=1}^{\infty} c_i y^i \right)^3 + \dots$$

可以简单的看出  $e^{-\alpha}$  不会含有  $y$  的非正整数次幂项。两边同幂次系数相等就得到系数的递推关系：

$$\begin{cases} c_1 = 1 \\ c_2 + \frac{c_1^2}{2\sqrt{2}} = 0 \Rightarrow c_2 = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \\ c_3 + \frac{c_1 c_2}{\sqrt{2}} + \frac{c_1^3}{3\sqrt{3}} = 0 \Rightarrow c_3 = \frac{1}{4} - \frac{1}{3\sqrt{3}} \\ \dots \end{cases}$$

即得到：

$$e^{-\alpha} = y - \frac{1}{2\sqrt{2}} y^2 + \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{3\sqrt{3}} \right) y^3 + \dots$$

在  $y$  比较大时，或许这个级数并不收敛。对于我们讨论的问题，假定  $y \ll 1$ ，即  $n\lambda_T^3 \ll 1$ ，上面的级数应该是收敛的。这个条件被称为**弱简并条件**，它的物理意义是清晰的：在粒子不可分辨（德布罗意波长）的区域内，粒子数远远小于 1。

#### Remark

有一件有意思的事情，由于我们假定能级是准连续的，一定有  $\alpha > 0$ ，这导致  $y = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-i\alpha}}{i^{\frac{3}{2}}}$  为  $y$  设置了上限：

$$y < \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^{\frac{3}{2}}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

$\zeta(s)$  是黎曼  $\zeta$  函数。我们的理论自己给出了一个**适用范围的限制**！它似乎告诉我们，当某一温度下，如果粒子数  $n > \frac{\zeta(\frac{3}{2})}{\lambda_T^3}$ ，我们的假设——能级准连续——就一定不适用了。

有了这个级数展开式就容易计算热力学量了，我们只保留到低阶的几项：

$$\begin{cases} U = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T \left[ 1 - \frac{1}{4\sqrt{2}} y + \left( \frac{1}{8} - \frac{2}{9\sqrt{3}} \right) y^2 + \dots \right] \\ p = \bar{N} k_B T \left[ 1 - \frac{1}{4\sqrt{2}} y + \left( \frac{1}{8} - \frac{2}{9\sqrt{3}} \right) y^2 + \dots \right] \\ S = \bar{N} k_B \left[ -\ln y + \frac{5}{2} - \frac{1}{8\sqrt{2}} y + \left( \frac{1}{8} - \frac{\sqrt{2}}{9} \right) y^2 + \dots \right] \end{cases}$$

可以看到，虽然我们完全没有考虑玻色气体之间的相互作用，但是气体的压强相较经典气体减小了，这完全是量子效应。它表明，即使是没有相互作用的量子气体，也会因为量子统计关联效应出现类似于相互作用导致的压强变化。在弱简并条件下， $\alpha \rightarrow \infty$ ，熵是发散的。

接下来我们考虑**处于基态粒子数不可忽略的情况**。前面我们提到，温度较高时聚集在基态的粒子数可以忽略，而温度较低时聚集在基态的粒子数不可忽略，因此关键在于找到临界温度。我们知道  $\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$ ，从而处于基态的粒子数为：



$$a_0 = \frac{w_l}{e^{-\frac{\mu}{k_B T}} - 1}$$

我们要求处于各能级的粒子数是正的且有限, 这代表  $\mu < 0$ 。  $\sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-i\alpha}}{i^{\frac{3}{2}}} = n\lambda_T^3$  告诉我们, 随着温度降低,  $\alpha \rightarrow 0^+$ , 而  $\mu \rightarrow 0^-$ 。并且  $a_0 \rightarrow +\infty (\mu \rightarrow 0^-)$ , 因此  $\mu = 0$  可以作为临界点。

#### Remark

这里或许会引起疑惑。我们为什么可以取  $\mu = 0$ ? 这时候基态粒子数不是发散了吗? 应当注意, 在低于临界温度时, 聚集在基态的粒子和没有聚集在基态的粒子已经是两个系统, 不能用理想气体的模型同时描述。我们提出的  $\mu = 0$  是对没有聚集在基态的粒子而言的, 由于它们的能量不会为 0, 因此不会出现粒子数发散的情况。当然, 这可能有些牵强, 或许更深入的学习可以给出更好的解释。

临界温度以下, 不处于基态的那部分粒子的化学势还是 0 吗? 首先, 它们的化学势不可能大于 0, 否则某一能量的粒子数发散。如果它们小于 0, 这代表这部分没有聚集在基态的粒子的化学势先到 0, 之后又回到小于 0! 一团压强和温度都在单调下降的气体, 它的化学势居然不是单调变化的, 这简直不可想象。因此它们的化学势仍然等于 0。

当温度低于临界温度时将有宏观数量的粒子聚集在基态上, 并表现出不同的宏观性质, 这被称为**玻色-爱因斯坦凝聚**。根据前面的分析, 我们得到临界温度满足的方程:

$$\frac{\bar{N}}{V} = \frac{2\pi}{h^3} (2mk_B T_c)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1}$$

利用  $\int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1} \approx 2.612 \times \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ , 得到:

$$T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{\frac{2}{3}}} \frac{h^2}{mk_B} n^{\frac{2}{3}}$$

当  $T < T_c$  时, 需要额外添加处于基态的粒子:

$$n_0 + \frac{2\pi}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1} = n \Rightarrow n_0 = n \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

处于基态的粒子对内能没有贡献 (确切的说, 只能给内能贡献一个常数, 这与直接设它为 0 没有区别), 因此内能就是:

$$U = \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} k_B T \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^x - 1} = 0.770 \bar{N} k_B T \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{5}{2}}$$

#### Remark

二维玻色理想气体不能发生玻色-爱因斯坦凝聚, 这是因为积分:

$$\frac{N}{V} = \frac{2\pi m}{h^2} \int_0^{\infty} \frac{d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} - 1}$$

在  $\mu = 0^-$  时发散, 因此二维玻色理想气体无法达到临界条件。

上面我们讨论了非相对论性的玻色气体, 而对于极端相对论性玻色气体, 情况又有什么不同呢? 按照系综理论的基本步骤, 先计算巨配分函数, 我们同样假设能级是准连续的:

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= - \int \ln(1 - e^{-\alpha - \beta pc}) \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{h^3} \\
&= - \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - \beta pc}) p^2 dp \\
&\stackrel{x=\beta pc}{=} - \frac{4\pi V}{h^3 c^3 \beta^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - x}) x^2 dx \Rightarrow \begin{cases} \bar{N} = \frac{4\pi V}{h^3 c^3 \beta^3} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j^3} \\ U = \frac{12\pi V}{h^3 c^3 \beta^4} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j^4} \\ p = \frac{4\pi}{h^3 c^3 \beta^4} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j^4} \end{cases}
\end{aligned}$$

现在我们遇到了一个有趣的问题。一种典型的极端相对论性玻色气体是光子气体，然而光子气体可以被容器壁吸收或放出，因而其粒子数不守恒。在上一节讨论非相对论性弱简并玻色气体时，我们默认了粒子数是守恒的，因而将粒子数作为了一个已知参量。可是在光子气体中，不存在粒子数这一个给定参量，我们必须寻找**其他的给定参量**，否则计算就无法进行下去。

对于一些极端相对论性玻色气体，可能粒子数是守恒的，这时候操作流程与上一节是一样的。首先反解出  $\alpha(\bar{N})$ ，接着计算热力学量即可。罗列计算结果如下：

$$\begin{cases} e^{-\alpha} = y - \frac{1}{8}y^2 - \frac{5}{864}y^3 + \cdots, & y = \frac{\bar{N}}{4\pi V} \left( \frac{hc}{k_B T} \right)^3 \\ U = 3\bar{N}k_B T \left( 1 - \frac{1}{16}y - \frac{47}{5184}y^2 + \cdots \right) \\ p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \end{cases}$$

对于粒子数不守恒的系统，由于粒子数不能改变其能量，因此化学势必然为 0，即有  $\alpha = 0$ 。我们就得到其内能：

$$U = \frac{12\pi V}{h^3 c^3 \beta^4} \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^4} = \frac{2\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{h^3 c^3} V T^4$$

如果想要知道能量的细致分布，则需要使用巨配分函数的中间结果进行计算：

$$du(p) = \frac{4\pi V c}{h^3} \frac{p^3 dp}{e^{\beta pc} - 1}$$

应当指出，上面的计算均没有考虑粒子的自旋，因此最终结果还需要乘上一个  $g$  因子，代表自旋引起的简并度。对于光子气体，自旋有两个方向，因此  $g = 2$ ，内能就是：

$$U = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{c^3 \hbar^3} T^4 V$$

而黑体辐射功率  $J = \frac{1}{4}cu$ ，从而**斯特藩常数**为  $\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{c^2 \hbar^3}$ ，与实验高度吻合。另一种方法是直接利用玻色分布得到能量分布函数，注意  $\alpha = 0$ ：

$$\frac{U(w, T)dw}{\hbar w} = \frac{w_l}{e^{\beta \epsilon} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{w^2 dw}{e^{\frac{\hbar w}{k_B T}} - 1} \Rightarrow u(w, T)dw = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{w^3 dw}{e^{\frac{\hbar w}{k_B T}} - 1}$$

$$u(T) = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^3} T^4$$

## 8.2 弱简并的费米气体

弱简并费米气体的计算是完全类似的。为了方便下一节的应用，在计算巨配分函数的时候我们加上因子  $g$ 。假设系统满足准经典极限近似，考虑非相对论情况：

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \int \ln \left( 1 + e^{-\alpha - \frac{\beta}{2m} p^2} \right) \frac{g d^3p d^3q}{h^3} \\ &= \frac{4\pi g V}{h^3} \int_0^\infty \ln \left( 1 + e^{-\alpha - \frac{\beta}{2m} p^2} \right) p^2 dp \Rightarrow \begin{cases} N = \frac{gV}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{3}{2}}} \\ U = \frac{3}{2} g k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} \\ p = \frac{g k_B T}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} \end{cases} \\ &= \frac{gV}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} \end{aligned}$$

这里顺带指出，弱简并的玻色和费米气体都满足  $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ ，这是因为我们考虑的都是非相对论的气体。完全相同的方法可以解出  $e^{-\alpha}$  关于  $y$  的表达式，这里写出压强的前几项：

$$p = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \left[ y + \frac{1}{4\sqrt{2}} y + \left( \frac{1}{8} - \frac{2}{3\sqrt{3}} \right) y^3 + \dots \right]$$

可以看到，弱简并的费米气体的压强比经典气体要大。费米气体不会出现低温聚集在基态的现象，这是因为泡利原理的存在，不能有两个或者多个费米子处于相同的状态。

## 8.3 金属中的自由电子气

考虑铜中的电子，假设一个铜原子贡献一个自由电子，则可以估计：

$$n \lambda_T^3 = \frac{8.9 \times 10^3}{63 \times 10^{-3}} \times N_A \left( \frac{h^2}{2\pi m_e k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{3.54 \times 10^7}{T^{\frac{3}{2}}}$$

这表明温度较低时，金属中的自由电子气体是**强简并的**。这类强简并的量子气体会表现出什么样的性质？下面我们将以电子气体为例简要探究这类问题。

电子自旋有两个方向，因此  $g = 2$ ，借用上一节的结果得到：

$$\begin{cases} N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \\ U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \\ p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \end{cases}$$

在这个问题中，积分形式会比级数形式更容易计算一些。虽然真实情况下，电子可以与离子重新结合，但对于金属而言这种结合发生的概率很小，因此在这里我们不考虑电子气体粒子数的变化。通过第一式可以解出  $\mu$ ，代入后者可以得到  $U$ 。

这个积分的计算当然是相当困难的，因此我们考虑一些近似。让我们考虑低温极限，即  $\frac{\mu(T)}{k_B T} \ll 1$  的情况。后面将看到，这个“低温”在人类眼中也不是什么低温。我们知道费米系统的分布是：

$$a_l = \frac{w_l}{e^{\frac{\epsilon_l - \mu}{k_B T}} + 1}$$

在低温极限下，只有  $\epsilon = \mu(T)$  附近极少的粒子被激发。而这种激发只是为积分带来相对于  $T = 0$  情况的极小偏差，因此我们先考虑  $T = 0$  的极限情况。在这个极限情况下，费米分布变得非常简单，积分可以轻易算出：

$$a_l = \begin{cases} w_l & \epsilon < \mu(0) \\ 0 & \epsilon > \mu(0) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mu(0)} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon = \frac{8\pi V}{3h^3} [2m\mu(0)]^{\frac{3}{2}} \\ \Rightarrow \mu(0) = \frac{1}{2m} \left( \frac{3nh^3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \\ U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mu(0)} \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon = \frac{3}{5} N\mu(0) \end{cases}$$

利用开头中铜的数据可以估算出其  $\mu(0) = 7.1\text{eV}$ 。再令**费米温度**  $k_B T_F = \mu$ ，得到  $T_F(0) = 8.2 \times 10^4 \text{K}$ ！常温的热激发相对于零点费米能完全是一个小量，因此常温就是低温了。对于  $T \neq 0$  的情况，我们只能计算出其低阶展开。注意到  $N, \mu$  的计算都包含一个积分  $\int_0^{+\infty} \frac{\eta(\epsilon)d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}} + 1}$ ，我们先近似计算这个积分：

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\epsilon)d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}} + 1} & \stackrel{x=\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}}{=} k_B T \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^{+\infty} \frac{\eta(\mu + xk_B T)dx}{e^x + 1} \\ & = k_B T \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^0 \frac{\eta(\mu + xk_B T)dx}{e^x + 1} + k_B T \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + xk_B T)dx}{e^x + 1} \\ & = k_B T \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^0 \left( 1 - \frac{1}{e^{-x} + 1} \right) \eta(\mu + xk_B T)dx + k_B T \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + xk_B T)dx}{e^x + 1} \\ & = k_B T \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^0 \left( 1 - \frac{1}{e^{-x} + 1} \right) \eta(\mu + xk_B T)dx \\ & = k_B T \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^0 \eta(\mu + xk_B T)dx - k_B T \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^0 \frac{\eta(\mu + xk_B T)dx}{e^{-x} + 1} \end{aligned}$$

第一项就是  $\int_0^{\mu} \eta(\epsilon)d\epsilon$ 。由于我们考虑的是低温情况， $\frac{\mu}{k_B T} \rightarrow \infty$ （这里可能不太严谨，但后面可以看到是自洽的），因此第二项和第三项可以合并：

$$\begin{aligned} & - \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^0 \frac{\eta(\mu + xk_B T)dx}{e^{-x} + 1} + \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + xk_B T)dx}{e^x + 1} \\ & \approx \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + xk_B T) - \eta(\mu - xk_B T)}{e^x + 1} dx + \dots \\ & \approx 2\eta'(\mu)k_B T \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{6} \eta'(\mu)k_B T + \dots \end{aligned}$$

这么做的合理性在于，尽管积分上限是无穷，但是由于分母中指数的存在，较大的  $x$  对于积分没有贡献（注意  $\eta$  带来的只是  $x$  的幂次方），因此我们可以只保留到一阶项。这样，积分最终近似为：

$$\int_0^{+\infty} \frac{\eta(\epsilon)d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}} + 1} = \int_0^{\mu} \eta(\epsilon)d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \eta'(\mu)$$

利用上述结果，就可以计算前面的粒子数和内能了：

$$\begin{aligned}
N &= \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}} + 1} \quad \mu = \frac{1}{2m} \left( \frac{3nh^3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}} \\
&\approx \frac{8\pi V}{3h^3} (2m\mu)^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \Rightarrow \approx \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \left[ 1 - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{12 \mu(0)^2} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U &= \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}} + 1} \\
&\approx \frac{8\pi V}{5h^3} (2m\mu)^{\frac{3}{2}} \mu \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \\
&\approx \frac{3}{5} N \mu(0) \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left[ \frac{k_B T}{\mu(0)} \right]^2 \right\}
\end{aligned}$$

因而定体热容为  $C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} \frac{N k_B^2 T}{\mu(0)}$  与温度成正比, 这与实验事实是吻合的。利用热容可以直接计算出自由电子气体的低温熵, 这会比通常的方法简单一些:

$$S = \frac{\pi^2}{2} \frac{N k_B^2 T}{\mu(0)}$$

低温极限下电子气体的压强是:

$$p = \frac{2}{5} n \mu(0) \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{k_B^2 T^2}{\mu(0)^2} \right]$$

利用铜的数据估算第一项, 得到  $\frac{2}{5} n \mu(0) \approx 3.8 \times 10^{10}$ , 这说明低温下电子气体具有极大的简并压。

## Chapter 9

# 涨落理论

真实情况下，热力学系统的宏观参量当然不会表现出一个确定的值，而是在平均参量附近涨落。这种涨落如何计算出来？这是这一章中将要研究的问题。

利用统计的方法可以计算一些热力学量的涨落。然而，在系综理论中温度  $T$  是一个固定的参量，对于温度、体积等不存在微观对应的热力学量，用系综理论的方法就无法计算其涨落了。这时候就需要利用涨落的准热力学理论。

### 9.1 利用巨正则系综计算热力学量的涨落

显然，热力学量的平均值是 0，那我们当然不能用平均值标记热力学量的涨落。通常我们使用热力学量的方差标记其涨落，热力学量  $B$  的涨落就是：

$$\overline{\Delta B^2} = \sum_s \rho_s (B - \bar{B})^2 = \overline{B^2} - \bar{B}^2$$

利用巨正则系综，可以简单地计算出能量与粒子数的涨落：

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_s E e^{-\alpha N - \beta E}}{\sum_s e^{-\alpha N - \beta E}} = -\overline{E^2} + \bar{E}^2 \\ \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\sum_s N e^{-\alpha N - \beta E}}{\sum_s e^{-\alpha N - \beta E}} = -\overline{N^2} + \bar{N}^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} \overline{\Delta E^2} &= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k_B T^2 C_V \\ \overline{\Delta N^2} &= -\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \end{aligned}$$

对于那些化学势为 0 的系统（例如光子气体），显然不能使用  $\overline{\Delta N^2} = -\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}$  计算粒子数的涨落。这个时候可以计算系统一个子能级的涨落：

$$\frac{\partial \bar{a}_l}{\partial \epsilon_l} = \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} \frac{\sum_{a_l} a_l e^{-\beta a_l \epsilon_l}}{\sum_{a_l} e^{-\beta a_l \epsilon_l}} = -\beta \left( \overline{a_l^2} - \bar{a}_l^2 \right) \Rightarrow \overline{\Delta a_l^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{a}_l}{\partial \epsilon_l}$$

对于玻色分布  $a_l = \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1}$ ，子能级的粒子数涨落就是：

$$\overline{\Delta a_l^2} = \bar{a}_l \left( 1 + \frac{\bar{a}_l}{w_l} \right)$$

## 9.2 涨落的准热力学理论

我们考虑一个与巨正则系综类似的模型。子系涨落不可忽略，这代表它的各个热力学量——熵、内能、压强、温度、化学势等等——都会发生涨落而不等于其平均；而热源被视为无限大，可以不考虑其涨落，它的压强、温度和化学势就是平均值。有约束：

$$\Delta E + \Delta E_r = 0, \Delta V + \Delta V_r = 0, \Delta N + \Delta N_r = 0$$

虽然系统的热力学量出现涨落，但总体上看系统仍然处于平衡态，我们假设等概率原理仍然成立。这时候某一状态出现的概率正比于微观状态数目，因此就有：

$$\rho_s \propto \Omega \propto e^{\frac{S+S_r}{k_B}} \propto e^{\frac{\Delta S+\Delta S_r}{k_B}}$$

利用热力学基本微分方程，并且注意到热源的温度和压强不变，有；

$$\Delta S_r = \frac{\Delta E_r + p\Delta V_r - \mu\Delta N_r}{T} = -\frac{\Delta E + p\Delta V - \mu\Delta N}{T}$$

$$\rho_s \propto \exp \left\{ \frac{T\Delta S - \Delta E - p\Delta V + \mu\Delta N}{k_B T} \right\}$$

注意到  $E = E(V, S, N)$ ，由于概率随指数衰减，因此大偏离对我们计算方差的贡献极小，不妨只保留到二阶项：

$$\begin{aligned} \Delta E = E - \bar{E} &= \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_0 \Delta V + \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_0 \Delta S + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_0 \Delta N \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_0 \Delta V^2 + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_0 \Delta S^2 + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_0 \Delta N^2 \right] \\ &+ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)_0 \Delta V \Delta S + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N} \right)_0 \Delta V \Delta N + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N} \right)_0 \Delta S \Delta N \end{aligned}$$

带上下标 0 表示对应于平均处的值。将其代入概率表达式中，显然能量展开式的一阶项与表达式中剩余三项抵消，只需要计算二阶项：

$$\begin{aligned} &\left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_0 \Delta V^2 + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)_0 \Delta V \Delta S + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N} \right)_0 \Delta V \Delta N \\ &= -\Delta V \left[ \frac{\partial p}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial p}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial p}{\partial N} \Delta N \right]_0 = -\Delta p \Delta V \\ &\left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_0 \Delta S^2 + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)_0 \Delta V \Delta S + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N} \right)_0 \Delta S \Delta N = \Delta S \Delta T \\ &\left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_0 \Delta N^2 + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N} \right)_0 \Delta V \Delta N + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N} \right)_0 \Delta S \Delta N = \Delta \mu \Delta N \end{aligned}$$

最终我们得到：

$$\rho_s \propto \exp \left\{ -\frac{\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V + \Delta \mu \Delta N}{2k_B T} \right\}$$

这个式子仍然无法直接使用，还需要选取不同的自变量，得到不同物理量的涨落。下面以  $(V, T, N)$  做自变量，有：

$$\Delta S = \frac{\partial S}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial S}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial S}{\partial N} \Delta N = \frac{C_V}{T} \Delta T + \frac{\partial p}{\partial T} \Delta V - \frac{\partial \mu}{\partial T} \Delta N$$

$$\Delta p = \frac{\partial p}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial p}{\partial V} \Delta V - \frac{\partial \mu}{\partial V} \Delta N$$

$$\Delta \mu = \frac{\partial \mu}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial \mu}{\partial N} \Delta N$$

幸运的是交叉项都相互消除了，回代即得到：

$$\rho_s \propto \exp \left\{ -\frac{C_V}{2k_B T^2} \Delta T^2 + \frac{1}{2k_B T} \frac{\partial p}{\partial V} \Delta V^2 - \frac{1}{2k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial N} \Delta N^2 \right\}$$

上面计算中为了书写简便，将偏导数的不变量都省略掉了，这里补充说明一下：偏导数的不变量就是三个变量中除了求导的那两个。

既然交叉项都消除了，各个量的涨落几乎就是独立的了，那么各个物理量的方差就是：

$$\begin{cases} \overline{\Delta T^2} = \frac{k_B T^2}{C_V} \\ \overline{\Delta V^2} = -k_B T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \\ \overline{\Delta N^2} = k_B T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \end{cases}$$

从上面这些关系还可以得到相应的热力学稳定条件（方差要大于等于 0！）。

### 9.3 布朗运动

下面讨论**布朗运动理论**。布朗运动指的是宏观上微小的颗粒（但比分子要大）在液体中受到液体介质分子的不断碰撞而出现无规则运动。在每一个时刻，布朗颗粒受到的作用力通常都不是均匀的（因为布朗颗粒通常有初速度），因而布朗颗粒顺着净作用力的方向运动；而长期来看，布朗颗粒受到的作用力是随机的，因而呈现出无规则运动。

描述布朗颗粒运动的一种理论是**郎之万理论**，它给出了布朗颗粒运动的正确关系，虽然数值上不一定准确。

在液体介质中，布朗颗粒受到的作用力有两部分。一部分是液体介质分子给布朗颗粒的力，它又可以被视为一个平均作用力加上其涨落；另一部分是外场。考虑一维情况，将颗粒的运动方程写为：

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = f(t) + F(t) + \mathcal{F}(t)$$

右边第一项是液体分子的平均作用力，可以写成粘性力的形式，根据斯托克斯定理  $f = -6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$ ；第二项是涨落；第三项是外力，现在我们不考虑它。方程进一步写为：

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -6\pi\eta r \frac{dx}{dt} + F(t)$$

方程两边同时乘以  $x$ ，利用  $x\ddot{x} = \frac{d(x\dot{x})}{dt} - \dot{x}^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - \dot{x}^2$  就得到：

$$\frac{d^2 x^2}{dt^2} + \frac{6\pi\eta r}{m} \frac{dx^2}{dt} - 2\dot{x}^2 = \frac{2xF(t)}{m}$$



现在对方程做**系综平均**，就是设想有大量完全相同的系统，将其中的布朗颗粒运动方程做平均。系综平均与长时间下大量观测的平均值是相同的。显然有：

$$\begin{cases} \overline{\dot{x}^2} = \frac{k_B T}{m} \\ \overline{x F(t)} = \bar{x} \cdot \overline{F(t)} = 0 \end{cases}$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \overline{x^2} + \frac{6\pi\eta r}{m} \frac{d}{dt} \overline{x^2} - \frac{2k_B T}{m} = 0 \Rightarrow \overline{x^2} = C_1 e^{-\frac{6\pi\eta r}{m} t} + \frac{k_B T}{3\pi\eta r} t + C_2$$

解的第一项是指数衰减项，指数项中的系数大约是  $10^7 s^{-1}$  量级，因此极短的时间之后这一项就可以忽略。并且将  $t = 0$  的位置设置为  $x = 0$ ，解就是：

$$\overline{x^2} = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} t$$

$\overline{x^2} \propto t$  这一依赖关系与实验结果是吻合的。

另一种技术是通过涨落力的时间关联更加数学地计算出  $\overline{x^2}$ 。首先将运动方程写为动量  $p$  的方程：

$$\frac{dp}{dt} = -\gamma p + F(t), \quad \gamma = \frac{6\pi\eta r}{m}$$

这是一个典型的粘滞方程，它的解是：

$$\frac{d}{dt} (e^{\gamma t} p) = e^{\gamma t} F(t) \Rightarrow p(t) = p(0) e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma \xi} F(\xi) d\xi$$

在比较长的时间里 ( $t > \frac{1}{\gamma}$ )，第一项可以忽略。因此位移就是：

$$x(t) = \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\gamma \eta} d\eta \int_0^\eta e^{\gamma \xi} F(\xi) d\xi$$

位移平方的平均就是：

$$\begin{aligned} \overline{x^2} &= \frac{1}{m^2} \overline{\int_0^t e^{-\gamma \eta} d\eta \int_0^\eta e^{\gamma \xi} F(\xi) d\xi \cdot \int_0^t e^{-\gamma \eta'} d\eta' \int_0^{\eta'} e^{\gamma \xi'} F(\xi') d\xi'} \\ &= \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t e^{-\gamma(\eta+\eta')} d\eta d\eta' \int_0^\eta \int_0^{\eta'} e^{\gamma(\xi+\xi')} \overline{F(\xi) F(\xi')} d\xi d\xi' \end{aligned}$$

容易想到，只有在极短间隔之内，涨落力才存在关联。因此涨落力的关联平均（或者说是关联函数）就是：

$$\overline{F(\xi) F(\xi')} = 2D_p \delta(\xi - \xi')$$

其中  $D_p$  是待确定的常数。这里的平均指的仍然是系综平均而不是时间平均。接着就可以继续计算：

$$\begin{aligned}
\overline{x^2} &= \frac{D_p}{m^2} \int_0^t \int_0^t \left[ e^{-\gamma|\eta-\eta'|} - e^{-\gamma(\eta+\eta')} \right] d\eta d\eta' \\
&\approx \frac{D_p}{m^2} \int_0^t \int_0^t e^{-\gamma|\eta-\eta'|} d\eta d\eta' \\
&= \frac{2D_p t}{\gamma m^2}
\end{aligned}$$

系数的确定可以通过动量的平均值:

$$\overline{p(t)^2} = e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^t e^{\gamma(\xi+\xi')} \overline{F(\xi)F(\xi')} d\xi d\xi' = \frac{D_p}{2} (1 - e^{-2\gamma t})$$

这是初始动量为 0 时, 经过时间  $t$  后动量平方的系综平均。时间足够长之后, 它应当与周围的粒子达到热平衡, 因此就有:

$$D_p = mk_B T$$

$$\overline{x^2} = \frac{2k_B T t}{\gamma m}$$

这与之前得到的结果是一样的。

扩散就是布朗运动的体现, 通过扩散方程也可以得到一样的结果。我们考虑一维的扩散问题:

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{d^2 n}{dx^2} = 0 \\ n(x, 0) = N \delta(x) \end{cases}$$

这是一个无界空间的问题, 边界条件  $n(\pm\infty, t) = 0$  没有显性地写出, 可以使用 Fourier 变换的方法。对空间坐标做 Fourier 变换得到:

$$\begin{cases} \frac{dU(k, t)}{dt} + Dk^2 U(k, t) = 0 \\ U(k, 0) = N \end{cases} \Rightarrow U(k, t) = N e^{-Dk^2 t}$$

反演即得:

$$n(x, t) = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dk^2 t + ikx} dk = \frac{N}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

因此位移平方的平均就是:

$$\overline{x^2} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 n(x, t) dx = 2Dt$$

这与之前得到的结果完全一致, 并且能够得到扩散系数  $D = \frac{k_B T}{\gamma m}$ 。



## Chapter 10

# 非平衡态统计物理初步

非平衡态物理十分复杂，虽然经过了很长时间的发展，但对于远离平衡态的非平衡态问题至今没有完善的理论。对于近平衡态，从玻耳兹曼开始发展起来的理论已经比较系统了。

我们研究的近平衡态是这样的：虽然系统整体处于非平衡态，但是对于一个小体积（宏观小微观大）之内仍然可以视为处于平衡态，这就是**局域平衡假设**。

如果我们研究的是经典粒子，或者说满足  $n\lambda_T^3 \ll 1$  的系统，可以用坐标与动量描述粒子的行为。在局域平衡的假定下，相空间体积元  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$  内的粒子处于平衡态，它们满足相同的分布，假设它为  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 。现在求解系统的演化就是要求解  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  的演化。

很容易想到， $f$  的变化由粒子碰撞和粒子漂移两方面引起：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_D + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$$

我们先考虑后者。对于一个坐标  $q$ ， $dt$  时间之内经过这一方向进入体积元  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$  的粒子数：

$$\left( \dot{q}f|_q - \dot{q}f|_{q+dq} \right) dt \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{dq} = - \frac{\partial (\dot{q}f)}{\partial q} dt dd\mathbf{r}d\mathbf{p}$$

因此总的漂移变化率是：

$$\begin{aligned} (f|_{t+dt} - f|_{t+dt}) d\mathbf{r}d\mathbf{p} &= - [\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v}f) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\dot{\mathbf{v}}f)] dt dd\mathbf{r}d\mathbf{p} \\ \Rightarrow \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c &= - [\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v}f) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\dot{\mathbf{v}}f)] \end{aligned}$$

$$\nabla_{\mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z}$$

$$\nabla_{\mathbf{v}} = \frac{\partial}{\partial v_x} \hat{v}_x + \frac{\partial}{\partial v_y} \hat{v}_y + \frac{\partial}{\partial v_z} \hat{v}_z$$

### 10.1 玻耳兹曼微分积分方程

粒子碰撞引起的变化则相当复杂。我们介绍最简单的钢球模型，将看到，即使是如此简单的模型，得到的数学方程仍然无比复杂。再假设气体十分稀薄以至于可以只考虑双分子碰撞。

简单的力学知识告诉我们，一个速度为  $\mathbf{v}$  的钢球和一个速度为  $\mathbf{v}_1$  的钢球碰撞，速度变为  $\mathbf{v}'$  和  $\mathbf{v}'_1$ ；这个过程是时间反演对称的，即速度为  $\mathbf{v}'$  和  $\mathbf{v}'_1$  的钢球碰撞后速度变为  $\mathbf{v}$  和  $\mathbf{v}_1$ 。我们考虑的问题是位于  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  中的粒子因碰撞引起的变化，这显然有两部分贡献：速度为  $\mathbf{v}$  的粒子与各种速度

$\mathbf{v}_1$  的粒子碰撞，它使原本速度为  $\mathbf{v}$  的分子离开  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ ，不妨称为元碰撞；另一部分是速度为  $\mathbf{v}'$  的粒子与速度为  $\mathbf{v}'_1$  的粒子碰撞（正是正碰撞的反演），它将粒子碰回  $\mathbf{v}$ ，不妨称为元反碰撞。

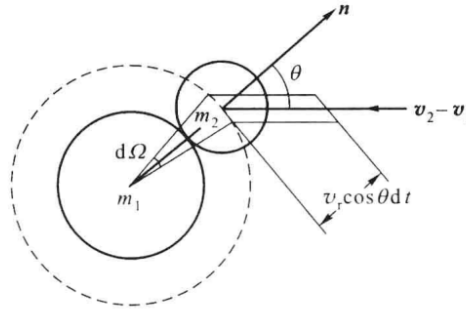


图 10.1: 钢球碰撞

显然，在碰撞方向  $\mathbf{n}$ （这其实代表碰撞点在球面上的位置）周围的小立体角  $d\Omega$  内，各种（相对）速度相碰的粒子数是：

$$nf(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v} \cdot \int_{\mathbf{v}_r} d_{12}^2 d\Omega v_r \cos \theta dt f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)d\mathbf{v}_1$$

应当注意，在右边我们写的是  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)d\mathbf{v}_1$  而不是  $nf(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)d\mathbf{v}_1$ ，这代表不是一群粒子而是一个粒子与之碰撞，这么写是因为一次碰撞之后粒子的速度就改变了。这么写其实是碰撞的概率。下面我们将  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  简记为  $f$ ，将  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$  简记为  $f_1$ 。

我们将前面的式子简化，并写明积分限：

$$ndtd\mathbf{r}d\mathbf{v} \int_{v_r > 0} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\mathbf{v}_1 f f_1 d_{12}^2 v_r \cos \theta = ndtd\mathbf{r}d\mathbf{v} \int_{v_r > 0} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\mathbf{v}_1 f f_1 \Lambda d\Omega, \quad \Lambda = d_{12}^2 v_r \cos \theta$$

中间引入了记号  $\Lambda$ ，引入这个记号的目的是增强讨论的拓展性，对于别的很多模型只需要修改  $\Lambda$  就可以了。接下来应当对球面的全部立体角积分，不过对  $\mathbf{v}_1$  的积分限制在  $v_r > 0$ ，这不是很好看，我们希望转换它。考虑到那些  $v_r < 0$  的粒子应当在另一侧半球发生碰撞，并且它对应的  $\mathbf{v}_1$  的积分区域正好与原来的互补成全速度空间。因此立体角积分区域中的两个半球对应的  $\mathbf{v}_1$  的积分区域相互补充为全速度空间，总的积分就写为：

$$ndtd\mathbf{r}d\mathbf{v} \int_{\text{全速度空间}} \int_{\text{上半球}} d\mathbf{v}_1 f f_1 \Lambda d\Omega$$

对于反碰撞就无法直接地写出上面这个式子。参与反碰撞的粒子速度  $\mathbf{v}'$  和  $\mathbf{v}'_1$  由  $\mathbf{v}$  和  $\mathbf{v}_1$  决定，可以将反碰撞引起的粒子数变化写为：

$$ndtd\mathbf{r} \int \int f' f'_1 \Lambda' d\Omega d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1$$

幸运的是，由于动量守恒，相对速度在碰撞前后只是反向而大小不变，因此  $\Lambda' = \Lambda$ 。并且碰撞对应的线性变换满足：

$$|J| = \frac{\partial(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)}{\partial(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)} = 1$$

因此反碰撞对应的粒子数变化仍然写成相似的形式：

$$n d\mathbf{r} d\mathbf{v} \int_{\text{全速度空间}} \int_{\text{上半球}} d\mathbf{v}_1 f' f'_1 \Lambda d\Omega$$

正碰撞引起粒子数减少，反碰撞引起粒子数增加，因此碰撞引起的  $f$  变化率就是：

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_D = \iint (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1$$

积分限于前相同。最终我们得到了粒子分布函数的微分方程，这就是玻耳兹曼微分积分方程：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v} f) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\dot{\mathbf{v}} f)] = \iint (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1$$

这实在是一个丑陋的方程。必须指出，这一方程不是严格成立的，在我们的推导过程中，虽然粒子的碰撞发生在极小的空间内，但是我们使用的分布函数仍然是相互独立的  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  和  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$ ，这显然忽略了粒子之间的统计关联。两个分子的分布相互独立，这是分子混沌性假设，它并不总是成立。当将这些统计关联考虑进来之后，问题变得异常复杂，它将是一个无限嵌套的方程组——BBGKY 方程链。不过这个不严格的方程也可以告诉我们很多信息。

方程左边的第二堆是可以化简的。由于速度与位置相互独立，因此  $\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v} f) = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f$ 。而对于通常情况下的外力，它们或者与速度无关（例如重力），或者引起的某一方向的加速度与那一方向的速度无关（例如磁场力），这样就有  $\nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\dot{\mathbf{v}} f) = \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f$ 。总之方程简化为：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f] = \iint (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1$$

## 10.2 H 定理

玻耳兹曼引入了一个粒子分布的泛函：

$$H(t) = \overline{\ln f} = \iint f \ln f d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

利用前面得到的玻耳兹曼微分积分方程就可以证明：

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \text{当且仅当 } f f_1 = f' f'_1 \text{ 时等号成立}$$

这就是玻耳兹曼的 H 定理，它第一次从统计物理的角度论证了趋向平衡的不可逆性。 $H$  显然与熵有着密切的联系，但是 H 定理并非如熵增加定理那样普遍成立，因为它是基于不严格的玻耳兹曼微分积分方程推出的。

从可逆的力学规律为什么会推出不可逆的统计规律？这似乎难以理解。关键在于，H 定理是一个并非普遍成立的统计规律：

1. 推导的过程中引入了统计性的假设——分子混沌性假设，这并不对于任意系统成立，因此 H 定理也不是普遍成立的。
2.  $H$  并非是纯力学量，而是一个统计量。 $\frac{dH}{dt}$  也是统计量，它是  $\Delta t$  时间之内  $H$  的平均变化，在观测时间之内  $\frac{dH}{dt}$  确实可能为正。

### 10.3 细致平衡条件与平衡态分布函数

利用 H 定理知道, 当系统满足下面这个条件时系统达到平衡:

$$ff_1 = f'f'_1$$

这被称为**细致平衡条件**。对于满足玻耳兹曼微分积分方程的系统, 细致平衡条件是达到平衡态的充要条件。根据玻耳兹曼微分积分方程, 达到平衡态时分布函数满足:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = 0$$

在没有其他约束的情况下, 方程  $ff_1 = f'f'_1$  只有 5 个特解, 它们对应于粒子数守恒、动量守恒和能量守恒, 因此这个方程的通解就是:

$$\ln f = \alpha_0 + \alpha_1 m v_x + \alpha_2 m v_y + \alpha_3 m v_z + \alpha_4 \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow f = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2k_B T} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2}$$

#### WARNING

只有上帝知道为什么只有 5 个特解! 只有上帝知道这些常数是怎么写出来的!

将这个式子回代方程  $\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = 0$  中, 除上一个  $f$  以便于直接对  $\ln f$  求导, 得到:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla \left[ \ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi k_B T} - \frac{m}{2k_B T} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \right] = \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{m}{k_B T} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$$

$$\mathbf{v} \cdot \left( \frac{\nabla n}{n} - \frac{3}{2} \frac{\nabla T}{T} \right) + \frac{m}{2k_B T} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \frac{\mathbf{v} \cdot \nabla T}{T^2} - \frac{m}{2k_B T} \mathbf{v} \cdot \nabla (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 = \frac{\mathbf{F} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)}{k_B T}$$

两边  $\mathbf{v}$  的各次幂系数相同, 得到:

$$\begin{cases} \nabla T = 0 \\ \mathbf{v} \cdot \nabla (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_0) = 0 \Rightarrow \mathbf{v}_0 = \mathbf{a} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \\ \frac{\nabla n}{n} - \frac{m}{2k_B T} \nabla v_0^2 = \frac{\mathbf{F}}{k_B T} \Rightarrow \nabla \left( \ln n - \frac{m v_0^2}{2k_B T} \right) = \frac{\mathbf{F}}{k_B T} \\ \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{F} = 0 \end{cases}$$

### 10.4 玻耳兹曼微分积分方程的弛豫时间近似

从前面的讨论看到, 即使是最简单的刚球模型, 得到的玻耳兹曼微分积分方程仍然是无比复杂的。为了得到一些有用的结论, 我们对碰撞导致的分布函数变化做一些近似。

在平衡态, 粒子的分布函数是:

$$f^{(0)} = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2k_B T} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2}$$

对于偏离平衡态的情况, 粒子的碰撞会使这种偏离迅速减小, 我们简单地假设这种减小的速率正比与偏离, 即有:

$$\frac{\partial}{\partial t} (f - f^{(0)}) = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \Rightarrow f(t) = f^{(0)} + [f(0) - f^{(0)}] e^{-\frac{t}{\tau_0}}$$

其中  $\tau_0$  是建立局域平衡的弛豫时间, 显然它应该与这一位置的粒子的速度相关。在这种近似下, 玻耳兹曼微分积分方程简化为:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

如果系统是定常的 (这很常见, 存在速度差的流体就是), 那么方程进一步简化为:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

这就是玻耳兹曼微分积分方程的弛豫时间近似。为了说明这一近似的使用, 我们讨论金属电导率的计算。

在导体内存在宏观电场时, 导体内部会出现电流。假设电场是  $z$  方向, 将导致分布函数在  $v_z$  上出现变化, 玻耳兹曼微分积分方程简化为:

$$-\frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

如果仅仅考虑一级近似, 即考虑  $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ , 方程左边只需要保留零阶项, 因为一阶项只对更高阶有贡献。我们直接得到:

$$f \approx f^{(0)} + \frac{eE\tau_0}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z}$$

导体中的电流就是:

$$J_z = \int_{-\infty}^{\infty} (-e)v_z dn = -\frac{2ne}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} f v_z d\mathbf{p} = -\frac{2ne}{mh^3} \int_{-\infty}^{\infty} f^{(0)} p_z d\mathbf{p} - \frac{2ne^2 E}{mh^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial p_z} \tau_0 p_z d\mathbf{p}$$

而平衡态电子的分布函数是:

$$f^{(0)} = \frac{1}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)} - 1}$$

它关于  $p_z$  是一个偶函数, 因此积分的第一项为 0。积分的第二项中含有与粒子速度相关的  $\tau_0$ , 不好处理。但是由于费米分布的特性,  $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial p_z}$  仅在  $\frac{p^2}{2m} \approx \mu$  的附近不为 0, 因此可以将  $\tau_0$  就取为  $\epsilon = \mu$  时的值  $\tau_F$ 。得到:

$$\begin{aligned} J_z &= -\frac{2ne^2 E \tau_F}{mh^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial p_z} p_z d\mathbf{p} \\ &= -\frac{2ne^2 E \tau_F}{mh^3} \int dp_x dp_y \left[ f^{(0)} p_z \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} f^{(0)} dp_z \right] \\ &= \frac{ne^2 E \tau_F}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2d\mathbf{p}}{h^3} = \frac{ne^2 E \tau_F}{m} = \frac{ne^2 \tau_F}{m} E \end{aligned}$$

要进一步计算还需要考虑电子与晶格的碰撞, 导出  $\tau_F$  的表达式。





## Chapter 11

# 统计物理公式总结

微正则系综的热力学公式：

$$\Omega = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int_H^{H+\Delta H} d\mathbf{p}d\mathbf{q} = e^{\frac{S}{k_B}} \Rightarrow E(S, V, N)$$

正则系综的热力学公式：

$$\begin{cases} Z = \sum_s e^{-\beta E_s} \\ U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z \\ S = k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \end{cases}$$

巨正则系综的热力学公式：

$$\begin{cases} \Xi = \sum_s e^{-\alpha N_s - \beta E_s} \\ \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\ U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\ Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi \\ S = \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \end{cases}$$

波尔兹曼分布、玻色分布和费米分布：

$$\begin{cases} a_l = w_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \\ a_l = \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1} \\ a_l = \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} + 1} \end{cases}$$

在  $\frac{a_l}{w_l} \ll 1$  的情况下，玻色分布和费米分布退化为波尔兹曼分布。在考虑这三种分布的情况下，巨配分函数是：

$$\begin{cases} \ln \Xi = \sum_l w_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \\ \ln \Xi = - \sum_l w_l \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) \\ \ln \Xi = \sum_l w_l \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) \end{cases}$$

理想玻色气体发生玻色-爱因斯坦凝聚的临界温度是：

$$T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{\frac{2}{3}}} \frac{\hbar^2}{mk_B} n^{\frac{2}{3}}$$

$$\int_0^{+\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1} = \int_0^{\mu} \eta(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \eta'(\mu)$$

波尔兹曼微分积分方程：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{v}} \nabla_{\mathbf{v}} f] = \iint (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1$$

波尔兹曼微分积分方程的迟豫时间近似：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{v}} \nabla_{\mathbf{v}} f] = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$