

第七章

玻尔兹曼统计

对于可分辨的近独立系统，我们推导了：

一个粒子数分布 $\{a_l\}$ 对应的微观状态数为

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

最可几分布 $\{a_l\}_{m.p.}$

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

式中 α, β 为待定参数，其值由孤立系统粒子数及能量

约束 $N = \sum_l a_l$ $E = \sum_l \varepsilon_l a_l$ 求解得到。

本章将从玻尔兹曼统计的这几个方程出发，求解宏观热力学量的统计表达式，讲参数 α 及 β 的物理意义，以及玻尔兹曼统计的几个重要应用。

1 宏观热力学量的统计表达式

1.1 单粒子配分函数 Z_1 及其与参数 α 的关系

粒子数约束 \longrightarrow
$$N = \sum_l a_l = \sum_l w_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \sum_l w_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

定义单粒子配分函数 Z_1 为
$$Z_1 = \sum_l w_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

\longrightarrow
$$N = e^{-\alpha} Z_1 \quad \text{或} \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}$$

- 配分函数是统计物理的重要概念，甚至可以说是统计物理的核心概念。如果知道某个系统的配分函数随热力学参量（如温度 T ，压强 p 或体积 V ）的函数，系统的物理量都可以表达成为配分函数对某个参量的一次或高阶次偏微分。
- 在本章中，我们将看到内能、熵、广义力如何表达为配分函数的偏微分。
- 为以后推导方便，引入另一个单粒子函数

$$f_1 = -\ln Z_1$$

1.2 内能 U 的统计表达式及与 Z_1 的关系

1.2.1 内能的微观表示

对于近独立系统，粒子间的相互作用被忽略，内能就是每个粒子的能量 ε_l 之和，

即

$$\begin{aligned} U &= \sum_l a_l \varepsilon_l = e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l w_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \frac{N}{Z_1} \sum_l \varepsilon_l w_l e^{-\beta \varepsilon_l} = N \overline{\varepsilon_1} \end{aligned}$$

$\overline{\varepsilon_1}$ 为一个粒子的平均能量，一个由 N 个近独立粒子组成的系统的总能量为 $\overline{\varepsilon_1}$ 的 N 倍。

$\bar{\varepsilon}_1$ 的物理意义推导如下：

考虑某个给定的粒子，对其可能存在的微观状态进行统计。由玻耳兹曼系统统计，及其组成粒子的可分辨性可知，

$e^{-\beta\varepsilon_l}$: 一个粒子处于能级 ε_l 的一个量子态上的概率（未归一化）

$Z_1 = \sum_l w_l e^{-\beta\varepsilon_l}$: 未归一化的概率之和，或者说归一化常数

→ $p_l = \frac{e^{-\beta\varepsilon_l}}{Z_1}$: 粒子处于能级 ε_l 的一个量子态的概率

→ 粒子的平均能量为 $\bar{\varepsilon}_1 = \sum_l \varepsilon_l w_l p_l = \frac{1}{Z_1} \sum_l \varepsilon_l w_l e^{-\beta\varepsilon_l}$

1.2.2 U 与配分函数 Z_1 的关系

$$\begin{aligned}U &= \frac{N}{Z_1} \sum_l \varepsilon_l w_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\&= \frac{N}{Z_1} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[- \sum_l w_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right] \\&= - \frac{N}{Z_1} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_1 \\&= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1\end{aligned}$$

$$U = N \frac{\partial}{\partial \beta} f_1$$

1.3 广义力的统计表达

外界对系统做功： $\delta W = (\text{广义力}) \cdot d(\text{广义位移})$

粒子的能量是外参量的函数。外参量的改变导致能级的改变：

$$\begin{aligned}\delta \varepsilon_l &= \vec{f}_l \cdot \delta \vec{y} \quad (\vec{y} \text{ 为粒子的广义位移}) \\ &= f_l \delta y \quad (\text{即定义广义力延广义位移方向})\end{aligned}$$

$$f_l = \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$$

例：当平动时， $\varepsilon_l = \frac{1}{2}mv^2$ ， $\delta w = \vec{F} \cdot d\vec{x}$

(取广义位移为沿x轴平动)

$$\therefore \frac{d\varepsilon_l}{dx} = \frac{d\left(\frac{1}{2}mv^2\right)}{dx} = m \frac{dv}{dx} \cdot v$$

$$= m \frac{dv}{dt}$$

$$= ma$$

$$= f_l = F_x$$

广义力

$$\begin{aligned} Y &= \sum_l a_l f_l = \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \cdot \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l(y)} \\ &= e^{-\alpha} \cdot \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y}\right) \left[\sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l(y)} \right] \\ &= \frac{N}{z_1} \cdot \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y}\right) z_1 \end{aligned}$$

$$\therefore Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1 = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} f_1 = N \bar{Y}_1$$

\bar{Y}_1 : 单粒子平均广义力

例：

令 $y =$ 粒子的运动空间 V (系统体积)

$$\therefore Y = -p = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z_1$$

$$\Rightarrow p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} f_1$$

1.4 做功 δW 与热传递 δQ

热力学第一定律: $dU = \delta Q + \delta W$

做功: $\delta W = Ydy = dy \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l a_l d\varepsilon_l$

内能的增量:

$$dU = d \sum_l \varepsilon_l a_l = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l$$

→ **传热**: $\delta Q = dU - \delta W = \sum_l \varepsilon_l da_l$

- ✓ 在准静态过程中, 系统从外界吸收的热量等于粒子在各能级重新分布所增加的内能。
- ✓ 在统计物理中, 与内能和广义力不同, 没有与热量相应的微观量, 热量只能由上式间接导出, **热量是热力学所特有的宏观量.**

1.5 熵的全微分以及 β 的物理意义

熵的定义 $\Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}(dU - Ydy)$

虽然 δQ 是变分, 但 $\frac{\delta Q}{T}$ 是全微分, 即 $\frac{1}{T}$ 是积分因子

现在考虑 $\beta(dU - Ydy)$

$$\beta(dU - Ydy) = \beta \left(d \left(N \frac{\partial}{\partial \beta} f_1 \right) - \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} f_1 dy \right)$$

f_1 是 β, y 的函数, 有 $df_1 = \frac{\partial}{\partial \beta} f_1 d\beta + \frac{\partial}{\partial y} f_1 dy$

因此得
$$\begin{aligned} \beta(dU - Ydy) &= N \left(\beta d \left(\frac{\partial}{\partial \beta} f_1 \right) - \left(df_1 - \frac{\partial}{\partial \beta} f_1 d\beta \right) \right) \\ &= Nd \left(-f_1 + \beta \frac{\partial}{\partial \beta} f_1 \right) \quad (N = \text{const.}) \end{aligned}$$

即 β 也是 δQ 的积分因子

概据微分方程关于积分因子的理论（参阅汪志诚书附录）：

当微分方程有一个积分因子时，它就有无穷多个积分因子，任意两个积分因子之比是 \mathbf{S} 的函数（ $d\mathbf{S}$ 是用积分因子乘以变分 δQ 后所得的完整微分）。

$$\text{即有 } \frac{1}{T} / \beta = k(S) \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{k(S) T}$$

下面说明 k 是一个常数：

考虑有两个互为热平衡的系统，由于两个系统合起来总能量守恒，这两个系统必有一个共同的乘子 β （参阅上次作业题，汪书题6.5）， β 对这两个系统相同，正好与处在热平衡的物体温度相等一致。所以 β 只可能与温度有关，不可能是 \mathbf{S} 的函数。这也就是说， k 只能是一个常数。

$$\beta = \frac{1}{k T}, \quad k = \text{const.}$$

下节将把理论应用到理想气体，

$$\Rightarrow k = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

其中 R 是气体常量 $8.314 \text{ J}/(\text{K mol})$ ， N_A 是阿佛加德罗常数。

1.6 熵的统计意义

由 1.5 节结果, 可以得到 $dS = Nk d(\beta \frac{\partial f_1}{\partial \beta} - f_1)$

积分得 $S = Nk(\beta \frac{\partial f_1}{\partial \beta} - f_1)$ (积分常数取为零)

在热力学部分曾经说过, 熵是混乱程度的量度, 某个宏观态对应的微观状态数愈多, 它的混乱度就愈大, 熵也愈大。

下面证明: $S = k \ln \Omega_{M.B.}$

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

$$\Rightarrow \ln \Omega_{M.B.} = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

$$\xrightarrow{\text{Stirling}} N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

$$\Rightarrow \ln \Omega_{M.B.} = N \ln N + \sum_l a_l \ln \frac{\omega_l}{a_l}$$

最可几分布满足 $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \Rightarrow \ln \frac{\omega_l}{a_l} = \alpha + \beta \varepsilon_l$

$$\Rightarrow \ln \Omega_{M.B.} = N \ln N + \sum_l a_l (\alpha + \beta \varepsilon_l)$$

$$= N(\ln N + \alpha) + \beta \sum_l a_l \varepsilon_l$$

又 $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} \Rightarrow f_1 = -\ln Z_1 = -\ln N - \alpha \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = U = N \frac{\partial}{\partial \beta} f_1$

$$\Rightarrow \ln \Omega_{M.B.} = -N f_1 + \beta N \frac{\partial}{\partial \beta} f_1 = N \left(\beta \frac{\partial f_1}{\partial \beta} - f_1 \right)$$

所以 $S = k \ln \Omega_{M.B.}$

$$S = k \ln \Omega_{M.B.}$$

可见,系统的微观状态数越多,混乱度就越大,而熵就越大.
表明熵是混乱度的量度.

当可能微观状态数为 1 时, 即状态确定, 系统的混乱度应该为零, 所以之前取积分常数为零。

* 经典极限

对于玻色系统和费米系统,在经典极限下,满足:

$$\Omega_{B-E} = \Omega_{F-D} = \frac{\Omega_{M-B}}{N!}$$

注意到上面的玻尔兹曼关系完全是由玻尔兹曼分布推导,而玻色分布和费米分布在经典极限下,均等同于玻尔兹曼分布.故在经典极限下,可直接应用玻尔兹曼关系:

$$S = k \ln \Omega_{M-B} + S_0$$

其中,积分常数 S_0 由统计性质给出.

$$\lim_{\text{经典}} S_{B-E} = k \ln \Omega_{B-E} = k \ln \frac{\Omega_{M-B}}{N!}$$

$$\lim_{\text{经典}} S_{F-D} = k \ln \Omega_{F-D} = k \ln \frac{\Omega_{M-B}}{N!}$$

即令前面 S 的积分常数 $S_0 = -k \ln N!$

$$\therefore S_{B-E} = S_{F-D} = k \ln \Omega_{M-B} - k \ln N!$$

1.7 自由能 F

由热力学知 $F = U - TS$

代入内能、熵的统计表达式得

$$\begin{aligned} F &= N \frac{\partial}{\partial \beta} f_1 - TNk \left(\beta \frac{\partial f_1}{\partial \beta} - f_1 \right) \\ &= NkTf_1 \end{aligned}$$

- 综上所述，玻尔兹曼理论求热力学函数得一般程序：
- 1), 求能级分布 ε_l, w_l
 - 2), 求配分函数 Z_1 , ($f_1 = -\ln Z_1$)
 - 3), 求基本热力学函数：内能, 熵和物态方程等
 - 4), 确定系统的全部平衡性质.

1.8 经典统计中热力学函数的表达式

$$\therefore \text{玻尔兹曼系统的量子分布} \rightarrow z_1 = \sum_l e^{-\beta \varepsilon_l} \cdot \omega_l$$

$$\therefore \text{经典分布} \rightarrow z_1 = \sum_l e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$$

\therefore 在经典分布中,能级准连续

$$\therefore \text{当 } \Delta \omega_l \rightarrow d\omega \text{ 代入得: } \sum_l \rightarrow \int$$

$$\Rightarrow z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon_l} \cdot \frac{d\omega}{h_0^r}$$

$$= \int \cdots \int e^{-\beta \varepsilon(p,q)} \frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_r dp_1 dp_2 \cdots dp_r}{h_0^r}$$

则得到经典统计中的配分函数,从而可得热力学函数的经典统计表达式.

求微观量 \mathbf{a} 的平均值,

$$\begin{aligned}\bar{a} &= \frac{1}{Z_1} \int a e^{-\beta \varepsilon_1} \frac{dw}{h_0^r} = \frac{1}{\int e^{-\beta \varepsilon_1} \frac{dw}{h_0^r}} \int a e^{-\beta \varepsilon_1} \frac{dw}{h_0^r} \\ &= \frac{1}{\int e^{-\beta \varepsilon_1} dw} \int a e^{-\beta \varepsilon_1} dw\end{aligned}$$

与 h_0 的选择无关。

2 理想气体的物态方程

一般气体均满足经典极限条件,遵从玻尔兹曼分布,作为玻尔兹曼统计的最简单的应用,本节讨论理想气体的物态方程.

考虑理想气体中的某一个微观粒子,即我们研究的对象是处于平衡态的一个粒子。

2.1 单粒子平均量与系统的宏观平均量的关系

由于整个系统是近独立系统 \longrightarrow

系统内能: $U = N\bar{\varepsilon}$ $\bar{\varepsilon}$: 一个粒子的平均能量

系统压强: $p = N\bar{p}$ \bar{p} : 一个粒子对器壁的压强贡献

2.2 近独立粒子玻尔兹曼系统的单粒子统计行为

微观状态由 μ 空间 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) 的相格描述。
(在这里只考虑单原子粒子并忽略其体积)

相体元的微观状态数: $\frac{dw}{h^3} = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$

能级 (色散关系): $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

根据玻尔兹曼分布,

粒子处于能量为 ε_l 的某个相格的概率: $\sim e^{-\beta\varepsilon_l}$

配分函数 (概率归一化常数): $Z_1 = \int e^{-\beta\varepsilon_l} \frac{dw}{h^3}$

于是粒子处于能量为 ε_l 的某个相格的概率为: $p_{\varepsilon_l} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_l}}{Z_1}$

热力学量统计表达式及其与 Z_1 的偏微分关系

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \int \frac{dw}{h^3} p(\varepsilon) \varepsilon = \frac{1}{Z_1} \int \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \frac{dw}{h^3} \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_1 = \frac{\partial}{\partial\beta} f_1\end{aligned}$$

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} f_1$$

✓核心问题是求解配分函数

2.3 单粒子配分函数

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int e^{-\beta\varepsilon} \frac{dw}{h^3} = \frac{1}{h^3} \int dx dy dz \int e^{\frac{-\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{V}{h^3} I^3 \end{aligned}$$

其中 $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-\beta}{2m}x^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$

利用了高斯积分公式 $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \quad f_1 = -\ln V + \frac{3}{2} \ln \beta - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)$$

2.4 物态方程

$$f_1 = -\ln V + \frac{3}{2} \ln \beta - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)$$

单粒子的平均压强贡献: $\bar{p} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} f_1 = \frac{1}{\beta V}$

系统压强: $p = N \bar{p} = \frac{N}{\beta V} = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V} \quad R = N_A k$

$pV = nRT$ 即为物态方程

单粒子的平均能量 $\bar{\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial \beta} f_1 = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} kT$

$$\Rightarrow U = N \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} NkT$$

- ✓ 理想气体物态方程的简单性来源于组成系统的微观粒子能量与位置空间的坐标 $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ 无关，即 $\varepsilon = \varepsilon(\overline{p})$. 因此，相空间中的位置坐标可以被积分而得 $Z_1 \sim V$.
- ✓ 对于双原子分子或多原子分子组成的理想气体，描述粒子的自由度 r 增加。但是，粒子的能量仍然与位置坐标 $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ 无关。所以仍然有 $Z_1 \sim V$. 物态方程不变.

2.5 经典极限

由前述可知,经典极限条件为 $e^\alpha \gg 1$

应用到单原子分子理想气体,则有

$$\begin{aligned} e^\alpha &= \frac{z_1}{N} = \frac{V}{Nh^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \\ &= \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \gg 1 \end{aligned}$$

由此可见,

经典极限条件在下列三种情况下越容易满足:

- 1), $\frac{N}{V}$ 愈小, 即气体愈稀薄
- 2), 温度愈高
- 3), 分子质量 m 愈大.

* 实验发现: 在 $1 P_n$ 下, 处于沸点时, 除 H_e 之外, 一般气体都能满足上面的经典极限条件.

经典极限条件的其它表述:

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

$$\Rightarrow \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg h \cdot \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{1/2}$$

分子热运动的平均能量 $\varepsilon_{thermal_ave} \sim kT$

则: $2mkT = 2m\varepsilon_{thermal_ave} = p_{thermal_ave}^2$

$$\therefore h \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{1/2} = \frac{h}{\sqrt{\pi} p_{thermal_ave}} \sim \lambda_{thermal_ave}$$

$\lambda_{thermal_ave}$ 即粒子德布罗意波的平均热波长.

若将 $\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ 理解为气体中分子的平均距离: d_{ave} ,

则经典极限条件可以表述为:

$$\lambda_{thermal_ave} \ll d_{ave}$$

若令 $n = \frac{N}{V}$, 则经典极限条件可以表述为:

$$n\lambda_{thermal_ave}^3 \ll 1$$

3 麦克斯韦速度分布率

仍然考虑组成理想气体的单粒子的统计行为.

微观状态的描述: $(p_x, p_y, p_z; x, y, z; \dots)$, 允许有其它自由度.

粒子能量: $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \varepsilon'$

由于理想气体假设, ε' 与 (x, y, z) 无关,
也与 (p_x, p_y, p_z) 无关.

μ 空间体积元 dw 与微观状态的关系:

$$\frac{dw}{h^r} = \frac{dxdydz}{h^3} dp_x dp_y dp_z \frac{dw'}{h^{r-3}}$$

配分函数:

$$Z_1 = \int e^{-\beta\varepsilon} \frac{dw}{h^r} = \int e^{\frac{-\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{dxdydz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \int e^{-\beta\varepsilon'} \frac{dw'}{h^{r-3}}$$
$$= Z_1^S Z_1'$$

其中 $Z_1^S = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$ 为单原子粒子的配分函数,

Z_1' 为其它自由度积分得到的归一化常数.

粒子在能量 ε 上一个相格内的概率:

$$p(\varepsilon) = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta\varepsilon}$$

粒子在 (p_x, p_y, p_z) 的 $dp_x dp_y dp_z$ 相体积内的概率:

$$\begin{aligned} & f(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dx dy dz}{h^3} \frac{dw'}{h^{r-3}} dp_x dp_y dp_z \\ &= e^{\frac{-\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \frac{1}{Z_1} \int \frac{dx dy dz}{h^3} \int e^{-\beta \varepsilon'} \frac{dw'}{h^{r-3}} \\ &= e^{\frac{-\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \frac{V}{Z_1^S h^3} \\ &= \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{\frac{-\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \end{aligned}$$

即概率密度为

$$\begin{aligned} f(p_x, p_y, p_z) &= \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{\frac{-\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \\ &= \left(\frac{1}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{\frac{-1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \end{aligned}$$

变量变化

$$f_{\vec{p}}(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$\begin{aligned} dp_x dp_y dp_z &= d(mv_x) d(mv_y) d(mv_z) \\ &= m^3 dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

$$\Rightarrow f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) = m^3 f_{\vec{p}}(p_x, p_y, p_z)$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{\frac{-m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

即为平动速度分布率

速率分布率

$$f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f_v(v, \theta, \varphi) dv d\theta d\varphi$$

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

$$f_v(v, \theta, \varphi) = v^2 \sin \theta f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z)$$

$$= v^2 \sin \theta \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} v^2}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow f(v) &= \int d\theta d\varphi f_v(v, \theta, \varphi) \\
&= \int d\theta d\varphi v^2 \sin \theta f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) \\
&= \int d\theta d\varphi v^2 \sin \theta \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \\
&= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \\
&= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2}
\end{aligned}$$

可以验证上述概率密度

$$f_{\vec{p}}(p_x, p_y, p_z), f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z), f_v(v, \theta, \varphi), f(v)$$

都是归一化的。

例如：

$$\int f_{\vec{p}}(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z$$
$$= \int \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} e^{\frac{-1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$
$$= 1$$

概率统计的宏观效果、几种速率

1, 最概然速率 v_m

由速率分布律:

$$f(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{2}mv^2} \cdot v^2$$

概然最大值必须满足: $\left. \frac{d}{dv}(f(v)) \right|_{v=v_m} = 0$

$$\Rightarrow 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{d}{dv} \left(e^{-\frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{2}mv^2} \cdot v^2 \right) = 0$$

⇒

$$4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \left[\left(-\frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{2} m \cdot 2v\right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 + e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 2v \right] = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{m}{kT} v^2 + 2 = 0$$

$$\Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

物理应用：
计算粒子的速率分布

2, 平均速率 \bar{v}

由概率理论, 其定义为

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} v^3 dv$$

利用积分表 (可见汪书附录)

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$$

$$I_3 = \frac{1}{2\alpha^2}$$

$$\therefore \bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2 \left(\frac{m}{2kT} \right)^2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

物理应用:
讨论分子的膨胀
速率

3, 方均根速率 v_s

根据定义: $v_s = \sqrt{\overline{v^2}}$

$$\overline{v^2} = \int v^2 f(v) dv$$

$$= 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{2}mv^2} \cdot v^4 dv$$

利用: $I_4 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^{5/2}}$ --- 由积分表查得

⇒

$$\overline{v^2} = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8 \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2}} = \frac{3kT}{m}$$

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

物理应用：

计算分子的平均动能

比较有： $v_m < \bar{v} < v_s$

4 能量均分定理

能量均分定理:对于处在温度为T的平衡状态的经典系统粒子能量中每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$

* 能量均分定理是经典玻尔兹曼分布导出的一个重要物理推论.

一,理论推导

$$\text{设粒子的能量}\varepsilon = \text{动能} + \text{势能} = \varepsilon_p + \varepsilon_q$$

1), 粒子的自由度为 r , 则由经典力学可知: 动能可

表示为
$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2$$

其中 a_i 是正数, 可能是 q_i 的函数, 但与 p_i 无关。

先求 $\frac{1}{2} a_1 p_1^2$ 的平均值:

$$\begin{aligned} \overline{\frac{1}{2} a_1 p_1^2} &= \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\beta \varepsilon} \frac{dw}{h^r} & (Z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dw}{h^r}) \\ &= \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2} \frac{dp_1 dq_1}{h} \int e^{-\beta \varepsilon'} \frac{dw'}{h^{r-1}} \end{aligned}$$

其中:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\beta \varepsilon_{p_1}} dp_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} dp_1$$

$$= -\frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} p_1 e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} d\left(-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2\right)$$

$$= -\frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} p_1 d\left(e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2}\right)$$

$$= -\frac{1}{2\beta} \left(p_1 e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} dp_1 \right)$$

$$= \frac{1}{2\beta} \int e^{-\beta \varepsilon_{p_1}} dp_1$$

将此项插入原式,则有

$$\begin{aligned}\overline{\frac{1}{2}a_1p_1^2} &= \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2}a_1p_1^2 e^{-\beta\frac{1}{2}a_1p_1^2} \frac{dp_1dq_1}{h} \int e^{-\beta\varepsilon'} \frac{dw'}{h^{r-1}} \\ &= \frac{1}{Z_1} \frac{1}{2\beta} \int e^{-\beta\frac{1}{2}a_1p_1^2} \frac{dp_1dq_1}{h} \int e^{-\beta\varepsilon'} \frac{dw'}{h^{r-1}} \\ &= \frac{1}{Z_1} \frac{1}{2\beta} Z_1 = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT\end{aligned}$$

同理:对任意的动能中的平方项,可得:

$$\overline{\frac{1}{2}a_i p_i^2} = \frac{1}{2}kT$$

2),若势能项中有一部分可表示为平方项,如:

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

其中 b_i 都是正数,有可能是 $q_{r'+1}, \dots, q_r (r' < r)$ 的函数,且 a_i 也只可能是 $q_{r'+1}, \dots, q_r$ 的系数,与 $q_1, \dots, q_{r'}$ 无关,则同样可以证明:

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

这就证明了:

能量 ε 中每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2} kT$

二, 物理应用

1, 单原子分子

\therefore 单原子 \therefore 只有平动.

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

根据能量均分定理, 分子平均能量

$$\bar{\varepsilon} = 3 \times \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT$$

单原子分子理想气体 \Rightarrow 没有相互作用势能

\Rightarrow 总能量即为平动动能 $\therefore U = \frac{3}{2} NkT$

定容热容量 C_v 为 $C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} Nk$

由热力学公式: $C_p - C_v = nR = Nk$

则 $C_p = \frac{5}{2} Nk$

$\therefore r = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1.667$

此结果与实验值符合得很好
(实验值见下页)

***注意:**在前面的讨论中,完全没有考虑原子内的电子影响,但事实上由量子理论可以证明原子内的电子对热容量没有贡献.

表 7.2

气 体	温度 (K)	γ
氦 (He)	291	1.660
	93	1.673
氖 (Ne)	292	1.642
氩 (Ar)	288	1.650
	93	1.690
氪 (Kr)	292	1.689
氙 (Xe)	292	1.666
钠 (Na)	750—926	1.680
钾 (K)	660—1000	1.640
汞 (Hg)	548—629	1.666

汪志诚书表 7.2

2, 双原子分子

∴ 双原子

∴ 存在平动+转动+内部相对运动 (∴ 非刚体)

$$\therefore \varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad \text{质心平动能}$$

$$+ \frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2) \quad \text{绕质心转动能}$$

$$+ \frac{1}{2\mu} p_r^2$$

相对动能

$$+ u(r)$$

相对势能

* 若不考虑双原子间的相对运动,则分子平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT \quad \Rightarrow \quad U = \frac{5}{2} NkT$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{5}{2} Nk \quad C_p = \frac{7}{2} Nk$$

$$\Rightarrow r = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1.40$$

除了低温下的氢气,其它双原

子分子气体均与实验符合很好.

(实验值见下页)

若考虑相对运动,则为简谐振动,给出2个自由度

表 7.3

气 体	温度 (K)	γ
氢 (H_2)	289	1.407
	197	1.453
	92	1.597
氮 (N_2)	293	1.398
	92	1.419
氧 (O_2)	293	1.398
	197	1.411
	92	1.404
CO	291	1.396
	93	1.417
NO	288	1.38
	228	1.39
	193	1.38
HCl	290—373	1.40

(汪志诚书表7.3)

3, 固体

其原子在平衡位置附近作微振动. 应用简谐振动的理想模型.

1), 各原子的振动是相互独立的简谐振动

2), 各自由度上的简谐振动也各自独立.

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

由能量均分定理: $\bar{\varepsilon} = 3kT$

则内能为 $U = 3NkT$

$$\Rightarrow C_v = \frac{dU}{dT} = 3Nk$$

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3Nk$$

此结果与1818年杜隆.珀蒂的实验结果相符.但是后来的低温阶段发现,此经典理论结果与实验存在较大偏差,是变化规律的不同,应是理论不能适用的征兆.

三, 平衡辐射, 紫外灾难

1, 由电磁场的线性叠加原理和数学的傅立叶分解
⇒ 空腔内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波的叠加.

单色平面波: $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$

2, 辐射平衡时, 满足空腔内的周期性边界条件

传播方向
有三个自
由度

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} = \frac{2\pi n_x}{L_x}; n_x = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \\ k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y} = \frac{2\pi n_y}{L_y}; n_y = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \\ k_z = \frac{2\pi}{\lambda_z} = \frac{2\pi n_z}{L_z}; n_z = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \end{array} \right.$$

3,由电动力学可知,平面电磁波在传播方向确定后,电场 \vec{E} 的振动还有两个独立的偏振方向.

4,由标准波动方程:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{C^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = 0$$

$$\Rightarrow v_{\text{传播}} = \frac{\lambda}{T} = \frac{2\pi / T}{2\pi / \lambda} = \frac{\omega}{k} = C$$

5,在体积为 V 的空腔内电磁场辐射平衡以后,波矢在 $dk_x dk_y dk_z$ 的范围内,辐射场振动(考虑传播方向,偏振方向,频率大小)的模数为(参考量子态数的统计)

$$2 \cdot dn_x dn_y dn_z$$

2—偏振因子

$$= 2 \cdot \left(\frac{dk_x}{2\pi} L_x \right) \cdot \left(\frac{dk_y}{2\pi} L_y \right) \cdot \left(\frac{dk_z}{2\pi} L_z \right)$$

$$= \frac{V}{4\pi^3} dk_x \cdot dk_y \cdot dk_z$$

进一步,波数在 $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + d\mathbf{k}$ 范围内的模数,则需对波矢的立体角积分:

$$\iint_{\Omega} \frac{V}{4\pi^3} dk_x \cdot dk_y \cdot dk_z$$

$$= \frac{V}{4\pi^3} k^2 dk \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

又 $\because \omega = ck$ 代入

\therefore 在体积 V 内, 圆频率在 $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 的范围内, 辐射场的振动总模数为

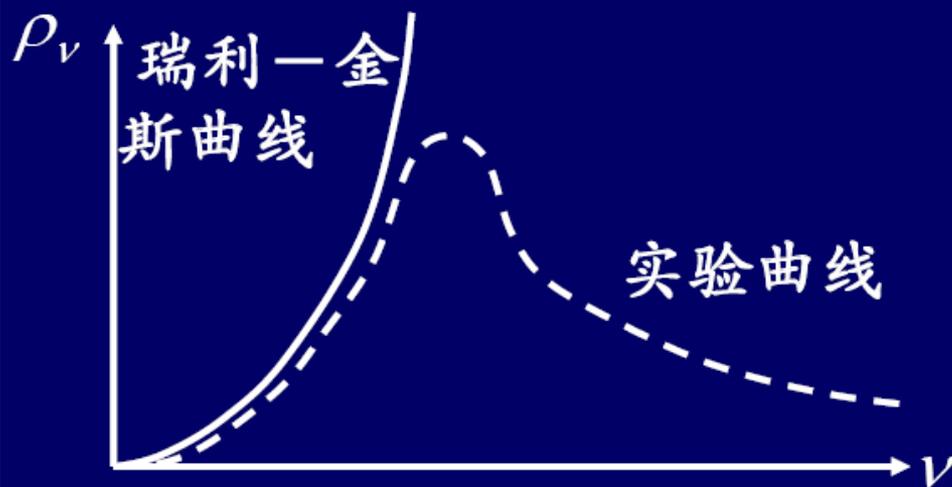
$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 d\left(\frac{\omega}{c}\right) \\ &= \frac{V}{\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{c^2} \cdot \frac{1}{c} d\omega \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \end{aligned}$$

6.由能量均分定理:在温度为 T 时,每一振动的自由度的平均能量为 $\bar{\omega} = kT$,所以在体积 V 内,在 $d\omega$ 范围内平衡辐射的内能为:

$$U_{\omega} d\omega = D(\omega) \cdot kT d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega$$

称为 **瑞利-金斯公式**

7.瑞利-金斯公式的理论曲线和实验曲线的比较由右图给出:



可见:由能量均分定理得到的瑞利-金斯公式在低频部分和实验符合的非常好.

8, 紫外灾难

1), 理论曲线和实验曲线相比在高频部分差异很大

2), 有限温度下的总能量:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\infty} U_{\omega} d\omega \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 kT d\omega \rightarrow \infty \end{aligned}$$

总能量发散

✓ 紫外灾难在量子理论中得到解决.

5 理想气体的内能与热容量

上节根据经典统计的能量均分定理讨论了理想气体的内能和热容量，所得结果与实验结果大体相符，但是有几个问题没有得到合理的解释：

第一，原子内的电子对气体的热容量为什么没有贡献。

第二，双原子分子的振动在常温范围内为什么对热容量没贡献。

第三，低温下氢的热容量所得结果与实验不符。

这些问题都要用量子理论才能解释。

本节以双原子分子理想气体为例讲述理想气体内能和热容量的量子统计理论。

如果暂不考虑原子内电子的运动，在一定近似下双原子分子的能量可以表为平动能 ε^t ，转动能 ε^r ，振动能 ε^V 之和

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^V + \varepsilon^r$$

以 ω^t ， ω^r ， ω^V 分别表示平动，转动，转动能级的简并度，则配分函数 Z_1 可表为

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = Z_1^t \cdot Z_1^V \cdot Z_1^r$$

这就是说，总的配分函数 Z_1 可以写成平动配分函数 Z_1^t ，振动配分函数 Z_1^V ，和转动配分函数 Z_1^r 之积。

双原子分子理想气体的内能为

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \\ = U^t + U^V + U^r$$

定容热容量为

$$C_V = C_V^t + C_V^V + C_V^r$$

即内能和热容量可以表为平动，转动和振动等项之和。

首先考虑平动对内能和热容量的贡献：

$$Z_1^t = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

因此

$$U^t = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^t = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT \quad \longrightarrow \quad C_V^t = \frac{3}{2} Nk$$

与由经典统计的能量均分定理得到的结果一致。

在一定的近似下双原子分子中两原子的相对振动可以看成线性谐振子。以 ω 表示振子的圆频率，振子的能级为

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

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

振动配分函数为

$$Z_1^V = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)}$$

利用公式

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

可以将振动配分函数 Z_1^V 表达为

$$Z_1^V = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

因此振动对内能的贡献为

$$U^V = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^V = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

式中第一项是N个振子的零点能量，与温度无关；第二项是温度为T时N个振子的热激发能量。

振动对定容热容量的贡献为

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

引入振动特征温度 θ_V $k\theta_V = \hbar\omega$

因此振动对内能和定容热容的贡献可以改写为

$$U^v = \frac{Nk\theta_V}{2} + \frac{Nk\theta_V}{e^{\frac{\theta_V}{T}} - 1} \quad C_V^v = Nk \left(\frac{\theta_V}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_V}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_V}{T}} - 1 \right)^2}$$

一般双原子分子的振动特征温度是 10^3 的量级，即在常温下有，

$$k\theta_V = \hbar\omega \gg kT$$

因此近似有

$$U^V = \frac{Nk\theta_V}{2} + Nk\theta_V e^{-\frac{\theta_V}{T}}$$

$$C_V^V = Nk \left(\frac{\theta_V}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_V}{T}}$$

由此，在常温下，振动自由度对热容量的贡献趋于零。

双原子分子的转动对内能和热容量的贡献讨论较为复杂，请同学们参考教材内容自学。

6 理想气体的熵

为了简单起见，我们只讨论单原子理想气体的熵。

在量子统计理论中理想气体熵函数的统计表达式由B-E统计给出：

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N!$$

Z_1 代入，并应用 $\ln N! = N(\ln N - 1)$ 的近似，可得单原子理想气体的熵为

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]$$

它与根据热容量等实验数据求得的熵符合得很好。

如果应用经典统计理论，根据熵的M-B统计表达式，单原子理想气体的熵为

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) \right]$$

二式加以比较，可以看出

第一，由量子统计给出的结果符合熵为广延量的要求，说明将非定域系熵的统计表达式加上一 $k \ln N!$ 是正确的；而经典统计给出的结果不符合广延性的要求。

第二，量子统计给出的熵是绝对熵，其中不含任意数；而在经典统计中，相应于数值 h 的不同选择，熵有不同的相加常数。不过，在所考虑的单原子理想气体问题中，分子只有平动能量，而平动能量是准连续的。只要选择 $h=h_0$ ，并计及粒子全同性原理而引入 $-k\ln N!$ 的改正项。经典统计就与量子统计式一致了。

最后讨论单原子理想气体的化学势。以 μ 表示一个分子的化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$

代入自由能统计表达式,有

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N}$$

代入 Z_1 的表达式,得

$$\mu = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \right]$$

对于理想气体

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \leq 1$$

所以理想气体的化学势是负的

7 固体热容的爱因斯坦理论

1, 固体热容量的经典模型

对固体中的每一个原子由简谐振动的模型来近似并应用能量均分定理。—其理论结果在高温和室温阶段与实验符合,但在低温范围内与实验定性的不符合。

2, 固体热容量和爱因斯坦理论

爱因斯坦利用量子理论分析固体的热容量,其结果--能定性地解释在低温段的实验规律。

爱因斯坦模型:

1), 固体中的N个原子, 有3N个自由度—可看作3N个振动的振子.

2), 在同一时刻, 3N个振子的振动频率均相同, 振子的能级可表示为:

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

- ✓ 每一个原子的受力情况相同, 原子质量相同
→ 振动频率相同

逻辑分析和演绎:

1), 由于振子定域在各个原子的平衡位置振动, 所以振子是可以分辨的, 所以遵从玻尔兹曼的分布, 配分函数为:

$$\begin{aligned} z_1 &= \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \xrightarrow{\omega_l \rightarrow 1} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \beta \hbar \omega} \end{aligned}$$

利用泰勒展开式: $\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n \quad (|x| < 1)$

$$\therefore z_1 = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

2), 固体的内能为: $U = -(3N) \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1$

$$U = -3N \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}} \cdot \frac{-\frac{\hbar \omega}{2} e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) - \frac{\beta \hbar \omega}{2} (-e^{-\beta \hbar \omega}) \cdot (-\hbar \omega)}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2}$$

$$= 3N \frac{\hbar\omega}{2} \cdot \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega} + 2e^{-\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^2}$$

$$= 3N \frac{\hbar\omega}{2} \cdot \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

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

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

零点能 + 热激发能量

3), 定容热容量为:

$$\begin{aligned}c_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right) \\&= 3N\hbar\omega \cdot \frac{e^{\beta\hbar\omega} \cdot \left(-\frac{\hbar\omega}{kT^2}\right)}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \\&= 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2}\end{aligned}$$

讨论:

1), 当固体高温时,

$$\frac{\hbar \omega}{kT} \ll 1$$

$$\Rightarrow e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{kT}$$

$$\begin{aligned} c_v &= 3Nk \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{1 + \frac{\hbar \omega}{kT}}{\left(1 + \frac{\hbar \omega}{kT} - 1 \right)^2} \\ &= 3Nk \left(1 + \frac{\hbar \omega}{kT} \right) \approx 3Nk \end{aligned}$$

与固体热容量的经典模型的结论相一致.

2), 当固体低温时,

$$\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$$

$$\Rightarrow e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \approx e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

$$\therefore c_v \approx 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

\therefore 当 $T \rightarrow 0$ 时, $c_v \rightarrow 0$

这与实验结果能定性地符合.

3), 爱因斯坦模型与实验结果虽然在定性上相吻合, 但是在定量上尚存在较大差异. 其合理的部分考虑了微观能级量子化的物理.

4) 关于固体热容的精确的理论是 **德拜理论** (以后会讲)

8 顺磁固体的热容量

我们只讨论最简单的情形，假定磁性离子的总角动量量子数为 $1/2$ ，其磁矩大小为

$$\mu = -e\hbar / 2m$$

配分函数为 $Z_1 = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}$

顺磁性固体的磁化强度可通过配分函数求出

$$M = \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1$$

n 表示单位体积中的磁性离子数，代入得

$$M = n\mu \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = n\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

在弱场或高温极限下 $\mu B / kT \ll 1$,

$$M = \frac{n\mu^2}{kT} B$$

这就是熟知的居里定律.

在强场或低温极限下 $\mu B / kT \gg 1$, 简化为

$$M = n\mu$$

此式意味着, 几乎所有的自旋磁矩都沿外磁场方向, 磁化达到饱和。

顺磁性固体单位体积的内能为

$$u = -n \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -n\mu B \tanh \frac{\mu B}{kT} = -MB$$

这是顺磁体在外场中的势能。

9 负温度状态

1, 负温度概念

指存在这样一类系统, 当系统的内能增加时, 熵函数不随内能单调地增加, 反而是减小.

这里所谓的“温度”的定义是根据能级理论下的热力学.

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q = \frac{1}{T} (dU - Ydy)$$

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

2,性质

当一个负温状态的系统与一个正温状态的系统进行热接触时,研究发现负温状态的内能要高于正温状态,因为热量在系统内部的转移是从负温部分传到正温部分.

从冷到热的次序为

$+0k, \dots +300k, \dots +\infty k, -\infty k, \dots -300k, \dots -0k$



冷

热

3, 系统存在负温状态的条件

1), 粒子的能级必须有上限;

2), 负温系统必须与正温系统隔绝.

4, 核自旋系统

考虑一费米子系统, 含费米子数为 N 个, 在外磁场 ($y = \vec{B}$) 的作用下, 能量的可能取值为,

$\pm \varepsilon = \pm \frac{Be \hbar}{2m}$ 其中含 $+\varepsilon$ 的个数为 N_+ , 含 $-\varepsilon$ 的

个数为 N_- , 显然:

$$N_+ + N_- = N$$

系统的能量为 $E = (N_+ - N_-)\varepsilon = U$

$$\Rightarrow \begin{cases} N_+ = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) \\ N_- = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \end{cases}$$

考虑费米系统的状态统计,其系统的微观状态数为

$$\Omega = C_N^{N_+}$$

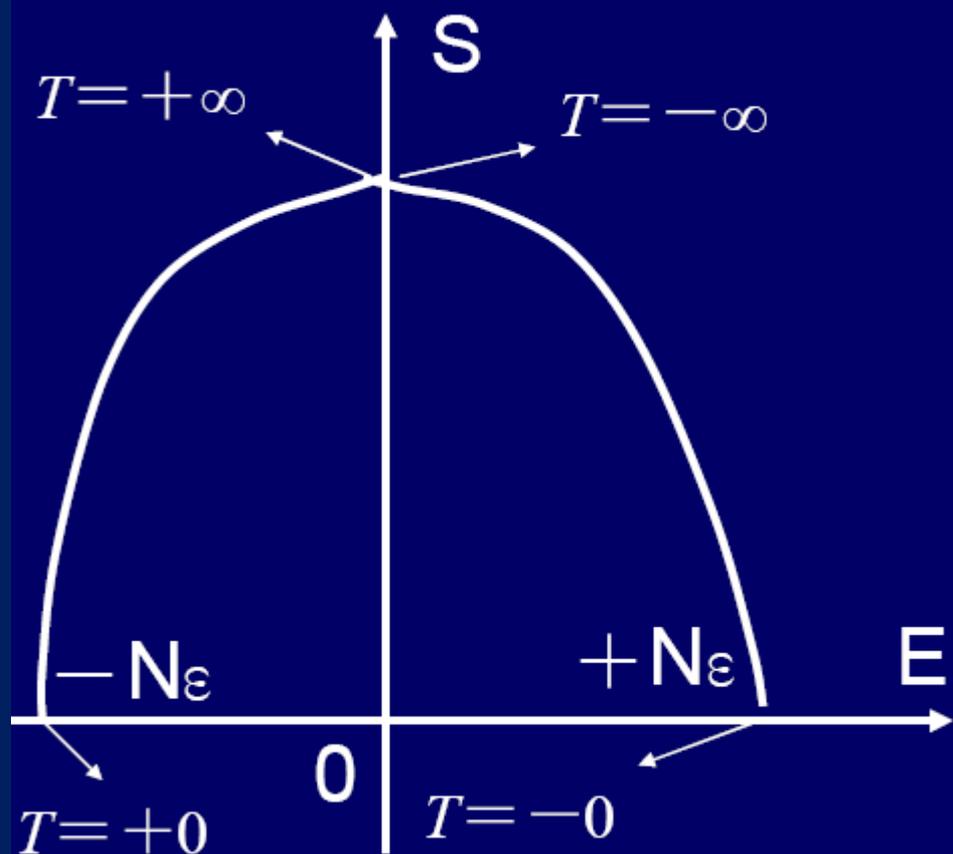
∴ 核自旋系统的熵为

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

利用近似公式: $\ln m! = m (\ln m - 1)$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{aligned} S &= k [N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-] \\ &= Nk \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \right] \\ \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\bar{B}} = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E} \end{aligned} \right.$$

“温度”，内能和熵的关系如下图



注：因为熵直接与系统的状态的出现概率相联系，所以这里自发的状态仍沿着熵增大的方向进行。

对整个孤立系统而言，能量最低原则，不是最基本的原则。