

热力学 统计物理 笔记

原生生物

* 袁业飞老师课堂笔记 (插图来自袁老师), 与原讲义的差异包括:

- 修正了部分错误, 分节均匀化, 省略了部分非重点内容;
- 基本统一了记号 (如 \simeq 表示发生了等价小量/无穷近似, \approx 表示发生了数值近似, \propto 表正比);
- 补全了一些逻辑与推导, 调整了部分概念顺序以方便理解。

目录

| | |
|--------------------|----|
| 一 热力学系统及其热力学势 | 3 |
| §1.1 系统 平衡态 | 3 |
| §1.2 热力学第零定律 温度 | 4 |
| §1.3 热力学第一定律 内能 | 4 |
| §1.4 热力学第二定律 熵 | 5 |
| §1.5 热力学势 | 7 |
| §1.6 热力学第三定律 绝对熵 | 8 |
| 二 典型热力学系统 | 9 |
| §2.1 单原子理想气体 | 9 |
| §2.2 范德瓦尔斯气体 | 10 |
| §2.3 磁介质系统 | 11 |
| §2.4 光子气体 | 11 |
| §2.5 其他物态 | 12 |
| 三 相变和临界现象 | 12 |
| §3.1 单元系的平衡条件 | 12 |
| §3.2 更多平衡条件 | 12 |
| §3.3 气液相变 | 13 |
| §3.4 临界现象 | 15 |
| §3.5 铁磁-顺磁相变 | 16 |
| §3.6 朗道理论 | 16 |
| 四 理想经典气体的统计理论 | 17 |
| §4.1 玻尔兹曼分布 | 17 |
| §4.2 热力学的统计表达 | 18 |
| §4.3 玻尔兹曼系统 | 19 |
| §4.4 理想单原子分子气体 | 20 |
| §4.5 能均分定理与双原子分子气体 | 21 |

| | |
|--------------------------|-----------|
| §4.6 理想气体的化学反应 | 23 |
| §4.7 固体比热 | 24 |
| §4.8 顺磁性固体 | 25 |
| 五 理想量子气体的统计理论 | 26 |
| §5.1 玻色系统与费米系统 | 26 |
| §5.2 玻色气体理论 | 27 |
| §5.3 费米气体理论 | 30 |
| §5.4 典型玻色气体与性质 | 31 |
| §5.5 典型费米气体与性质 | 33 |
| 六 系综理论 | 36 |
| §6.1 系综基本思想 | 36 |
| §6.2 微正则系综 | 38 |
| §6.3 正则系综 | 39 |
| §6.4 伊辛模型 | 43 |
| §6.5 巨正则系综 | 47 |

一 热力学系统及其热力学势

§1.1 系统 平衡态

阿伏伽德罗常数: $N_A = \frac{1g}{m_u} \approx 6.02 \times 10^{23}$, 联系宏观量与微观量。

* 如大气一立方米约 2.56×10^{25} 个粒子, 为阿伏伽德罗常数量级
考虑的系统分类:

1. 孤立系统: 粒子数 N 、能量 E 、体积 V 固定 [无物质能量交换]
2. 封闭系统: 粒子数 N 、温度 T 、体积 V 固定 [只有能量交换]
3. 开放系统: 化学势 μ 、温度 T 、体积 V 固定 [物质能量均有交换]

* 以系统的平衡态为主要研究对象, 上述参量均为宏观条件

* 达到平衡态时间-弛豫时间 $\tau \sim \frac{\phi}{\dot{\phi}}$ [在某时标下刻画]:

1. 碰撞时标

假设分子是刚体, 考虑碰撞截面 $\sigma \sim \pi d^2$, 其中 d 为分子半径量级, 则平均自由程 $\lambda \sim \frac{1}{n\sigma}$, 大约 $1.29 \times 10^{-7}m$, 而平均自由时间 $\tau \sim \frac{\lambda}{v} \sim 2.81 \times 10^{-10}s$, 因此很快达到局部热平衡 [LTE]。

2. 动力学时标

对系统尺度 $l \sim 1m$, 压强等扰动以声速传播, 则传播时间 $\tau \sim 3.02 \times 10^{-3}s$, 扰动容易抹平。

3. 热传导时标

假设房间边长 l , 产生温差 $\Delta T = T_1 - T_2$, 传导热量 $\Delta Q = C_V \rho l^3 \Delta T$, 而传导率 $\dot{\Delta Q} = -\kappa \frac{dT}{dz} A$, 于是 $\tau \sim 3.4 \times 10^4 s$ 。也即整体热平衡建立很慢。

4. 扩散时标

密度增加的扰动, 粒子数 $\Delta N \sim \Delta n l^3$, 扩散率 $\dot{\Delta N} = D \frac{d\Delta n}{dz} A$, 于是 $\tau \sim 5.3 \times 10^4 s$ 。

* 由于 LTE 容易达到, 很多时候对非平衡态 (如研究流体时) 假设有局域热平衡, 也即假设充分碰撞 [当相互作用很弱时, 如等离子体可能情况, 无法用流体力学近似, 只能对每个粒子计算]

对于一个系统, 在平衡态时, 只需要确定部分宏观条件, 就可以确定系统的状态, 这样一组参数称状态参量。[可用坐标表示, 状态参量张成空间 (相空间) 的点对应平衡态]

相空间作用: 状态看作点、状态变化看作曲线后可用微分几何研究, 如 $dU = TdS - pdV$ 看成一形式, 外微分为 0 得到 $dT \wedge dS = dp \wedge dV$, 这就是麦克斯韦关系。

结论: 物理量必须是态函数 [数学: 一形式是否恰当], 也即能写为状态参量的函数。

* 力学中, $E = H(q, p) \in \mathbb{R}$, 哈密顿量 H 是动量与坐标的函数; 类似地, 简单系统每个点的 S, U 可以看成 p, V 的函数, 从而作为态函数。

状态参量的选取和具体系统有关 [热力学理论的普适], 可能具有不同类型:

1. 力学参量: 压强等
2. 几何参量: 体积等
3. 化学参量: 粒子数等
4. 热参量: 温度等
5. 电磁参量: 极化强度、磁矩等

* 于是平衡态也可分类为不同平衡, 如力学平衡、热平衡、化学平衡……

物理量区分: 广延量 (一般大写字母, 与物质多少成正比) 与强度量 (一般小写字母, 与物质多少无关)

§1.2 热力学第零定律 温度

热力学第零定律: 两系统 A、B 都与 C 热平衡, 则 A 与 B 也热平衡。

* 于是自然有状态函数相同, 记为 t , 称为温度 (每个系统的函数形式未必一样)

* 对 A 系统, $t = t_A(p_A, V_A)$ 可以写为 $f_A(p_A, V_A, t) = 0$, 对 B、C 同理, 这个方程依赖物质性质, 因此称为物态方程 [Equation of State]。

温度测量-选择理想气体作为测温物质 (气体足够稀薄), 状态方程 $pV = RT$, 对不同 p 测量 $V-t$ 图, 在 t 轴交于一点, 即绝对零度。

理想气体温标: 选取绝对零度为温度零点, 额外定水三相点温度 273.16K , 即可得到温度 $T = 273.16\text{K} \times \frac{p}{p_t}$, 其中 p 为当前压强, p_t 为三相点压强。

* 摄氏温度为热力学温度数值 +273.15

物态方程测量: 体胀系数 $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 、压强系数 $\beta_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ 、等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

* 测量结果的适用范围应为测量时采集的数据范围

由 $f(p, V, T) = 0$ 计算偏导可得 $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1$, 于是 $\alpha_p = \kappa_T \beta_V p$ 。

1. 理想气体

$\alpha_p = \frac{1}{T}, \beta_V = \frac{1}{T}, \kappa_T = \frac{1}{p}$, 对 V 全微分可计算得 $\frac{pV}{T}$ 为常数, 记为 R 。

2. 更精确的实验结果

$\alpha_p = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{\sqrt{T^2}} \right), \kappa_T = \frac{1}{p} \left(1 + \frac{a}{\sqrt{T^2}} \right)$, 体积无穷时趋于理想气体 [边界条件]。考虑 $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_V$ 可以得到物态方程 $p \left(1 + \frac{a}{\sqrt{T^2}} \right) = Tf(V)$, 又由边界条件可得 $f(V) = \frac{R}{V}$ (扔高次项), 于是 $p \left(V + \frac{a}{T} \right) = RT$ 。

3. 混合理想气体

$p_i V = n_{m_i} RT$, 其中 p_i 代表分压, 求和可得到 $pV = \sum_i n_{m_i} RT$ 。

4. 范德瓦尔斯气体 [实际气体]

$\left(p + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - nb) = Nk_B T$, k_B 玻尔兹曼常数 $V \rightarrow \infty$ 时为理想气体。[b 可理解为最大密度控制, 斥力产生, 而 $p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$, 于是 a 可理解为吸引力产生。用平均场思想控制分子相互作用。]

5. 维里展开

维里展开 $pV \simeq k_B T + B(T)p + C(T)p^2 \dots$, 或 $pv \simeq k_B T + B'(T)\frac{1}{v} + C'(T)\frac{1}{v^2} \dots$, 其中 $v = \frac{V}{N}$ 为比容。[若已知分子作用力的势函数, 理论上可以计算系数。]

6. 固体、液体

α_p, κ_T 近似不变, $V = V_0 \exp(\alpha_p(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0))$, 近似有 $V \simeq V_0 [1 + \alpha_p(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)]$ 。

7. 顺磁性固体

$\mathbf{m} \propto B, \mathbf{m} \propto \frac{1}{T}$, 其中 \mathbf{m} 为磁化强度 [单位体积磁矩], 局里定律 $M = \frac{C}{T} B$, M 为总磁矩 $\mathbf{m}V$ 。[总磁矩有限, 因此局里定律适用于磁场强度较低范围。]

* 铁磁性: Hesseberg 模型, 势能 $V \sim -J\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j$ 来自短程自旋的相互作用 [于是同向时势能最低, 这样引起的自旋同向聚集的范围称为磁畴], 从而表现出磁性。

§1.3 热力学第一定律 内能

1. 体积功

对流体, 外界对系统做的体积变化功: $dW = -pdV$, 准静态过程下 $W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$ 。[不可逆: 做功更少]

* 这里 d 表示形式上的无穷小量, 而非全微分, 其积分与过程有关, 而 d 代表全微分, 积分结果只与初末态有关

2. 表面张力功

考虑二维液面, 线框一边可移动 [注意有上下两面], 长度 l , 单位长度表面张力 γ , 向外拉 dx , 则外界做功 $dW = Fdx = 2\gamma ldx = \gamma dA$ (A 为两个面面积改变)。

3. 电介质

考虑大量电偶极子, 取向极化 [外场引起取向改变] 过程外界做功: 电极化矢量 $P = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum_i \vec{p}_i}{\Delta V}$, 于是 $dW = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum_i \vec{e} \cdot d\vec{p}_i}{\Delta V} = \vec{e} \cdot dP$ 。

4. 磁介质

类似电偶极子, 考虑大量分子环流, 磁化强度 $\mathbf{m} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum_j \vec{\mu}_j}{\Delta V}$, 取向磁化过程中外界做功实质是变化的磁场产生的电动势对分子环流做功, 即 $V_j = -B \cdot \frac{d\vec{a}_j}{dt}$, 于是类似得做功 $B \cdot d\mathbf{m}V = B \cdot dM$ 。

一般功的表达式: $dW = Ydy$, y 为广义位移, Y 为相应的广义力, 如流体 $y = V, Y = -p$, 二维液面 $y = A, Y = \gamma$, 电介质 $y = P, Y = \epsilon$, 磁介质 $y = M, Y = B$ 。

焦耳实验结果-能量守恒 [由于 $p-V$ 图像上每个点代表平衡态, 曲线意味着准静态过程, 也即视为每个状态达到平衡, 过程可逆]: 无论是否经历准静态过程, 内能在两个平衡态间的变化恒定, 于是内能是一个态函数 [局域热平衡下, 剖分为若干平衡态 $U = \sum_i U_i$]。

内能改变: $dU = dW + dQ$, 即热力学第一定律。

热力学无法得到内能表达式, 通过热容 $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ 测量, 定义 V 不变时热容为定容热容 (由于 $dW = -pdV = 0, dU = dQ$), 可得 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, p 不变时热容为定压热容, 类似推导有 $C_p = \left(\frac{\partial(U+pV)}{\partial T}\right)_p$, 记态函数焓 $H = U + pV$, 则 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 。

对理想气体而言, 内能只与温度有关 [焦耳定律], 即 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, 于是

$$U(T) = U(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{dU}{dT} dT = \int_{T_0}^T C_V dT$$

若 C_V 为常数积分即为 $C_V(T - T_0)$ 。而由理想气体物态方程, $C_p = C_v + n_m R$, 记绝热指数 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ 。

§1.4 热力学第二定律 熵

1. 等温过程

一般通过与某恒温热源 [热容非常大的物体] 接触达到, 由于 pV 恒定, 可直接推出

$$W = -RT \ln \frac{V_B}{V_A}, Q = -W = RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

。

2. 绝热过程 [$dQ = 0$]

全微分可知 $Vdp + \gamma p dV = 0$, 积分得 $pV^\gamma = C$, 这样得到的曲线称为绝热线, 由于 γ 定义其大于 1, 因此比等温线更陡 (此时也有 $TV^{\gamma-1}, T^\gamma p^{1-\gamma}$ 恒定)。

卡诺循环: 等温膨胀、绝热膨胀、等温压缩、绝热压缩四过程进行循环。

不妨考虑 1 mol 理想气体, 假设第一、三过程对应的温度是 T_1, T_2 , 四过程前的体积为 V_1, V_2, V_3, V_4 , 根据能量守恒 (循环前后内能不变, 绝热过程无吸放热), 总做功应等于第一过程的吸热 $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ 减第三过程的放热 $-Q_2 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$, 而根据绝热过程可推出 $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$, 也即系统对外做功

$$-W = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

于是热功转化效率

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

* 另一个看法：卡诺循环中 $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$ (注意只有 1、3 过程中 Q 非零)，于是 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ 。将任何可逆循环剖分成微小的卡诺循环叠加可知对任何循环过程有

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

于是 $\frac{dQ}{T}$ 积分与路径无关 [$\frac{1}{T}$ 是 dQ 的积分因子]，可以定义一个势能 S 作为态函数，满足 $\int_i^f \frac{dQ}{T} = S_f - S_i$ ，这样定义的势能称为熵。

* 数学上：将 $\frac{dQ}{T}$ 写为 $(a_T, a_V) \cdot (dT, dV) = \vec{a} \cdot d\vec{l}$ ，即有

$$\oint \vec{a} \cdot d\vec{l} = 0 \Rightarrow \nabla \times \vec{a} = 0 \Rightarrow \vec{a} = \nabla S$$

这里的 S 即为熵。

* 对理想气体， $dQ = C_V dT + p dV$ ，乘 $\frac{1}{T}$ 后有 $\frac{dQ}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$ ，积分与过程无关，因此不考察卡诺循环也可以得到 $\frac{1}{T}$ 是积分因子，定义

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV$$

也可以引入熵 [但物理含义不明确]。

若 C_V 恒定，对理想气体有

$$S_f - S_i = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

* 注意这些熵的定义与卡诺循环讨论都依赖于工作物质，前述的 T 也为理想气体温标推导的结果

热力学第二定律：本质是热力学过程具有方向性。

克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

开尔文表述：不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其他变化。

(克劳修斯表述对应制冷机，开尔文表述对应热机，利用可逆热机，可以由反证互相推导)

* **卡诺定理：**所有工作于两个确定温度间的热机中，可逆热机效率最高。[由此知一切可逆热机效率相等] 利用卡诺定理定义温标：假设某种温标下温度 $\theta_1 > \theta_2$ 间的可逆热机效率 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ ，其中 Q_1 为吸热， Q_2 为放热，考虑 θ_1 到 θ_3 、 θ_3 到 θ_2 的两热机传递可知必然有 $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$ ，因此可在水的三相点 273.16K 基础上定义热力学温标 $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*}$ 。[又称绝对温标，单位为 K]

考察热力学温标下的等温过程，由定义可知 $\oint \frac{dQ}{T^*} = 0$ ，因此对任何热力学系统也可以类似定义熵 $S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T^*}$ 。

另一方面，由于热力学温标与理想气体温标在三相点相同，且考虑卡诺循环效率可知 $1 - \frac{T_2^*}{T_1^*} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ，因此对理想气体而言绝对温标与理想气体温标等价，于是此后不特别说明即将 T 当作绝对温标。

* 仍可将 $\frac{1}{T}$ 作为积分因子

* 更高维空间，如 $dQ = \sum_{i=1}^N dU_i + \sum_{i=1}^N p_i dV_i$ ，利用热力学第二定律仍然可以证明 $\frac{1}{T}$ 是积分因子

熵增原理

孤立系统会自发向熵增加的方向演化。

* 考虑绝热自由膨胀 [下标 1] 结合可逆等温压缩 [下标 2] 的循环过程，由于这个过程中只有单一热源，必然外界对系统做功，否则违背热力学第二定律的开尔文表述。

由循环, $\Delta U = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta W_1 + \Delta W_2 = 0$, 于是外界对系统做功为 $W = \Delta W_1 + \Delta W_2 = -\Delta Q_1 - \Delta Q_2 > 0$, 由可逆, $-\Delta Q_2 = T(S_f - S_i)$, 而这即得到 $T\Delta S > \Delta Q_1$, 于是由 $\Delta Q_1 = 0$ 即得 $\Delta S > 0$. [不可逆过程下熵增大]

一般不可逆绝热膨胀: 通过复合可逆等温过程 [下标 2]、可逆绝热过程 [下标 3] 构成循环。由条件 $\Delta U = 0, \Delta Q_1 = \Delta Q_3 = 0$, 可逆等温过程温度为 T , 由热力学第一定律与开尔文表述可知 $\Delta W = -\Delta Q_2 = T\Delta S > 0$.

* 克劳修斯等式/不等式: $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$, 等号当且仅当过程可逆时成立。[严谨性问题: 非准静态时, 积分未必可进行]

* 更严谨的表述: 不可逆过程经过的中间状态 $\sum_i \frac{dQ_i}{T_i} < \int_i^f \frac{dQ}{T} = S_f - S_i$, 右侧为同样终末态的可逆过程。若绝热, 左侧为 0, 即有 $S_f > S_i$, 这也推出了熵增原理。

* 平衡态的严谨数学定义: 熵达到极大。

熵增 \Rightarrow 克劳修斯表述: 热量 Q 从热源 T_1 传到 T_2 引起的熵变是 $Q(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$, 因此只会自发从高到低。

熵增 \Rightarrow 开尔文表述: 若从单一热源吸热并做功, 总熵增等于热源熵增 $\Delta S = -\frac{Q}{T} < 0$, 矛盾。

绝热自由膨胀: 理想气体温度 T , 从 V_A 绝热自由膨胀到 V_B 熵变是 $nR \ln \frac{V_B}{V_A}$, 因此不可逆。

* 吉布斯佯谬: 若左侧白色气体, 右侧红色气体, 按上方情况应为熵增 $2nR \ln \frac{V_B}{V_A}$, 而若让颜色不断接近, 直到同种原子, 应不存在熵增? [解释: 本质是信息熵, 两种气体能区分和不能区分时微观状态数是完全不同的, 不存在极限情况]

* 统计解释: 玻尔兹曼熵 $S = k_B \ln \Omega$, 混乱程度度量, Ω 代表给定宏观条件时的微观状态数。

热力学角度对熵的直观解释: 等温情况下, $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$, 由热量无序性, 吸收热量时混乱程度也增加, 而温度表征内能, 内能越大自身混乱程度越大, 因此熵的直观理解是系统混乱程度增加的比例。

§1.5 热力学势

由热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$, 于是 $T = (\frac{\partial U}{\partial S})_V = T(S, V), p = -(\frac{\partial U}{\partial V})_S = p(S, V)$, 原则上联立消去 S 可得 $T = T(p, V)$ 。

* 特性函数: 适当选择自然参量 (如 U 的自然参量是 S, V , 类似切空间的自然基底) 后, 只需知道一个热力学函数, 就能通过偏导求得所均匀系统的全部热力学函数, 这个函数就是特性函数。

更多特性函数 [由勒让德变换得到, 利用 $d(ab) = adb + bda$ 在左右移动]:

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

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

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

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

$F = U - TS, H = U + pV, G = U + pV - TS$, 右侧的部分即为麦克斯韦关系。[可用于测量熵相关的难以测量的量]

* 自由能 F 由于 T, V 好控制而常用, 物理含义: 等温时准静态过程自由能减少等于对外做功 [$dT = 0 \Rightarrow dF = -pdV$]、等温等容时向 F 减少的方向演化 [$dF = dU - TdS < dU - dQ = -pdV = 0$]。(其他热力学势可类似分析)

* 麦克斯韦关系的另一个表述: $0 = ddU = dT \wedge dS - dp \wedge dV$ (对 H, F, G 外微分结果相同)。[几何意义: $T - S$ 图的面积元与 $p - V$ 图面积元相同, 即 $\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1 \Rightarrow \frac{\partial(T, S)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(x, y)}$ 。这里

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V$$

为 Jacobi 行列式, 取不同的基即得到四个麦克斯韦关系, 如取 S, V 即计算得到第一个]

实验角度: 希望变换为以 T, V, p 中的两个为参量。如考虑 $U(T, V)$, 由链式法则可计算出 (注意 V 一定时 $dU = dQ = TdS$, 于是 $(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{1}{T} (\frac{\partial U}{\partial T})_V = \frac{C_V}{T}$)

$$\begin{pmatrix} (\frac{\partial U}{\partial T})_V \\ (\frac{\partial U}{\partial V})_T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\frac{\partial S}{\partial T})_V & (\frac{\partial V}{\partial T})_V \\ (\frac{\partial S}{\partial V})_T & (\frac{\partial V}{\partial V})_T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\frac{\partial U}{\partial S})_V \\ (\frac{\partial U}{\partial V})_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{C_V}{T} & 0 \\ (\frac{\partial p}{\partial T})_V & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T \\ -p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_V \\ T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p \end{pmatrix}$$

于是

$$dU = C_V dT + \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right) dV$$

开系 化学势 巨热力学势

粒子数 N 可能改变时, $dU(S, V, N) = TdS - pdV + \mu dN$, 其中 μ 即定义为 $(\frac{\partial U}{\partial N})_{S, V}$ 。

类似有:

$$dH(S, p, N) = TdS + Vdp + \mu dN \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, p}$$

$$dF(T, V, N) = -SdT - pdV + \mu dN \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$

$$dG(T, p, N) = -SdT + Vdp + \mu dN \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p}$$

吉布斯自由能 G 的性质: 通过控制两个**强度量**不变时求偏导, 设 $G = Ng(T, p)$ 即得 $\mu = \frac{G}{N}$ 。[由于 V, S 与 N 成正比, 其他热力学势无法直接得到化学势, 于是考虑化学反应时常考虑吉布斯自由能]

* 广延量含义: $G(T, p, cN) = cG(T, p, N)$, $F(T, cV, cN) = cF(T, V, N)$, 左侧需要所有广延量变化相同倍数

对开系的控制: 常采用某大热源、粒子源控制系统的 T, μ 不变。[有粒子交换时平衡态 μ 一定, 证明见后] 于是利用勒让德变换, 得到易于控制 T, V, μ 而定义的 $dJ(T, V, \mu) = -SdT - pdV - N d\mu$, 有 $J = F - N\mu = F - G = -p(T, \mu)V$, 称为**巨热力学势**, 以 T, V, μ 为自然参量。

于是 $N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial p(T, \mu)}{\partial \mu} \right)_{T, V} V$, 即 $n = \frac{N}{V} = - \left(\frac{\partial p(T, \mu)}{\partial \mu} \right)_T$ 。

* 事实上由于粒子有交换, 这里的 n, N 均为平均值 \bar{n}, \bar{N}

§1.6 热力学第三定律 绝对熵

* 此前定义的为**相对熵** $\Delta S = S_f - S_i$

化学实验: 控制等温等压 (于是 $dG < 0$, 吉布斯自由能减少), 考察化学反应前后, 发现 $T \rightarrow 0$ 时 $\Delta G \rightarrow \Delta H$, 且 $(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_p \rightarrow (\frac{\partial \Delta H}{\partial T})_p$ 。

热力学第三定律: $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$

* 由上方实验结论可知

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p \right) = 0$$

* 于是可取 $T \rightarrow 0$ 时为原点, 成为绝对熵, 满足 $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V) = 0$, 从而在 $T - S$ 图上无法在各态之间通过有限的热力学过程达到绝对零度, 也即另一表述**绝对零度不可达到**

热力学第三定律可推出, 温度趋于 0 时:

1. 比热趋于 0 (这里 C 取 C_V, C_p 等无区别)

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} \rightarrow T \frac{\Delta S}{T} \rightarrow 0$$

2. 不存在考虑理想气体

由于 C_V, C_p 趋于 0, 若存在可推出 $R = C_p - C_V \rightarrow 0$, 矛盾。

3. α_p 趋于 0

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0$$

4. 局里定律不成立 (与理想气体类似)

V 一定时 $M = \mathbf{m}V = C \frac{B}{T}$, 由做功 $dW = B dM$ 可得 $\left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$ 。令 $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$, 由局里定律知其恒为 $\frac{C}{T}$, 于是 $\left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_B \rightarrow \infty$, 而事实上

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_B = \frac{1}{B} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B = \frac{1}{B} \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$$

* $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \lim_{T_2 \rightarrow 0} \eta = 1$, 与开尔文表述矛盾, 从而第二定律推出第三定律? [解释: 由于 $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$, 不存在等温的系统状态改变的热力学过程, 因此从热力学第三定律可得到根本不可能构造卡诺循环]

* 理想气体的绝对熵真实表达 (考虑升温时三态变化):

$$S(T, p) = \int_0^{T_f} \frac{C_p^{cr}}{T} dT + \frac{(\Delta H)_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p^l}{T} dT + \frac{(\Delta H)_b}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p^g}{T} dT$$

二 典型热力学系统

§2.1 单原子理想气体

* 只需要得到 $F(T, V)$ 就能确定全部信息

状态方程 $pV = n_m RT$ 、内能 $U = U(T)$

* 分子运动论角度推导: 考虑某面有活塞, 活塞面积为 A , 到另一面距离 L 的气缸, 两边压强 p 平衡, 碰撞产生的动量变化 $-m\Delta v_x = 2mv_x$, 碰撞间隔 $\frac{1}{\Delta t} = \frac{v_x}{2L}$, 于是平均冲量 $\langle p \rangle = \frac{v_x}{2L} \frac{2mv_x}{A}$, 有压强为 $p = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle$, 由总能量 $\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle$ 与 T 正比可以得到 $pV = NkT$, 其中 k 为某常数, 与实验对比可得到 $k = \frac{R}{N_A}$ 为玻尔兹曼常数 k_B 。

统计力学结果 $C_V = \frac{3}{2} Nk_B$, 于是 $C_p = \frac{5}{2} Nk_B$, $U(T) = \frac{3}{2} Nk_B T + U_0$, $H(T) = \frac{5}{2} Nk_B T + H_0$, 积分可得

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V \right) - \frac{3}{2} \ln T_0 - \ln V_0$$

* 问题: $T \rightarrow 0$ 时为 $-\infty$ 、不满粒子足全同性要求 [值得注意的是此处表面不满足广延性 $S(T, 2V, 2N) = 2S(T, V, N)$, 但事实上 S_0 的改变导致广延性保持]

* 操作: 将 $\ln V$ 替换为 $\ln \frac{V}{N}$, 常数用 S_0 代替, 可以得到表达式

$$S(T, V, N) = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} \right) + S_0$$

(统计物理得到 $S_0 = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mk_B}{h^2}$)

于是

$$F(T, V, N) = -Nk_B T \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + S_0 - \frac{3}{2} \right)$$

由此作偏微分可重新推出各态函数, 如 $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$ 与之前结果相同, $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{Nk_B T}{V}$ 即为状态方程, 且化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -k_B T \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + S_0 - \frac{5}{2} \right)$$

其他量可类似得到。

§2.2 范德瓦尔斯气体

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

* 回顾平均场思想, 应用: 朗道理论、核的壳层模型……

性质: 利用 $dU = C_V dT + (T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p) dV$ 可知

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

计算得其为 0, 因此范德瓦尔斯气体的 C_V 与 V 无关, 亦可计算得

$$U(T, V) = U(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T C_V dT - Na^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + Nk_B \ln \frac{V - Nb}{V_0 - Nb}$$

$$F(T, V) = U(T, V) - TS(T, V)$$

绝热节流过程

多孔塞左侧维持高压强 p_1 , 右侧维持低压强 p_2 , 气体通过多孔塞被压向右侧。

* 理想气体: 左右温度不变; 实验结果: 在较大状态范围内温度下降

假设 V_1 体积 U_2 内能气体过多孔塞后体积、内能为 V_2, U_2 , 由外界体积功可知 $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$, 于是 $H_1 = H_2$, 节流过程是**等焓过程**。

定义**焦汤系数** $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$, 由于对 dH 坐标变换有:

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

可推知

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right) = \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1)$$

* 对理想气体, $\alpha_p = \frac{1}{T}$, 于是 $\mu_{JT} = 0$ 。

范德瓦尔斯方程可变形为

$$p = \frac{RT}{v - \tilde{b}} - \frac{\tilde{a}}{v^2}$$

其中 $v = \frac{V}{n_m}, \tilde{a} = N_A^2 a, \tilde{b} = N_A b$, 后在无歧义时仍记为 a, b , 可计算出 μ_{JT} , 令其为 0 可解得

$$p = \frac{a}{b^2} (1 - C(T))(3C(T) - 1), C(T) = \sqrt{\frac{RbT}{2a}}$$

在此曲线前后焦汤系数正负变化, 因此称为**反转曲线**。

* 令 $p = 0$ 可以解得 $C(T_1) = \frac{1}{3}, C(T_2) = 1$, 于是 $T_2 = 9T_1$, 能利用节流过程降温的温区为 $[T_1, T_2]$ 。实际操作: 利用**绝热膨胀**将温度降至 T_2 以下, 再通过节流降温。

* 考虑二阶维里展开 $\frac{pV}{T} = R + \frac{B(T)}{T} p$, 此时可计算得

$$\mu_{JT} = \frac{T^2}{C_p} \frac{d}{dT} \left(\frac{B(T)}{T} \right)$$

于是哪怕 p 很小仍可以区分是否为理想气体。而对焦耳膨胀系数 $\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u$, 同样考虑展开 $\frac{pV}{T} = R + \frac{B(T)}{T} p$, 可算得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = -\frac{T^2}{C_V V^2} \frac{d}{dT} \left(\frac{B'(T)}{T} \right)$$

在体积趋于无穷时 $\frac{T^2}{C_V V^2} \rightarrow 0$, 因此趋于 0, 难以分辨是否为理想气体。

绝热膨胀过程

利用麦克斯韦关系计算得其系数满足

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

对正常热力学系统有 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V > 0$, 于是 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S < 0$, 即绝热膨胀时降温。
绝热膨胀与节流过程降温比较: 也即比较 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 与 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$, 计算可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}$$

于是绝热膨胀降温效率更高, 但由于体积过大不易于工业化生产。

§2.3 磁介质系统

磁场做功为 $BdM = \mu_0 \mathcal{H}dM$, 其中 \mathcal{H} 为磁场强度, 再考虑体积功可得 $dW = \mu_0 \mathcal{H}dM - pdV$, 于是 $dU = TdS + \mu_0 \mathcal{H}dM - pdV$ 。此时 $U(S, V, M)$ 为特性函数, 类似可知 $G = U - TS + pV - \mu_0 \mathcal{H}M$, 由可积性 [热力学第一定律保证] 得麦克斯韦关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,p} = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{H}} \quad [\text{磁热效应}]$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,\mathcal{H}} \quad [\text{力磁效应}]$$

* 磁致伸缩效应与压磁效应的联系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\mathcal{H}} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{H}} \quad [\text{力热效应}]$$

绝热去磁效应: 定义 $C_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H},p}$, 假设居里定律成立有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathcal{H},p} = -\frac{\mu_0 T}{C_{\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H},p} = \frac{C}{C_{\mathcal{H}} T} \mu_0 \mathcal{H} > 0$$

因此绝热下去磁可降温。

* 郎之万模型: 上述讨论是将磁场当成外界, 忽略了磁矩在外磁场中的势能 $-\mu \mathcal{H} \cdot M$, 若考察磁矩与磁场中的相互作用, 实际做功为

$$dW = \mu_0 \mathcal{H}dM + d(-\mu \mathcal{H} \cdot M) = -\mu M d\mathcal{H} = -M dB$$

§2.4 光子气体

* 一般气体需要相互作用达到平衡, 这个过程称为热化 [thermalize], 而光子之间无相互作用, 其热化通过与容器壁原子分子相互作用而间接作用。

* 光子数不守恒, 化学势 $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0$ 。

状态方程: $p = \frac{1}{3}u$, 其中 $u = \frac{U}{V}$ 。

* 统计物理可推出, 一切热化的相对论粒子 (速度接近光速) 都满足此方程。

设 $U = u(T)V$, 类似前可推出 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$, 解得 $u(T) = aT^4$, 类似得熵 $S = \frac{4}{3}aT^3V$, 于是 $F = -\frac{1}{3}aT^4V$, 定容热容 $C_V = 4aT^3V$, 而吉布斯自由能 $G = 0$ 。

假设在容器壁开一小孔, 考虑通量: 坡印廷矢量 $|\vec{S}| = \frac{\Delta E}{\Delta t \Delta A \Delta \Omega} = \frac{c u}{4\pi}$, 对立体角积分可得通量为 $J_u = \frac{c}{4}aT^4$, 记 $\sigma = \frac{c}{4}$ 得到通量 $J_u = \sigma T^4$, 称为斯特藩-玻尔兹曼公式, 统计物理中得到 $\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2}$ 。

* 由于黑体无反射, 通过平衡可知其单位面积辐射能量也是 σT^4 , 于是上述平衡辐射又称为黑体辐射。[利用地球上的接收到的功率可以估算太阳热量; 标准的黑体谱: 宇宙微波背景辐射 (CMBR)]

§2.5 其他物态

固体

Dulong - Petit 定律: 内能 $U = CT$, 于是积分可得 $S = C \ln T + (S_0 - C \ln T_0)$ 。

* 问题: $T \rightarrow 0$ 时 $S \rightarrow -\infty$? 解释: 能级量子化, 在 T 较高时可将 C 看作常数, 否则由于量子效应 $T \rightarrow 0$ 时 $C \rightarrow 0$ 。

等离子体

正负离子相等, 在德拜长度 λ_D 尺度呈现电中性, 其为 $\sqrt{\frac{k_B TV}{8\pi Ne^2}}$ 。

其势能 $-\frac{Ne^2}{\lambda_D}$, 内能约为 $C_V T - Ne^2 \lambda_D^{-1}$, 利用 $U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_V$, 积分得到

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

由 $V \rightarrow \infty$ 时应为理想气体, 可近似得到 $F = F_{ig} - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{k_B TV}}$, 其中 F_{ig} 为理想气体的自由能, 物态方程为

$$pV = RT \left(1 + \frac{A}{\sqrt{V}}\right), A = -\frac{Ne^2}{3} \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{k_B T}}$$

三 相变和临界现象

相: 同一物质, 不同化学性质的状态。

相变本质: 热运动 (无序) 与相互作用 (有序) 的竞争。

§3.1 单元系的平衡条件

考虑 $S = S(U, V)$, 孤立系统内, 假设某小部分内能、体积虚变动 $\delta U_1, \delta V_1$, 剩下部分变动 $\delta U_2, \delta V_2$, 则有 $\delta U_1 + \delta U_2 = 0, \delta V_1 + \delta V_2 = 0$ 。

由于孤立系统平衡熵应取极大值, 平衡条件 $\delta S = 0$, 稳定平衡额外条件 $\delta^2 S < 0$ 。利用 $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$ 约束条件计算可得

$$\delta S = \frac{\delta U_1}{T_1} + \frac{p_1}{T_1} \delta V_1 + \frac{\delta U_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_2} \delta V_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) \delta V_1$$

于是有热平衡条件 $T_1 = T_2$ 与力学平衡条件 $p_1 = p_2$ 。

进一步计算得

$$-\delta^2 S = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta U_1 & \delta V_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V & -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_U \\ -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_U & -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta U_1 \\ \delta V_1 \end{pmatrix} > 0$$

也即要求中间的矩阵正定。

计算结果: 稳定平衡条件为 $C_V > 0, \kappa_T > 0$, 可定性得到虚变动会恢复。

对 T, V 为常数的系统, 由 1.5 节自由能 F 应取极小值, 平衡条件 $\delta F = 0$, 稳定平衡条件 $\delta^2 F > 0$ 。

类似可得 T, p 为常数的系统平衡条件 $\delta G = 0$, 稳定平衡条件 $\delta^2 G > 0$ 。

§3.2 更多平衡条件

单元复相系平衡条件

假设两相参量分别为 $T_\alpha, p_\alpha, n_\alpha; T_\beta, p_\beta, n_\beta$ 。类似之前推导可得 $T_\alpha = T_\beta = T, p_\alpha = p_\beta = p$, 此时由于 $n_\alpha + n_\beta$ 恒定, 可得 $\delta S = -\frac{1}{T}(\mu_\alpha - \mu_\beta) \delta n_\alpha = 0$, 于是得到化学平衡条件 $\mu_\alpha = \mu_\beta$ 。

* 化学势理解：粒子交换的方向

热力学势在多元系的推广

同一相仍然有 T, p 一定，于是参量为 $T, p, n_1, n_2, \dots, n_k$ ，而广延量也即在 n_1 到 n_k 都变为 λ 倍时结果也成为 λ 倍。利用齐次函数的性质可知 $V = \sum_i n_i v_i$ ，其余小写字母同理，而 $G = \sum_i n_i \mu_i$ 。将 $(\frac{\partial G}{\partial T})_{p, n_i}$ 看作多元系的熵，即有

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

* 类似可写出 μ_i 的多种等价表示 (定义)

由于 $G = \sum_i n_i \mu_i$ ，考虑直接微分的形式可得 **Gibbs 关系**：

$$-SdT + Vdp = \sum_i n_i d\mu_i$$

* $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ 这 $k + 2$ 个强度量，由于 Gibbs 关系约束可知只有 $k + 1$ 个独立参量

多元复相平衡

类似上方，需要不同相的 T, p 相等时，才可整体定义热力学势。

假设 ϕ 个相， k 个组元，平衡需要

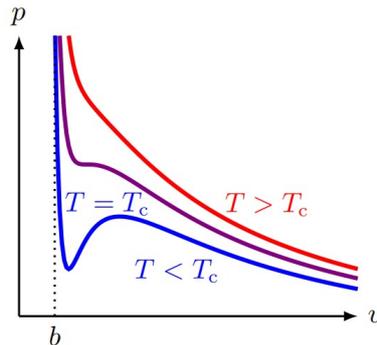
$$\begin{cases} T^\alpha = \dots = T^\phi = T \\ p^\alpha = \dots = p^\phi = p \\ \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i \end{cases}$$

共有 $(k + 2)(\phi - 1)$ 个约束关系，而每个相独立强度量共有 $\phi(k + 1)$ 个，因此自由度 $k + 2 - \phi$ 。

例：盐水， $k = 2, \phi = 1 \Rightarrow f = 3$ ，需要三个强度量，如温度、压强、浓度；在考虑气态时 $\phi = 2 \Rightarrow f = 2$ ，只有温度、浓度是独立变化的：利用 $\mu_\alpha = \mu_\beta$ 原则上可解出 p ；进一步考虑固态时 $\phi = 3 \Rightarrow f = 1$ ，只有浓度，温度、压强被三相平衡确定；若再考虑盐的结晶， $f = 0$ ，完全确定。

§3.3 气液相变

范德瓦尔斯方程 $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ ，假设其对气液相都成立，对固定的 T 可得到等温线形状如下：



观察可发现, 存在临界温度 T_c , 其下等温线单调性发生两次改变, 其上恒单调减。于是 $(\frac{\partial p}{\partial v})_T$ 在 T_c 处恒小于等于 0, 且必在某点处 p 对 v 的一阶、二阶导数都为零, 由此可解得此点 $p_c = \frac{a}{27b^2}, v_c = 3b, RT_c = \frac{8a}{27b}$ 。
 * 一二阶导函数为 0 可以理解为 $T < T_c$ 不断升高时, 原本的两个单调性改变的导函数零点逐渐合为一个, 由中值定理可知此处的二阶导也为 0。

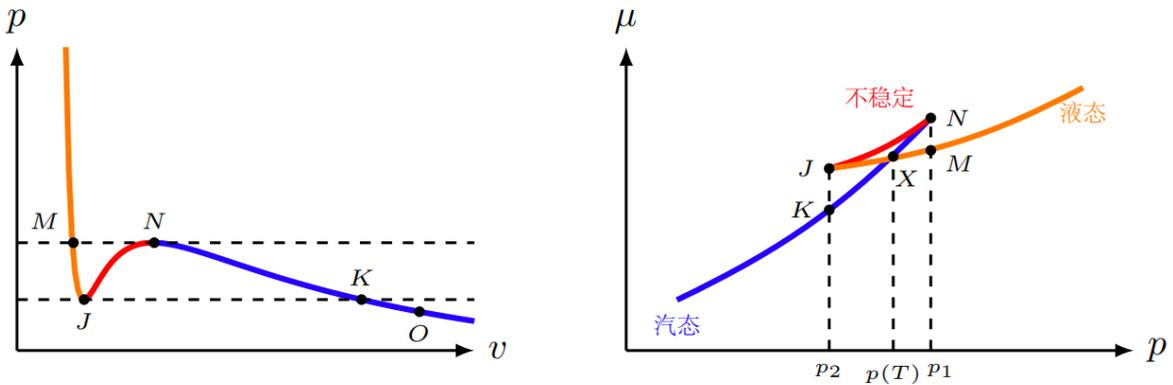
* 在临界温度以下, 即 $T < T_c$ 时, 会发生相变, 而 $T > T_c$ 时, 气液间的差别消失。

* $T < T_c$ 时的等温线, 由单调性变化存在同一个 p 对应三个不同的 v , 最小的是液态, 最大的是气态, 而中间点由于 $(\frac{\partial p}{\partial v})_T > 0$, 并不是稳定状态。

系统可能稳定状态: 汽液共存

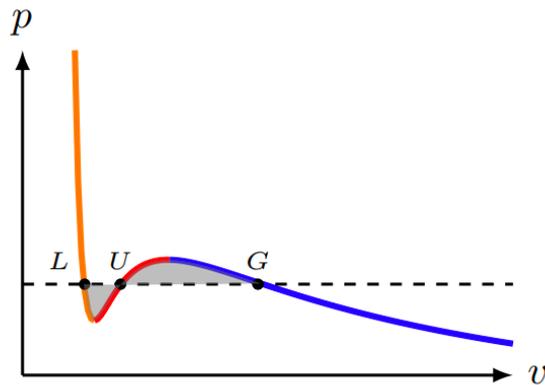
* 部分稳定在气态, 部分稳定在液态, 此时由之前平衡条件应有 $T_G = T_L, p_G = p_L, \mu_G = \mu_L$, 其中 G, L 分别为气体、液体, μ 若有大小差别则指示汽化/液化的方向

考虑沿某条等温线运动, 此时 $d\mu = -sdT + vdp = vdp$ (注意到已经同除以了粒子摩尔数), 于是 $\mu_Q = \mu_0 + \int_0^Q v dp$, 变化如图:



* 实际上, JN 段并不稳定, 实际加压变化一般不会经过 J、N, 而是直接从下方的 MXK 通过, X 即为两相平衡的位置。XJ 段称为过热液体, NX 则为过冷蒸汽

注意到此积分是对 $p-v$ 图纵轴进行, 当 v 前进时, μ 会在 MJ 段减小, JN 段增大, NK 段增加。两点之间 μ 的差距为过两点作平行于 v 轴的直线所夹的部分的有向面积。因此, 欲在某一压强下达到平衡, 如下图:



则需要 LU 下的面积与 UG 上的面积相等, 在 L 到 G 的过程实际会沿水平线变化, 此时系统化学势恒在 X 点, 水平线上的 T, p 恒定, 是气液平衡点。

蒸气压

由于相变时熵变化，温度、压强恒定，这时的相变潜热 L 满足 $L = T(S_G - S_L)$ 。

考虑 $\mu_L(T, p) = \mu_G(T, p)$ ，两边同取微分可得 $-s_L dT + v_L dp = -s_G dT + v_G dp$ ，于是变形得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L} = \frac{L}{T(V_G - V_L)}$$

这称为**克拉珀龙方程**，由液体体积相比气体可忽略，再代入理想气体状态方程可得 $\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{n_m RT^2}$ ，积分得 $p = p_0 \exp\left(-\frac{L}{n_m RT}\right)$ ，此为蒸气压曲线（液汽平衡）的近似方程。

§3.4 临界现象

* 相变时，由于 μ 一定， G 连续，类似可得其他热力学势连续

一阶相变：热力学势一阶导函数不连续，如 $s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$ 不连续产生相变潜热，一般的气液相变为此情况。

二阶相变：一阶导函数连续，二阶导函数不连续，如 $\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T$ ，气液相变中临界点 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0$ ，而 κ_T 是其倒数的有限倍数，于是发散，从而临界点处为二阶相变。

考虑临界点处： $T = T_c, p = p_c$ 时，方程化为 $p_c(v - v_c)^3 = 0$ ，即此处有三重根

* 利用临界点无量纲化范德瓦尔斯方程：设 $\tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \tilde{v} = \frac{v}{v_c}, \tilde{T} = \frac{T}{T_c}$ ，得到

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}$$

* 任何范德瓦尔斯气体代入之前解出的临界点有 $\frac{p_c v_c}{RT_c} = 0.375$ ，与实际气体量级吻合但差别明显

临界指数

不同气体临界附近存在共性（实验结果）：

1. 临界点附近沿共存曲线逼近：

$$v_G - v_L \sim (T_c - T)^\beta, \beta \approx 0.32$$

2. 等温线 $T = T_c$ 附近接近临界点：

$$p - p_c \sim (v - v_c)^\delta, \delta \approx 4.8$$

3. $v = v_c$ 时 $T \rightarrow T_c^+$ 等温压缩：

$$\kappa \sim (T - T_c)^{-\gamma}, \gamma \approx 1.2$$

这三个指数称为**临界指数**，而根据范德瓦尔斯方程：

1. 温度、压强相同得 $\frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v}_L - 1} - \frac{3}{\tilde{v}_L^2} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v}_G - 1} - \frac{3}{\tilde{v}_G^2}$ ，整理有

$$\tilde{T} = \frac{(3\tilde{v}_G - 1)(3\tilde{v}_L - 1)(\tilde{v}_L + \tilde{v}_G)}{8\tilde{v}_L^2 \tilde{v}_G^2}$$

临界点附近 $\tilde{v}_G = 1 + \delta\tilde{v}_G, \tilde{v}_L = 1 + \delta\tilde{v}_L$ ，由系统体积一定 $\delta\tilde{v}_G = -\delta\tilde{v}_L$ ，再展开二阶项得到 $\tilde{T} - 1 \approx -\frac{1}{16}(\tilde{v}_G - \tilde{v}_L)^2$ ，即 $\beta = 0.5$ 。

2. 计算可得 $T = T_c$ 时

$$\tilde{p} - 1 = -\frac{(\tilde{v} - 1)^3}{\tilde{v}^2(3\tilde{v} - 1)}$$

于是 $\delta = 3$ 。

3. $v = v_c$ 时

$$\kappa \sim \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}}\right)_{\tilde{T}} = 6(1 - \tilde{T})$$

即得 $\gamma = 1$ 。

* 较大偏差原因：临界点附近涨落 (即方差) 很大，平均值描述不够，如统计物理得 $\frac{\Delta N^2}{N^2} = \frac{\kappa_T RT}{V}$ ，由 κ_T 发散会导致分子数涨落极大，出现**临界乳光**

§3.5 铁磁-顺磁相变

临界温度：居里温度 T_c

T_c 以下 铁磁性 [自旋-自旋相互作用主导]

T_c 以上 顺磁性 [热运动主导，无自发磁化强度]

* 铁磁体点阵结构，每个格点原子有沿某方向的磁矩 (不妨设为朝上 $\sigma = +1$ 或朝下 $\sigma = -1$)，由原子磁矩之间相互作用与原子磁矩外场间相互作用，系统哈密顿量为 (下方下标 $\langle ij \rangle$ 表示对相邻的 i, j 求和)

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i$$

外磁场 $B = 0$ 时，随温度升高，热运动减弱有序取向的趋势，临界温度时热运动能量超过原子磁矩间相互作用，自发磁矩 $M = 0$ ，铁磁体变为顺磁体。

* 在 $T = T_c$ 顺磁体转化为铁磁体过程中，自发磁矩朝上下概率相等，但事实上只可能取随机的某个特定的方向，这称为**对称性自发破缺**

临界行为：

1. $T \rightarrow T_c^-$ 时， $M(T) \sim (T_c - T)^\beta$ ， $\beta \in (0.30, 0.36)$ 。

2. 零场磁化率 $\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial B}\right)_T$ 在 $T \rightarrow T_c$ 时发散： $\chi_T \sim \begin{cases} (T - T_c)^{-\gamma} & T \rightarrow T_c^+ \\ (T_c - T)^{-\gamma'} & T \rightarrow T_c^- \end{cases}$ ， $\gamma \in (1.2, 1.4)$ ， $\gamma' \in (1.0, 1.2)$ 。

3. $T = T_c$ 且弱磁场时， $M \sim B^{1/\delta}$ ， $\delta \in (4.2, 4.8)$ 。

4. 零场比热容 $C_H \sim \begin{cases} (T - T_c)^{-\alpha} & T \rightarrow T_c^+ \\ (T_c - T)^{-\alpha'} & T \rightarrow T_c^- \end{cases}$ 。

* 与上一节的情况在临界点邻域的行为有很大相似性，临界指数也大致相等，暗示更普遍物理规律。

§3.6 朗道理论

朗道，1937 二级相变 (临界点相变) **唯象理论**，引入**序参量**

* 临界温度以下的相：对称性低、有序度高、序参量非零；临界温度以上的相：对称性高、有序度低、序参量 0

* 气液相变：气液密度差 $\rho_L - \rho_G$ 看作序参量；铁磁-顺磁相变：宏观磁矩 M 看作序参量 [下方以此为例] 对单轴各向异性铁磁体，二级相变过程中 T, M 应可决定状态，于是可以取 $F = F(T, M)$ 。由系统对称性要求应有 $F(T, M) = F(T, -M)$ ，于是泰勒展开应有形式：

$$F(T, M) = F_0(T) + a(T)M^2 + b(T)M^4 + o(M^4)$$

实际的自由能应有 $F(T) = \min_M F(T, M)$ ，由于可平移， $F_0(T)$ 的值不重要，而由于 $F(T, M)$ 最小值应存在，可假设 $b(T) > 0$ 。作图分析可发现， $a > 0$ 时 F 有唯一极小值，在 $M = 0$ 取到；而 $a < 0$ 时 M 有两个对称的极小点，记其 M 值为 $\pm M_0(T)$ 。出于与临界点情况的相似性，自然假设 $a(T)$ 的符号与 $T - T_c$ 的符号相同。

当 $a(T) < 0$ 时, 计算可知 $M_0(T) = \sqrt{\frac{-a(T)}{2b(T)}}$, 于是:

$$F(T) = \begin{cases} F_0(T) & T > T_c \\ F_0(T) - \frac{a^2(T)}{4b(T)} & T < T_c \end{cases}$$

进一步假设在临界点附近有 $a(T) = (T - T_c)a_0, b(T) \equiv b_0 > 0$, 则 $T < T_c$ 时 $F(T) = F_0(T) - \frac{a_0^2}{4b_0}(T - T_c)^2$, 计算可得 F 对 T 一阶导数在临界点连续, 但二阶导数为

$$\begin{cases} F_0''(T) - \frac{a_0^2}{2b_0} & T \rightarrow T_c^- \\ F_0''(T) & T \rightarrow T_c^+ \end{cases}$$

因此是二级相变。

* 将 a_0, b_0 代入可知 $M_0 = \frac{a_0}{2b_0}(T_c - T)^{0.5}$, 于是理论推得 $\beta = 0.5$, 并不符合实验, 因此这只是一个定性描述。不过, 它指出了不连续的起源: 基态在临界温度下或为 M_0 或为 $-M_0$, 不存在反射对称性, 这就是对称性自发破缺。

* 对称性自发破缺应用: 黑格斯机制 [规范场获得质量]、宇宙暴涨 [宇宙早期温度降至临界温度引起剧烈膨胀]

四 理想经典气体的统计理论

§4.1 玻尔兹曼分布

最概然分布

抛出 N 个硬币 (N 非常大) 中 n 个向上的状态数为 $\Omega(N, n) = C_N^n$, 斯特林公式近似 $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$ 得

$$\ln \Omega(N, n) \approx N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)$$

从而求导可知在 $n = \frac{N}{2}$ 时 $\ln \Omega$ 最大, 也即此状态出现概率最大, 具体为 $P(N, N/2) = C_N^{N/2} 2^{-N}$, 取对数可知 N 很大时概率几乎为 1。此外, 泰勒展开可得偏离一点的

$$\ln \Omega(N, N/2 - \epsilon) = \ln \Omega(N, N/2) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial n^2} \epsilon^2 = \ln \Omega(N, N/2) - \frac{2}{N} \epsilon$$

若取 $\epsilon = 1$, 可得

$$\frac{\Omega(N, N/2 - 1)}{\Omega(N, N/2)} = \exp(-2/N) \rightarrow 0$$

也即, 偏离很小的宏观状态比起最概然状态来说, 出现概率也趋于 0。于是我们得到: **最概然的宏观状态基本是真实的宏观状态**, 因此之后得出玻尔兹曼分布是依据最概然分布。

分布的导出

假定微观粒子的能量只能取一系列离散数值 $\epsilon_i = i\epsilon, i \in \mathbb{N}$, 称为能级, 并记能级 i 上的粒子数为 a_i 。由粒子数与总能量守恒, 存在约束条件 $\sum_l a_l = N, \sum_l a_l \epsilon_l = E$ 。对某一确定分布, 能量可能的分配方式数称为**配容**, 由组合学可导出其 $\frac{N!}{\prod_l (a_l!)}$ 。

* 这里的能级并不是从量子力学导出的, 只是为了接下来的讨论方便

先验假设: **等概率原理** [每种分配方式等概率], 从而最概然分布也就是最大配容对应的分布, 而在两个约束条件下的最大值问题可以用 Lagrange 乘子法求解, 对上方问题的求解结果为 $a_l = \exp(-\alpha - \beta \epsilon_l)$, 其中 α, β 通过约束条件解出。(接下来讨论更复杂的模型时会给出过程)

一般模型：进一步假设每个能级 ϵ_l 有 ω_l 个量子态，由于玻尔兹曼系统粒子之间可分辨，在上方 $\frac{N!}{\prod_l (a_l!)}$ 的基础上，还要考虑每个能级中粒子的具体量子态分布，因此可能数为

$$\Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod_l (a_l!)} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

* 对宏观而言，简并度可以看作相空间相格中的粒子数，也即 $\omega_l = \frac{\Delta\omega_l}{h_0^3}$

由于单调性，对 $\ln \Omega_{MB}$ 极大化不影响结果，且更方便近似，类似之前可得 $\ln \Omega \approx N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$ ，对 a_l 取变分，由乘法子法

$$\delta \ln \Omega_{MB} - \alpha \delta N - \beta \delta E = - \sum_l \left(\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \epsilon_l \right) \delta a_l = 0$$

于是必须 $a_l = \omega_l \exp(-\alpha - \beta \epsilon_l)$ ，其中 α, β 满足

$$N = \sum_l \omega_l \exp(-\alpha - \beta \epsilon_l), E = \sum_l \epsilon_l \omega_l \exp(-\alpha - \beta \epsilon_l)$$

* 从约束条件计算可得到 α, β 的物理意义： $\alpha = \left. \frac{\delta \ln \Omega}{\delta N} \right|_{\delta E=0, \delta V=0}, \beta = \left. \frac{\delta \ln \Omega}{\delta E} \right|_{\delta N=0, \delta V=0}$

* 取所有 $\omega_l = 1$ 即为本段开头的情况

§4.2 热力学的统计表达

* 本节中 Ω 均指 Ω_{MB}

热力学第零定律

若系统一、系统二的粒子数、能量分别为 $N_{1,2}, E_{1,2}$ ，平衡时考虑虚的能量交换 $\delta E_1 + \delta E_2 = 0$ ，考虑联合微观状态数 $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ ，有：

$$\delta \ln \Omega = \delta \ln \Omega_1 + \delta \ln \Omega_2 = \beta_1 \delta E_1 + \beta_2 \delta E_2 = (\beta_1 - \beta_2) \delta E_1$$

于是 $\delta \ln \Omega = 0 \Leftrightarrow \beta_1 = \beta_2$ ， β 就是决定两系统平衡的参数。

* 考虑量纲后引入比例因子可知温度 $T = \frac{1}{k\beta}$ ，若取绝对温度， k 就是玻尔兹曼常数 k_B 。

热力学第一定律

内能 U 即为总能量 $E = \sum_l a_l \epsilon_l$ ，定义单粒子配分函数 $Z_1(\beta, V) = \sum_l \omega_l \exp(-\beta \epsilon_l)$ ，计算可知 $U = E(N, \beta, V) = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$ ，从而内能是系统宏观条件的函数。

此外， $dU = \sum_l \epsilon_l da_l + \sum_l a_l d\epsilon_l$ ，前项即为 dQ ，后项即为 $dW = Y dy$ (若只有体积功， y 即为 V ， Y 即为 $-p$)，这也给出了广义力的统计意义 $Y = \sum_l a_l \frac{d\epsilon_l}{dy}$ 。

熵的统计表达

由于 $\frac{1}{T} = \left. \frac{\delta S}{\delta U} \right|_{\delta N=0, \delta V=0}$ ，直接计算可得 $\delta S = k_B \delta \ln \Omega$ ，于是 $S = k_B \ln \Omega + C$ 。

根据热力学第三定律，趋向绝对零度时系统处在确定的微观状态，这时 $\Omega = 1 \Rightarrow S = 0$ ，因此常数取为 0，即有 $S = k_B \ln \Omega$ 。

* 此定义称为玻尔兹曼熵，给出熵的统计意义：系统混乱程度的度量，因此熵增原理也即混乱程度的自然增加。

* 麦克斯韦佯谬：两边均匀气体，中间阀门，麦克斯韦妖只允许向右运动的分子通过阀门，不允许向左的分子通过阀门，则焦耳膨胀的逆过程可以发生？[真正解释见下方信息论部分]

* 吉布斯熵：吉布斯通过考虑可区分的宏观状态与其下不可区分的微观状态定义熵。若系统包含 s 个宏观态，分别对应 n_1, \dots, n_s ，共 N 个等概率微观态，每个宏观态出现概率 $P_i = \frac{n_i}{N}$ ，定义吉布斯熵为 $S =$

$S_{tot} - S_{micro}$, 即总熵减微观熵。其中微观熵为宏观态统计平均值 $S_{micro} = \sum_{i=1}^s P_i S_i = k_B \sum_{i=1}^s P_i \ln n_i$, 而总熵为 $k_B \ln N$, 直接计算可知这样得到的

$$S = k_B \sum_{i=1}^s P_i (\ln N - \ln n_i) = -k_B \sum_{i=1}^s P_i \ln P_i$$

而玻尔兹曼统计对应的是共 Ω 个等概率宏观态的情况, 因此结果仍为 $k_B \ln \Omega$ 。[由此可以发现, 绝对熵事实上也有某种相对性, 取决于微观结构的观察层次]

热力学势的统计表达

利用 $\ln \Omega$ 的表达式与熵的表达式, 可以直接得出各热力学势的表达:

$$\alpha = \left. \frac{\delta \ln \Omega}{\delta N} \right|_{\delta E=0, \delta V=0} = \frac{1}{k_B} \left. \frac{\delta S}{\delta N} \right|_{\delta E=0, \delta V=0} = -\frac{\mu}{k_B T}$$

$$S = k_B (N \ln N + \alpha N + \beta U)$$

$$F = -N k_B T \ln Z_1(T, V)$$

* 从微观粒子模型可以直接计算配分函数, 从而得到特性函数自由能, 计算出热力学特性从自由能推导其他参量表达 (从而可以推出其他热力学势):

$$S = N k_B \left(\ln Z_1 + T \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_{V, N} \right)$$

$$p = N k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \right)_{T, N}$$

$$\mu = -k_B T \ln Z_1$$

信息论

定义: 若某陈述出现的概率为 P , 引入的信息量 $Q = -k \log P$ 。

* 若 $k = k_B$, \log 底为 e , 即描述了热力学系统的状态信息

对一系列陈述, 概率分别为 P_i , 香农熵 S 定义为信息量平均值 $\langle Q_i \rangle = -\sum_i Q_i P_i = -k \sum_i P_i \log P_i$ 。

热力学角度: 计算机存储 N 个比特, 每个为 0 或 1, 若擦除信息, 系统熵减少 $k_B \ln 2^N = N k_B \ln 2$, 于是环境熵至少增加 $N k_B \ln 2$ 。若麦克斯韦妖希望不引起变化, 甄别分子速度过程中需要储存每个分子的信息, 最后应擦除, 而擦除的过程事实上将气体减少的熵增加到了环境中, 总熵不会减少。

§4.3 玻尔兹曼系统

经典粒子运动状态: 广义坐标 (q_1, \dots, q_s) 、广义动量 (p_1, \dots, p_s) 构成相空间, 其中 s 为系统自由度。

* 物理量必须为态函数, 如能量、哈密顿量等随时间演化, 画出的曲线即为粒子运动状态的相轨道 (哈密顿正则方程事实上是切线方向的积分曲线)

微观粒子力学模型例子:

1. 单原子分子, 三维自由粒子, $H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ 。
2. 一维线性谐振子, 坐标 x 动量 p , 哈密顿量 $\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 。 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ 固有频率, k 倔强系数, m 为谐振子质量。若 ϵ 恒定, 方程即为相空间中的椭圆, 半长轴 $a = \sqrt{2m\epsilon}$, $b = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m\omega^2}}$, 面积 $\frac{2\pi\epsilon}{\omega}$ 。
3. 自由转子, 自由度为 2, 广义坐标 θ, ϕ , 相应动量为 p_θ, p_ϕ , 哈密顿量 $H = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2)$, I 为转动惯量。

结合可以得到双原子分子的模型：简化为两个质点，质心对应广义坐标 X, Y, Z ，绕质心旋转方位角 θ, ϕ ，振动的广义坐标相对距离 r ，对应广义动量后可得哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2M}(p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2) + \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2) + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$$

其中 $M = m_1 + m_2$ ，约化质量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ，转动惯量 $I = \mu r^2$ ， ω 为径向振动固有频率。

玻尔兹曼系统： N 个全同（微观属性一致）的近独立（相互作用比起动能可忽略）经典粒子。

考虑**孤立玻尔兹曼系统**： N, V, E 给定，且由于经典物理粒子可分辨，必须确定每一个粒子（每个都可被跟踪）的微观状态才能完全决定。

玻尔兹曼为方便讨论引入相空间**离散化**，人为划分为 $\Delta q_\alpha \Delta p_\alpha = h_0, \alpha = 1, 2, \dots, s$ 的小格子，每个体积为 h_0^s ，称为**相格**。

* 经典力学 h_0 可任意小，通过离散化后可推导最概然分布，大部分热力学特性函数与 h_0 无关，但有些（如熵）与其密切相关，但熵变又与其无关，这说明经典力学中无法严格讨论**绝对熵**。量子力学中说明 h_0 就应取为普朗克常数 h ，因此此后取为 h 。

将相空间剖分为一系列体积微元 $\Delta\omega_l$ ，认为每个体积元内的能量 ϵ_l 为定值（如取微元中心值），并成为**能级**，每个能级对应的微观状态数称为**简并度** $\omega_l = \frac{\Delta\omega_l}{h^s}$ ，对应粒子数为 a_l ，即可通过玻尔兹曼统计理论得到单粒子**配分函数** $Z_1 = \sum_l \frac{\omega_l}{h^s} \exp(-\beta\epsilon_l)$ ，由连续性事实上为积分

$$Z_1 = \int \dots \int \frac{dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s}{h^s} \exp(-\beta\epsilon(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s))$$

从而可计算自由能 $F = -Nk_B T \ln Z_1(T, V)$ ，得到各热力学势。

* 配分函数**沟通**微观模型与宏观热力学势

§4.4 理想单原子分子气体

由 $H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ 积分可得（注意到 $\iiint dx dy dz = V$ ）

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

其中 λ_T 为热德布罗意波长 $\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ ，从最后一个式子中可看出 Z_1 无量纲。

计算各热力学势：

$$F = -Nk_B T \ln \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{Nk_B T}{V}, S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V} = Nk_B \left(\ln \frac{V}{\lambda_T^3} + \frac{3}{2} \right), \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -k_B T \ln \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$U = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T, H = U + pV = \frac{5}{2} Nk_B T, G = N\mu + Nk_B T \neq N\mu$$

* 虽然正确得到了理想气体状态方程，但熵与吉布斯自由能**不满足广延性要求**，这是由于粒子可分辨的**假设具有原则性错误**。

在自由能表达式 $F = -Nk_B T \ln Z_1$ 中，事实上假定了所有粒子配分函数 $Z_N = Z_1^N$ ，而由于不可分辨，事实上需要除以交换数 $N!$ ，得到

$$F = -Nk_B T \ln Z_1 + k_B T \ln N! \approx Nk_B T \left(\ln \frac{N}{Z_1} - 1 \right)$$

* 能除以交换数需要满足**经典极限条件**，即粒子间距 $d \sim n^{-1/3} \gg \lambda_T$ ，这时状态数远大于粒子数，每个态占据的平均粒子数远小于 1，可以忽略一个态上有多个粒子的情况，这时任何两个粒子交换在可分辨系统看来是不同的，而不可分辨系统看来相同，因此只需要直接除以 $N!$ 。

* 对状态数 Ω_{MB} 除以交换数 $N!$ 后计算热力学势可得到相同的结果
重新计算单原子分子理想气体各热力学势:

$$F = Nk_B T (\ln(n\lambda_T^3) - 1), S = Nk_B \left(\frac{5}{2} - \ln(n\lambda_T^3) \right), \mu = k_B T \ln(n\lambda_T^3)$$

计算验证可得此时 $G = N\mu$, 满足之前推导的结果。

* 重新看待吉布斯佯谬: 当隔板两侧气体相同时, 由于全同性, 无法区分容器“左边”与“右边”的粒子, 初末态必然相同, 状态不变, 因此熵不变。

麦克斯韦速度分布律

由玻尔兹曼分布, 体积微元 $\omega_l = \frac{\Delta\omega_l}{h^3} = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$ 中的粒子数为

$$dN(p_x, p_y, p_z) = a_l = \frac{V}{h^3} \exp\left(-\alpha - \frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right) dp_x dp_y dp_z$$

由总粒子数

$$N = \frac{V}{h^3} \iiint \exp\left(-\alpha - \frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right) dp_x dp_y dp_z$$

计算可确定

$$\exp(-\alpha) = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m} \right)^{3/2}$$

进一步将 $p_i = mv_i$ 代入得到

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\beta}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x dv_y dv_z$$

记 $dv_x dv_y dv_z$ 前的分布函数为 $f(v_x, v_y, v_z)$, 代入之前计算结果 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ 有

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right)$$

这就是麦克斯韦速度分布函数。

§4.5 能均分定理与双原子分子气体

能均分定理: 粒子能量中每一个广义动量或广义坐标的平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}k_B T$ 。

证明: 假设动能和势能都为广义坐标与广义动量的平方项, 即 $\epsilon = \epsilon_p + \epsilon_q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} a_{\alpha} p_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} b_{\alpha} q_{\alpha}^2$, 其中系数均为正数, 则能量平均值

$$\langle \epsilon \rangle = \sum_{\alpha} \left\langle \frac{1}{2} a_{\alpha} p_{\alpha}^2 \right\rangle + \sum_{\alpha} \left\langle \frac{1}{2} b_{\alpha} q_{\alpha}^2 \right\rangle$$

由于粒子满足玻尔兹曼分布 $f(\epsilon) = \exp(-\alpha - \beta\epsilon)$, 不失一般性, 考虑第一个可知

$$\left\langle \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \right\rangle = \int \cdots \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \exp(-\alpha - \beta\epsilon) \frac{dp_1 \cdots dp_s dq_1 \cdots dq_s}{h^s}$$

利用归一化条件代换 $\exp(-\alpha)$ 后右式可写为

$$\frac{\int \cdots \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \exp(-\beta\epsilon) \frac{dp_1 \cdots dp_s dq_1 \cdots dq_s}{h^s}}{\int \cdots \int \exp(-\beta\epsilon) \frac{dp_1 \cdots dp_s dq_1 \cdots dq_s}{h^s}}$$

注意到能量为若干项求和, $\exp(-\beta\epsilon)$ 可以分解为各项乘积, 分子分母对应消去后只剩下

$$\frac{\int_{\mathbb{R}} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \exp\left(-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2\right) dp_1}{\int_{\mathbb{R}} \exp\left(-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2\right) dp_1} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T$$

最后一步可直接通过分部积分计算得到, 从而总内能即为每个平方项贡献 $\frac{1}{2}k_B T$ 的结果。

定理应用:

1. 单原子分子气体: 三个平方项, 内能 $\frac{3}{2}Nk_B T$ 。

2. 双原子分子气体: 七个平方项, 内能 $\frac{7}{2}Nk_B T$ 。

实际: 室温下 $U = \frac{5}{2}Nk_B T$ 。(量子理论粗略说法为室温下振动自由度被冻结)

3. 固体热容: 假设 N 个原子在晶格上作独立三维简谐振动, 共 $3N$ 个振子, $6N$ 自由度, 内能 $3Nk_B T$ 。

实际: 室温和高温符合, 低温时比热随温度几乎指数下降。

4. 黑体辐射: 空窖边长 L 正方体, 充满 $\omega_{\mathbf{n}} = \frac{2\pi}{L}|\mathbf{n}|c$ 驻波, 其中 \mathbf{n} 为三维整数矢量。计算可知一定频率下的微观状态数为 (最后一步可用球坐标换元计算, ω 代表模长):

$$dn_x dn_y dn_z = 2 \frac{V}{(2\pi c)^3} d\omega_x d\omega_y d\omega_z = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

若根据能均分定理, 黑体辐射强度正比于微观状态数, 假设每一个电磁振动的模式类似机械振动 (两个自由度, 这一处理事实上并不严谨), 也即

$$U(\omega) d\omega = 2 \cdot \frac{1}{2} dn_x dn_y dn_z k_B T$$

解得 $u(\omega) = \frac{U}{V} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \omega^2 k_B T$, 称为瑞利-金斯公式。

实际: $u(\omega)$ 随 ω 增大而增大, 这是不符合实验结果的, 称为紫外灾难。

* 这些和实际情况的差异代表着经典理论的不适用, 必须采用量子理论

理想双原子分子气体

回顾 $\epsilon = \frac{1}{2M}(p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2) + \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2) + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$, 分为三个部分

$$\epsilon_t = \frac{1}{2M}(p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2), \epsilon_r = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2), \epsilon_v = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$$

由配分函数中的能量在 e 指数上, 其可分为三项乘积 $Z_1^t Z_1^r Z_1^v$, 分别对平动的坐标和动量、转动的坐标和动量、振动的坐标和动量积分。

计算可得:

1. Z_1^t 类似单原子分子积分, 结果为 $\frac{V}{\lambda_T^3}, \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}}$ 。

2. 按照 $p_\theta, p_\phi, \phi, \theta$ 的顺序积分可算得

$$Z_1^r = \iiint \frac{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}{h^2} \exp\left(-\frac{\beta}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2)\right) = \frac{T}{\theta_r}$$

其中转动特征温度 $\theta_r = \frac{h^2 k_B}{8\pi^2 I}$ 。

3. 直接积分可得

$$Z_1^v = \iint \frac{dp_r dr}{h} \exp\left(-\beta \frac{p_r^2}{2\mu} - \beta \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2\right) = \frac{T}{\theta_v}$$

其中振动特征温度 $\theta_v = \hbar \omega k_B$ 。

利用不可分辨性改进后的自由能表达式可算得自由能为:

$$F = -Nk_B T \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \ln \frac{T}{\theta_r} + \ln \frac{T}{\theta_v} + 1 \right)$$

[本段和讲义略有偏差, 讲义中省略了 $\ln N! = N \ln N - N$ 中的 $-N$ 产生的一个 $-Nk_B T$ 项, 而一般情况下不宜作为小量被近似]

进一步得到:

$$p = \frac{Nk_B T}{V}$$

$$\mu = -k_B T \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \ln \frac{T}{\theta_r} + \ln \frac{T}{\theta_v} \right)$$

$$S = Nk_B \left(\frac{5}{2} - \ln(n\lambda_T^3) \right) + Nk_B \left(\ln \frac{T}{\theta_r} + 1 \right) + Nk_B \left(\ln \frac{T}{\theta_v} + 1 \right)$$

于是有 $U = F + TS = \frac{7}{2}Nk_B T$, 与能均分定理结果一致, $H = \frac{9}{2}Nk_B T$, 且可验证 $G = N\mu$ 。

§4.6 理想气体的化学反应

由第三章结论, 化学反应达到平衡之后的量由化学势决定, 将化学反应式写为 $\sum_i \nu_i A_i = 0$, 其中 A_i 代表参与反应的化学物质, ν_i 代表系数, 各组元的分子数改变正比于系数的绝对值, 而正负代表反应物还是生成物 (如可规定反应物为正, 则生成物为负)。若初始各组元分子数 N_i^0 , 则 ΔN 次反应 (为正代表正向进行, 否则为反向) 后为 $N_i^0 - \nu_i \Delta N$ 。

假设在等温等压, 则吉布斯自由能改变量 $\Delta G = -\sum_i \nu_i \mu_i \Delta N$, 其中 μ_i 为第 i 个组元的化学势。热力学第二定律要求反应沿 $\Delta G < 0$ 及逆行, 且平衡时 $\Delta G = 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = 0$ 。

* 若给定初始粒子数, 达到平衡所需化学反应次数原则上可通过平衡条件确定, 化学势可实验测得或由统计物理方法得到。

考察混合理想气体, 有 $F = \sum_i F_i$ 。一般理想气体的自由能表达式事实上为

$$F(N, T, V) = N\epsilon + Nk_B T \ln(n\lambda^3) - Nk_B T - Nk_B T \ln j(T)$$

其中 ϵ 代表基态能量, $j(T)$ 为分子内部自由度 (内部结构、自旋) 相关的配分函数, 可得化学势为

$$\mu_i = \epsilon_i + k_B T (\ln n_i \lambda_i^3) - k_B T \ln j_i(T)$$

代入化学平衡条件, 记粒子数丰度 $x_i = \frac{n_i}{n_0}$, 其中 n_0 为标准粒子数密度, 整理可得

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(T)$$

其中 $K(T)$ 为确定参与反应的粒子后只与 T 有关的函数, 这个式子称为质量作用律。

此外, 若记 $\mu_i^{(0)}$ 为 $n_i = n_0$ 时的化学势 $\epsilon_i + k_B T (\ln n_0 \lambda_i^3) - k_B T \ln j_i(T)$, 并记 $\Delta\mu^{(0)} = \sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}$ 代表每个 $n_i = n_0$ 时 G 在一次化学反应中的改变值, 可发现 $K(T) = \exp(-\beta\Delta\mu^{(0)})$ 。

例: 中性氢电离平衡

氢电离-复合平衡过程 $p + e^- \leftrightarrow H + \gamma$, 其中中性氢 H 、质子 p (电离氢)、电子 e^- 看作化学物质, 则化学平衡条件 $\mu_p + \mu_e = \mu_H$ 。由于氢原子电离温度远高于常温, 质子、电子、氢原子均为非相对论粒子, 可用玻尔兹曼统计, 化学势分别为 (最后一项由自旋产生)

$$\mu_p = m_p c^2 + k_B T \ln(n_p \lambda_p^3) - k_B T \ln 2$$

$$\mu_e = m_e c^2 + k_B T \ln(n_e \lambda_e^3) - k_B T \ln 2$$

$$\mu_H = m_H c^2 + k_B T \ln(n_H \lambda_H^3) - k_B T \ln 4$$

已知氢电离能 χ_H , 由能量守恒可得 $m_p c^2 + m_e c^2 - m_H c^2 = \chi_H$, 结合化学平衡条件与 $\lambda_H \simeq \lambda_p$, 得到 $n_H = n_p n_e \lambda_e^3 \exp\left(\frac{\chi_H}{k_B T}\right)$, 称为萨哈方程。

§4.7 固体比热

经典理论：固体等效为 $3N$ 个独立的一维谐振子， $Z_1 = \frac{T}{\theta_v}$, $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k_B}$ ，自由能 $F = -3Nk_B T \ln \frac{T}{\theta_v}$ ，进一步有 $\mu = -3k_B T \ln \frac{T}{\theta_v}$, $S = 3Nk_B (\ln \frac{T}{\theta_v} + 1)$, $U = 3Nk_B T$ 。

* 由于限制在晶格附近振动，构成**定域系统**，振子可分辨，无需除以交换数

* 低温时比热恒定、 $T \rightarrow 0$ 时 $S \rightarrow -\infty$ 不满足实际情况，需要引入量子效应

半定量讨论：振动能量是**分立的**，能级之间间隔 $\hbar\omega$ ，室温 $k_B T \gg \hbar\omega$ ，准连续，能级分立效应几乎可忽略，低温时即显著。 $k_B T \leq \hbar\omega$ 时，谐振子无法改变能级，而能量遵循麦克斯韦分布， $\epsilon > \hbar\omega$ 的振子数 ΔN 比例随 e 指数下降，即 $\frac{\Delta N}{3N} \sim \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})$ 。更准确来说，由于谐振子基本冻结在基态，看作两能级 ϵ_0, ϵ_1 模型，根据玻尔兹曼统计可知出于第一激发态的谐振子近似为

$$\frac{\Delta N}{3N} \simeq \exp\left(-\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

由于激发过程对内能贡献 $\hbar\omega$ ，内能约为

$$U \simeq \Delta N \hbar\omega = 3N \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \hbar\omega$$

进一步得到低温时比热为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

符合随温度降低指数下降的性质。

* 随温度降低指数下降往往暗示着**分立能级**

爱因斯坦理论

假定 $3N$ 个谐振子固有频率一致，为 ω ，能级是量子化的，为 $\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ ，每个能级具有唯一量子态。由其**为定域系统**，利用玻尔兹曼统计可得配分函数

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(n + \frac{1}{2}\right)\beta\hbar\omega\right) = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}$$

于是自由能

$$F = -3Nk_B T \ln Z_1 = \frac{3}{2}N\hbar\omega + 3Nk_B T \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right)$$

进一步得到

$$S = 3Nk_B \left(-\ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right) + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}\right)$$

$$U = \frac{3}{2}N\hbar\omega + \frac{3N\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2}$$

* 当 $T \rightarrow 0K$ 时 $U \rightarrow \frac{3}{2}N\hbar\omega$ ，为振子零点能，第二项则为总的激发态能量。

* 由 $\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{\theta_v}{T}$ ，当 $T \gg \theta_v$ 时， $C_V \simeq 3Nk_B$ ，与经典谐振子结果一致；当 $T \ll \theta_v$ 时

$$C_V \simeq 3Nk_B \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_v}{T}\right)$$

代表低温下比热快速下降。

§4.8 顺磁性固体

郎之万模型

* 原子磁矩倾向于沿外磁场排列, 使得势能 $-\mu \cdot \mathbf{B}$ 取极小, 随温度升高, 热运动能量增加, 排列更加混乱, 于是顺磁体原子磁矩产生的势能与热运动动能相互竞争

N 个近独立的原子磁矩看作玻尔兹曼系统 (由固体, 仍为定域系统), 单个磁矩能量为 $\epsilon = -\mu B \cos \theta$, 于是将 $\cos \theta \in [-1, 1]$ 与 $\phi \in [0, 2\pi]$ 看作相空间坐标基有

$$Z_1 = \iint d\phi d\cos\theta \exp(\beta\mu B \cos\theta) = 4\pi \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\beta\mu B}, F = -Nk_B T \ln \left(4\pi \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\beta\mu B} \right)$$

由固体不考虑体积功, 且出于对称性总磁矩必然沿外磁场方向, 做功表达式为 $-MdB$ (见 2.3 节), 于是 $dF = -SdT - MdB$, 进一步得到

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T = N\mu L(x), x = \frac{\mu B}{k_B T}, L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

这里 L 称为郎之万函数, 并定义 $\theta = \frac{1}{x}$ 为无量纲化温度。

* $x \gg 1$ 时 $L(x) \simeq 1$, 几乎所有原子磁矩沿外磁场排列, $x \ll 1$ 时 $L(x) = \frac{x}{3} + o(x)$, $M \simeq \frac{N\mu^2 B}{3k_B T}$, 符合居里定律, $\frac{B}{T}$ 前的系数为局里系数。

进一步得到

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_B = Nk_B \left(\ln \left(4\pi \frac{\sinh x}{x} \right) - xL(x) \right)$$

* 内能 $U = -MB$ 为平均磁矩在磁场中的能量

* 当 $x \ll 1$ 时 $S \rightarrow Nk_B \ln 4\pi$; 当 $x \gg 1$ 时 $S \rightarrow -\infty$ 不满足实际情况, 说明低温时相互作用不能忽略

分立能级系统

考虑最简单的模型, 原子磁矩只有与外磁场同向、反向两个取向, 则有

$$Z_1 = \exp(-\beta\mu B) + \exp(\beta\mu B) = 2 \cosh x, F = -Nk_B T \ln(2 \cosh x)$$

于是

$$S = Nk_B (\ln(2 \cosh x) - x \tanh x), M = N\mu \tanh x, U = F + TS = -MB$$

* 当 $x \ll 1$ 时泰勒展开近似可得

$$F \simeq -Nk_B T \left(\ln 2 + \frac{1}{2} x^2 \right), M \simeq N\mu x, S \simeq Nk_B \ln 2$$

令 $\chi = \frac{N\mu^2 \mu_0}{k_B T}$, 则 $M = \chi \mathcal{H}$, 即为居里定律; 这时 S 是系统最大熵, 微观状态数 2^N 。

* 当 $x \gg 1$ 时近似有

$$F \simeq -N\mu B, M \simeq N\mu, S \simeq 0$$

磁矩基本沿磁场方向排列, 微观状态确定。

负温度

* 对能级有上限 (如上方两能级) 的系统出现

低温时几乎全处于 $\epsilon = -\mu B$ 基态, 随温度增加激发态粒子增多, 直到 $T \rightarrow \infty$ 时一半基态一半激发态。若低温时突然反转磁场 (基态与激发态交换) 直到平衡, 激发态粒子多于基态粒子, 由玻尔兹曼统计

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp(-2x) > 1 \Rightarrow x < 0 \Rightarrow T < 0$$

* 也可根据 $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N < 0$ 得到结果, 粒子数反转后进一步增加内能会有更多粒子到激发态, 反而更有序。

假设系统中有 N_- 处于 $\epsilon_- = -\mu B$ 的基态, N_+ 处于 $\epsilon_+ = \mu B$ 的激发态, 若已知总粒子数 N 、内能 U , 可解出

$$N_+ = \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\mu B} \right), N_- = \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\mu B} \right)$$

于是熵为

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

记 $s = \frac{S}{Nk_B}$, $u = \frac{U}{N\mu B}$, 无量纲化可得到

$$s = \ln 2 - \frac{1}{2}(1+u) \ln(1+u) - \frac{1}{2}(1-u) \ln(1-u)$$

于是由无量纲化温度

$$\theta = \frac{1}{x} = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_N^{-1} = \frac{2}{\ln \frac{1-u}{1+u}} = \begin{cases} 0^+ & u = -1 \\ +\infty & u = 0^- \\ -\infty & u = 0^+ \\ 0^- & u = 1 \end{cases}$$

* 负温度出现的三个条件: 能量上限、粒子数反转、系统与外界绝热 (否则激发态会跃迁到基态)

五 理想量子气体的统计理论

§5.1 玻色系统与费米系统

微观粒子与经典粒子区别: 微观粒子的能量是量化的; 全同粒子具有完全不可分辨性; 自旋影响统计: 微观粒子具有确定的自旋, 半整数即费米子, 遵循泡利不相容原理, 每个物理态只允许一个粒子; 整数即玻色子, 不遵循泡利不相容原理。

波粒二象性: 德布罗意关系 $\begin{cases} \epsilon = \hbar\omega \\ \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \end{cases}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 为约化普朗克常数。

海森堡不确定性关系: $\Delta p \Delta q \geq \hbar$, 动量和坐标无法完全确定, 不能用相空间点表示, 于是微观粒子的运动不是轨道运动。

量子态: 微观粒子的物理态, 用希尔伯特空间的波函数描述, 一般由一组量子数表征, 量子数数目等于自由度数。用狄拉克符号表示为 $|\psi\rangle = |a_1, \dots, a_r\rangle$, 代表波函数 ψ 基本被量子数 a_1, \dots, a_r 确定 (可能相差相位因子)。

薛定谔方程: 量子态对时间一次导数的方程 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$, 其中 \hat{H} 为哈密顿算符。

量子系统模型例子:

1. 三维自由粒子, 考虑在边长为 L 的立方体容器中运动, 自由度为 3, 求解薛定谔方程得到波函数为 $|\psi\rangle = |n_x, n_y, n_z\rangle$, 三个量子数取值为任意整数, 粒子能量为

$$\epsilon_n = \frac{h^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

下标 $n = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, 只要 n 相同, n_x, n_y, n_z 不同取值下能量仍相同, 这样的量子态称为简并的。例如, $n = 1$ 时对应其中一个为 ± 1 , 其余为 0 的情况, 共 6 种可能, 因此 $n = 1$ 的能级是简并的, 简并度为 6。

2. 一维谐振子, 可解出波函数为 $|\psi\rangle = |n\rangle$, 量子数取值为非负整数, 对应的能量为

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

最低能量为 $\epsilon_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$, 称为零点振动能, 与经典情况不同。

3. 自由转子, 自由度为 2, 解得波函数为 $|\psi\rangle = |l, m\rangle$, 其中 l 为非负整数, m 为 $-l, -(l-1), \dots, l-1, l$, 能量为:

$$\epsilon_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

其中 I 为转动惯量, 可发现转子能量只与角动量量子数 l 有关, 与磁量子数 m 无关, ϵ_l 的简并度即为 m 的取值可能, 为 $2l+1$ 。

玻色-爱因斯坦统计

由于全同性, 给定了每个量子态上的粒子数, 微观状态就完全确定。

玻色系统: 粒子不可分辨, 每个量子态容纳的粒子数不受限制。

假设每个能级 ϵ_l 有 ω_l 个量子态, 每个能级占据的粒子数为 a_l 。由粒子不可分辨, 对特定能级, 可以考虑插板法进行计数 (将所有盒子和不可分辨的小球排成一行, 左端第一个为盒子, 每个盒子的小球数目是其右侧到下一个盒子前的小球数目), 得到可能性共 $C_{\omega_l+a_l-1}^{a_l}$, 由不可分辨, 总个数为各能级相乘:

$$\Omega_{BE} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$$

费米-狄拉克统计

费米系统: 粒子不可分辨, 每个量子态容纳的粒子数最多一个。

假设每个能级 ϵ_l 有 ω_l 个量子态, 每个能级占据的粒子数为 a_l , 可能性共 $C_{\omega_l}^{a_l}$ (若 $a_l > \omega_l$ 规定其为 0), 由不可分辨, 总个数为各能级相乘:

$$\Omega_{FD} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

* 若 $a_l \ll \omega_l$, 计算可发现 $\Omega_{BE} \simeq \Omega_{FD} \simeq \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$, 这个条件称为经典极限条件, 而 $N!$ 即为不可分辨性的影响。

* 满足经典极限条件的玻色/费米系统或定域系统都可视为玻尔兹曼系统

§5.2 玻色气体理论

类似对玻尔兹曼系统的讨论, 近似得到

$$\ln \Omega_{BE} \simeq \sum_l ((\omega_l + a_l) \ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l)$$

对 a_l 变分并引入约束 $\delta N = \sum_l \delta a_l = 0, \delta E = \sum_l \epsilon_l \delta a_l = 0$ 与对应乘子 α, β , 可得到最概然分布满足

$$\ln \frac{a_l}{\omega_l + a_l} + \alpha + \beta \epsilon_l = 0$$

即

$$a_l = \frac{\omega_l}{\exp(\alpha + \beta \epsilon_l) - 1}$$

这称为玻色-爱因斯坦分布, 同样利用条件

$$N = \sum_l \frac{\omega_l}{\exp(\alpha + \beta \epsilon_l) - 1}, E = \sum_l \frac{\epsilon_l \omega_l}{\exp(\alpha + \beta \epsilon_l) - 1}$$

确定乘子。

* 此后本节的 Ω 默认为 Ω_{BE}

根据 $\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$, 与 4.2 节相同推出 $S = k_B \ln \Omega$, 从而仍有 $\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}, \beta = \frac{1}{k_B T}$ 。从 α, β 表达式中可以看出, 应以 μ, T, V 为自然参量的巨热力学势 $J = J(\mu, T, V)$ 得到所有宏观统计量。对玻尔兹曼统计首选自由能 $F(N, T, V)$ 作为热力学势, 是由于化学势和粒子数具有简单的关系

$$N \exp(\alpha) = Z_1(T, V)$$

但对玻色统计与费米统计, 无法简单分离出 α , 因此只能直接选择巨热力学势。

热力学势的统计表达

定义巨配分函数

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - \exp(-\alpha - \beta \epsilon_l))^{-\omega_l}$$

由玻尔兹曼关系与最概然分布可计算得熵的统计表达式

$$S = k_B \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \Xi \right)$$

此外有

$$N = \sum_l a_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \Xi, E = \sum_l \epsilon_l a_l = -\frac{\partial}{\partial \beta} \Xi$$

根据 $J = U - TS - N\mu$ 并代入 α, β 表达式可得到

$$J = -k_B T \ln \Xi = k_B T \sum_l \omega_l \ln (1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T))$$

* 为使分布的每个态上粒子数为正, 需要 $\mu \leq \epsilon_{\min}$, 且当 $\mu = \epsilon_{\min}$ 会导致基态粒子数趋于无穷, 单个态影响整体近似为积分的结果, 见 5.3 节 BEC。

* 在 $dJ = -SdT - p dV - N d\mu$ 中令 $dT = dV = 0$ 积分也可得到类似结果, 但无法确定常数利用微分关系可得到熵的另一表达与 p, N 的表达式:

$$S = k_B \left(\ln \Xi + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi \right), p = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi, N = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$$

进一步得到

$$\begin{aligned} F &= k_B T \left(-\ln \Xi + \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right) \\ U &= k_B T \left(\mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi \right) \\ H &= k_B T \left(\mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi + V \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right) \\ G &= k_B T \left(-\ln \Xi + \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi + V \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right) \end{aligned}$$

理想、自由三维玻色气体

对理想、自由的三维玻色气体, 在一定的 $dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z$ 内的量子态数为

$$g \frac{\Delta \omega_l}{h^3} = g \frac{d^3 x d^3 p}{h^3}$$

这里 g 是简并因子, $d^3 x, d^3 p$ 分别为 $dx dy dz, dp_x dp_y dp_z$ 的简写。

* 对质量非零的粒子, 一般有 $g = 2s + 1$, 其中 s 为自旋量子数; 对光子 (质量为 0), $s = 1, g = 2$ 。由于自由玻色子能级是准连续的, 求和替换为积分, 利用 $\iiint d^3 x = V$ 并代入 α, β 得到

$$J = -k_B T \ln \Xi = k_B T \iiint g \frac{V d^3 p}{h^3} \ln (1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T))$$

* 此推导中求和替换为积分忽略了基态的贡献，也即以下假设满足 $\mu < \epsilon_{\min}$ 。

记玻色子分布函数 $f(\epsilon, \mu) = (\exp((\epsilon - \mu)/k_B T) - 1)^{-1}$ ，进一步可得

$$S = -k_B \iiint g \frac{V d^3 p}{h^3} \ln(1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T)) + k_B \iiint g \frac{V d^3 p}{h^3} f(\epsilon, \mu) \frac{\epsilon - \mu}{k_B T}$$

$$p = -k_B T \iiint g \frac{d^3 p}{h^3} \ln(1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T))$$

$$N = \iiint g \frac{V d^3 p}{h^3} f(\epsilon, \mu)$$

* 这里为区分，等号左侧的正体 p 为压强，右侧均表示动量

为看出物理意义，可将所有都用分布函数积分来表示，例如压强（注意 $p = 0$ 时 $p \rightarrow \infty$ 时 $\epsilon \sim pc$ ）：

$$p = -k_B T \iiint g \frac{d^3 p}{h^3} \ln(1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T))$$

$$= -\frac{k_B T g}{h^3} \iint d\Omega \int \ln(1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T)) p^2 dp$$

$$= \frac{k_B T g}{3h^3} \iint d\Omega \left(- \int \ln(1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T)) dp^3 \right)$$

利用分部积分：

$$= \frac{k_B T g}{3h^3} \iint d\Omega \left(\int p^3 d \ln(1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T)) - \ln(1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T)) p^3 \Big|_{\epsilon_{\min}}^{\infty} \right)$$

由 $\mu < \epsilon_{\min}$ 知 ϵ_{\min} 处为 0； ∞ 处由 $\ln(1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T)) \sim -\exp((\mu - \epsilon)/k_B T)$ 知为 0

$$= \frac{k_B T g}{3h^3} \iint d\Omega \int p^3 d \ln(1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T))$$

$$= \frac{g}{3h^3} \iint d\Omega \int p^3 \frac{\exp((\mu - \epsilon)/k_B T)}{1 - \exp((\mu - \epsilon)/k_B T)} d\epsilon$$

$$= \frac{g}{3h^3} \iint d\Omega \int p^3 f(\epsilon, \mu) d\epsilon$$

进一步利用 $\epsilon = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \Rightarrow d\epsilon = (pc^2/\epsilon) dp$ 得到：

$$= \frac{g}{h^3} \iint d\Omega \int \frac{p^4 c^2}{3\epsilon} f(\epsilon, \mu) dp$$

$$= \frac{g}{h^3} \iint d\Omega \int p^2 dp \frac{p^2 c^2}{3\epsilon} f(\epsilon, \mu)$$

$$= \iiint g \frac{d^3 p}{h^3} f(\epsilon, \mu) \frac{p^2 c^2}{3\epsilon}$$

* 于是压强的微观统计量为 $\frac{p^2 c^2}{3\epsilon}$ ，代表每个粒子的贡献

类似有 $U = \iiint g \frac{V d^3 p}{h^3} f(\epsilon, \mu) \epsilon$ ，每个粒子贡献能量 ϵ 。将非相对论质能关系 $\epsilon \simeq mc^2 + \frac{p^2}{2m}$ 代入两个表达式，近似到一次可得 $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{3} u$ ；而将相对论气体质能关系 $\epsilon \simeq pc$ 代入可得到 $p = \frac{1}{3} u$ 。

分子运动论推导压强统计表达式

考虑气体分子在 dt 时间内与器壁面积 dA 的体积微元碰撞，假设弹性碰撞，则分子动量范围 p 到 $p + dp$ ，立体角 Ω 到 $\Omega + d\Omega$ 内入射的分子数为 $dN = \frac{g}{h^3} f v dt dA \cos \theta p^2 dp d\Omega$ ，其中 v 为粒子速度，对非相对论粒子为 $\frac{p}{m}$ ，对相对论粒子为 $\frac{pc^2}{\epsilon}$ 。

碰撞过程中每个粒子冲量 $2p \cos \theta$ ，因此压强为 $\iint \frac{d\Delta p}{dt dA}$ ，代入质能关系 $v = \frac{pc^2}{\epsilon}$ 积分即为

$$2 \frac{g}{h^3} \int f \frac{p^2 c^2}{\epsilon} p^2 dp \iint \cos^2 \theta d\Omega$$

计算得到与之前相同的表达式。

§5.3 费米气体理论

与玻色系统完全类似，费米系统的最概然能级分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{\exp(\alpha + \beta\epsilon_l) + 1}$$

这称为费米-狄拉克分布，利用条件

$$N = \sum_l \frac{\omega_l}{\exp(\alpha + \beta\epsilon_l) + 1}, E = \sum_l \frac{\epsilon_l \omega_l}{\exp(\alpha + \beta\epsilon_l) + 1}$$

确定乘子。

定义巨配分函数

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 + \exp(-\alpha - \beta\epsilon_l))^{\omega_l}$$

可以得到巨热力学势 $J = -k_B T \ln \Xi$ ，于是类似利用 $d\epsilon = (c^2 p / \epsilon) dp$ 可得三维自由费米气体巨热力学势的积分表达式

$$\begin{aligned} J &= -k_B T V \iint \frac{g}{3h^3} d\Omega \int dp^3 \ln(1 + \exp((\mu - \epsilon)/k_B T)) \\ &= -V \int \frac{g d^3 p}{h^3} f(\epsilon, \mu) \frac{p^2 c^2}{3\epsilon} \end{aligned}$$

这里 $f(\epsilon, \mu) = (\exp((\epsilon - \mu)/k_B T) + 1)^{-1}$ 是费米子的分布函数，于是再次得到粒子压强的微观统计量为 $\frac{p^2 c^2}{3\epsilon}$ 。

类似得到其他热力学量：

$$\begin{aligned} n &= \frac{N}{V} = \int g \frac{d^3 p}{h^3} f(\epsilon, \mu) \\ u &= \frac{U}{V} = \int g \frac{d^3 p}{h^3} f(\epsilon, \mu) \epsilon \\ p &= \int g \frac{d^3 p}{h^3} f(\epsilon, \mu) \frac{p^2 c^2}{3\epsilon} \end{aligned}$$

* 由于有限温度下 $f(\epsilon, \mu)$ 的积分不存在解析表达式，需通过数值计算得到想要的结果。定义无量纲化能量、化学势、温度、动量与总能量：

$$x = \frac{\epsilon - mc^2}{k_B T}, \eta = \frac{\mu - mc^2}{k_B T}, \theta = \frac{k_B T}{mc^2}, \tilde{p} = \frac{pc}{k_B T}, \tilde{\epsilon} = \frac{\epsilon}{k_B T}$$

则有

$$x = \tilde{\epsilon} - \theta^{-1}, \tilde{p} = \sqrt{\tilde{\epsilon}^2 - \theta^{-2}}, \tilde{p} d\tilde{p} = \tilde{\epsilon} d\tilde{\epsilon} = \theta^{-1}(1 + \theta x) dx$$

将数密度 n 用 θ 与 x 改写，注意到 $d^3 p = p^2 dp \sin \varphi d\theta d\varphi$ ，可得

$$n = g \frac{4\sqrt{2}\pi}{h^3} m^3 c^3 \theta^{3/2} (F_{1/2}(\eta, \theta) + \theta F_{3/2}(\eta, \theta))$$

这里定义费米-狄拉克积分

$$F_k(\eta, \theta) = \int_0^\infty \frac{x^k \sqrt{1 + \frac{\theta x}{2}} dx}{\exp(x - \eta) + 1}$$

类似可表示压强与内能

$$\begin{aligned} p &= g \frac{8\sqrt{2}\pi}{3h^3} m^4 c^5 \theta^{5/2} (F_{3/2}(\eta, \theta) + \frac{1}{2}\theta F_{5/2}(\eta, \theta)) \\ u &= g \frac{4\sqrt{2}\pi}{h^3} m^4 c^5 \theta^{5/2} (F_{3/2}(\eta, \theta) + \theta F_{5/2}(\eta, \theta)) + nmc^2 \end{aligned}$$

* 最后一项表示费米子的静止能量贡献

§5.4 典型玻色气体与性质

光子气体

* 黑体辐射的一种较现代推导:

假设边长 L 的空腔内电磁辐射振动模式量子化, $E_n = \frac{2\pi}{L}\hbar|\mathbf{n}|$ 。对每个固定频率为 ω_n 的模式, 可以被激发整数倍次, 得到能量 $jE_n = j\hbar\omega_n$, 于是配分函数即为 $Z = \sum_{j=0}^{\infty} \exp(-\beta j E_n) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_n)}$, 得到能量平均值为

$$\langle E_n \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\hbar\omega_n}{\exp(\beta\hbar\omega_n) - 1}$$

若 L 很大, 准连续情况求和变为积分, 得到频率低于 ω 的辐射能量为

$$E(\omega) = \int^{\omega} d^3\mathbf{n} \frac{\hbar\omega_n}{\exp(\beta\hbar\omega_n) - 1} = \int_0^{\omega} 4\pi\hbar \frac{L^3}{8\pi^3 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

于是能量密度为 (由光有两个偏振态需要乘 2)

$$u = \frac{1}{V} \frac{dE(\omega)}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} = \frac{8\pi\hbar}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1}$$

将光子看作玻色子进行推导 [玻色, 1924]:

* 德布罗意关系为 $E = \hbar\omega = h\nu, p = \hbar k$ (p, k 代表动量、波矢的模长); 求解麦克斯韦方程组得到光子的色散关系: $\omega = ck$; 而其为完全相对论粒子, 能量、动量亦满足 $E = cp$; 电磁波有两个独立的偏振态, 与考察洛伦兹群得到的光子简并因子 $g = 2$ 相符。

光子数不守恒, 因此根据化学势定义可知 $\mu = 0$, 进而 $\alpha = 0$, 能级分布为 $a_l = \frac{\omega_l}{\exp(\beta\epsilon_l) - 1}$ 。看作理想、自由的三维玻色气体, 体积 V 的空腔内频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 范围的量子态数目为 $\frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$, 于是平均光子数密度、能量密度为

$$n(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}, u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3 d\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}$$

这里的能量关系就是著名的黑体辐射普朗克公式。

* 低频下 $u \simeq \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T$, 高频下 $u \simeq \frac{8\pi\hbar}{c^3} \nu^3 \exp(-h\nu/k_B T)$, 分别是瑞利-金斯公式与维恩公式。

* 积分后可以得到空腔内光子数密度与能量密度为 $n(T) = 16\pi\zeta(3) \frac{k_B^3 T^3}{h^3 c^3}$, $u(T) = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_B^4 T^4}{h^3 c^3}$, 这里 $\zeta(3)$ 为黎曼 ζ 函数, 约为 1.202, 相除得到平均能量为 $\langle \epsilon \rangle = \frac{\pi^4}{30\zeta(3)} k_B T$ 。

用动量表示数密度, 可以计算巨配分函数的对数

$$\ln \Xi = -gV \iiint \frac{d^3p}{h^3} \ln(1 - \exp(-\beta\epsilon)) = -\frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int p^2 dp \ln(1 - \exp(-pc/k_B T))$$

利用分部积分与玻色积分 $\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \Gamma(4)\zeta(4) = \frac{\pi^4}{9}$ 计算可得到

$$J = -k_B T \ln \Xi = -\frac{\pi^2}{45} \frac{k_B^4 T^4}{h^3 c^3} V$$

进一步有

$$S = \frac{4\pi^2}{45} \frac{k_B^4 T^3}{h^3 c^3} V, p = \frac{\pi^2}{45} \frac{k_B^4 T^4}{h^3 c^3}, U = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4 T^4}{h^3 c^3} V$$

* 可以看出 $p = \frac{1}{3}u$, 5.2 节推到过这对完全相对论气体普适

玻色-爱因斯坦凝聚

* 对理想玻色气体, 随温度的下降, 大部分玻色子都冻结在基态, 这就是玻色-爱因斯坦凝聚 [Bose-Einstein Condensation, BEC]

玻色气体的分布 $a_l = \frac{\omega_l}{\exp((\epsilon_l - \mu)/k_B T) - 1}$, 不妨取基态能量 $\epsilon_0 = 0$, 由于粒子数为正的要求, 需要满足化学势 $\mu < 0$ 。而数密度

$$n(\mu, T) = \frac{1}{V} \sum_l \frac{\omega_l}{\exp((\epsilon_l - \mu)/k_B T) - 1}$$

由此也能得到 $\mu(n, T)$ 的表达式。

若数密度、体积不变时温度下降, $\epsilon_l - \mu$ 也需要下降, 而能量非负且 $\mu < 0$, 于是 μ 会增加, 也即 $|\mu|$ 减小。最终 $\mu \rightarrow 0$ 时

$$a_0 = \frac{\omega_0}{\exp((- \mu)/k_B T) - 1} \rightarrow +\infty$$

反过来可以得到此时

$$- \mu = k_B T \ln \left(1 + \frac{1}{a_0} \right) \simeq \frac{k_B T}{a_0} \ll k_B T$$

当 $\mu = 0^-$ 时, 同样可以利用上方 n 的表达式反解出温度, 称为**临界温度** (g 为简并因子):

$$n = g \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp(\epsilon/k_B T_c) - 1} \Rightarrow n = g \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda_{T_c}^3} B_{3/2}(0) = \frac{g\zeta(3/2)}{\lambda_{T_c}^3}, \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

* 这里列出方程应用了非相对论气体能量、动量关系 $p = \sqrt{2m\epsilon}$, 而 d^3p 内量子态数 $g \frac{d^3p}{h^3} = \frac{gp^2}{h^3} dp d\Omega$ (位置积分后成为 V 被消去, $d\Omega$ 积分为立体角 4π), 于是可推出单位体积内能量在 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 的量子态数

$$g \frac{4\pi}{h^3} 2m\epsilon \left(\frac{2m}{2\sqrt{2m\epsilon}} d\epsilon \right) = g \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

* $B_n(\eta)$ 为玻色型积分 $\int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{\exp(x-\eta)-1}$, 可证明 $B_n(0) = \Gamma(n)\zeta(n)$, 而 $\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

* 在 BEC 发生时 $n\lambda_{T_c}^3 \geq 1$, 满足强简并条件; 反解出 $T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B (g\zeta(3/2))^{2/3}} n^{2/3}$

在 $T < T_c$ 时, μ 已经为 0, 于是粒子数积分

$$g \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp(\epsilon/k_B T) - 1} = \frac{g\zeta(3/2)}{\lambda_T^3} = n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} < n$$

这是由于剩余的粒子都在 $\epsilon = 0$ 的基态, 而这部分的量子态数有限, 在积分中被忽略。这部分粒子数即为

$$n_0(T) = n \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right)$$

当 $T \rightarrow 0$ 时, 全部粒子都冻结在基态, 微观状态唯一, $S = 0$; 很多情况下能量、动量均为 0, 导致压强也为 0。

由基态能量为 0, 单位体积的总能量可以直接积分得到:

$$u = g \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{\exp(\epsilon/k_B T_c) - 1} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g g_{5/2}(z)$$

其中

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1} \exp(x) - 1} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^n}$$

$z = \exp(\beta\mu)$ 称为**逸度**。

* 类似 5.2 节推导, 对非相对论费米子仍有 $p = \frac{2}{3}u$, 于是可得状态方程发生 BEC 时, $z = 1$, $u \propto T^{5/2}$, 于是可以得到单位体积定容热容

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_\mu = \frac{5u}{2T} = \frac{15}{4} \zeta(5/2) \frac{g k_B}{\lambda_T^3}$$

于是利用之前推导的临界温度表达式可知单个粒子贡献的比热为

$$\frac{C_V}{n k_B} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

* 系数大约 1.925, 而经典条件下 $C_V = \frac{3}{2} n k_B$

$T > T_c$, 非 BEC 的情况下, 可以用量子态关于动量的分布积分算出

$$n = gg_{3/2}(z) \frac{1}{\lambda_T^3}, u = \frac{3}{2} gg_{5/2}(z) \frac{k_B T}{\lambda_T^3}, p = gg_{5/2}(z) \frac{k_B T}{\lambda_T^3}$$

* 可以算出 $g'_n(z) = \frac{1}{z} g_{n-1}(z)$, 于是 n 的表达式两边对 T 求导得到 $\frac{d \ln z}{d \ln T} = -\frac{3g_{3/2}(z)}{2g_{1/2}(z)}$, 也即温度升高时化学势下降

* 对 u 求导可计算出单位体积比热 $C_V = \frac{g k_B}{\lambda_T^3} \left(\frac{15}{4} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}^2(z)}{g_{1/2}(z)} \right)$, 于是每粒子比热

$$\frac{C_V}{nk_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}$$

温度很高时 $z \simeq 1, g_n(z) \simeq z$, 比热与经典单原子分子气体一样; 在 T_c 附近 C_V 不光滑, BEC 实质上是一种相变。

* 玻色气体在 $T > T_c$ 时状态方程为 $p = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} gg_{5/2}(z)$, $T < T_c$ 时则为 $\frac{k_B T}{\lambda_T^3} gg_{5/2}(1)$, 在 $T < T_c$ 时压强只与温度有关, 与体积无关, 压缩系数无穷大。

* 相变线 T_c 上, 由于 $n \propto T^{3/2}, p \propto T^{5/2}, v = n^{-1}$, 可知 $pv^{5/3} = \text{const}$, 具体可算出

$$pv^{5/3} = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta^{5/3}(3/2)g^{2/3}} \frac{h^2}{2\pi m}$$

§5.5 典型费米气体与性质

强简并自由电子气体

* 自由电子气体可以看作费米子, 符合之前推导的费米气体的热力学势表达式, 且电子自旋为 $1/2$, 应取 $g = 2$ 。

$T \rightarrow 0$ 时, 电子应按能量最低排列, 又由于泡利不相容, 应从最低能级开始逐个排列, 直到达到总数。从分布函数的角度来看也有这样的性质:

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\epsilon, \mu) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\exp((\epsilon - \mu)/k_B T) + 1 \right)^{-1} = \begin{cases} 1 & \epsilon < \mu \\ 0 & \epsilon > \mu \end{cases}$$

记 $\epsilon_F = \mu_{T \rightarrow 0}$ 为简并费米能; 在动量空间, 这意味着电子都位于某个球中, 球称为费米球, 其表面称为费米面; 最大动量称为费米动量, 费米能对应的特征温度 $T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}$ 称为费米温度。

* 实际上, 只要系统的温度远小于费米温度, 费米气体就可以近似为绝对零度处理, 认为系统已经处于低于费米能的量子态被占满的强简并态。

这时对应的热力学势可以直接积分得到:

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3, u = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{p_F} \epsilon p^2 dp, p = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2 c^2}{3\epsilon} p^2 dp$$

* 由第一个式子可知 $p_F = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} h n^{1/3} \propto n^{1/3}$

* 非相对论近似下, 忽略静止能量 mc^2 (视为 0 点), 则 $\epsilon \simeq \frac{p^2}{2m}$, 得到

$$u \simeq \frac{4\pi}{5h^3} \frac{p_F^5}{m} \propto n^{5/3}, p \simeq \frac{8\pi}{15h^3} \frac{p_F^5}{m}$$

* 当 n 很大时 p_F 很大, 符合极端相对论情况 $\epsilon \simeq pc$, 于是

$$u \simeq \frac{2\pi c}{h^3} p_F^4 \propto n^{4/3}, p \simeq \frac{2\pi c}{3h^3} p_F^4$$

下面考虑一般情况下直接积分, 代入 $\epsilon = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$, 令 $p = m_e c \sinh(\xi/4)$, 并且 p_F 对应 ξ_F , 换元后可发现

$$u = \frac{8\pi}{h^3} m^4 c^5 \int_0^{\xi_F} \frac{1}{16} \sinh^2(\xi/2) d\xi = \frac{m c^2}{32\pi^2 \lambda^3} (\sinh \xi_F - \xi_F)$$

这里 $\lambda = \frac{h}{mc}$ 为对应的康普顿波长, 取 $m = m_e$ 即为电子的结果。类似得到:

$$p = \frac{8\pi}{h^3} m^4 c^5 \int_0^{\xi_F} \frac{1}{12} \sinh^4(\xi/4) d\xi = \frac{mc^2}{96\pi^2 \lambda^3} (\sinh \xi_F - 8 \sinh(\xi_F/2) + 3\xi_F)$$

* 数密度也可表示成 $n = \frac{1}{3\pi^2 \lambda^3} \sinh^3(\xi_F/4)$

* 直接计算极限可得到之前推导的非相对论 ($\xi_F \ll 1, \sinh \xi \simeq \xi$)、极端相对论 ($\xi_F \gg 1, \sinh \xi \simeq e^\xi/2$) 的退化情况

金属中的电子

* 估算可得到铜中被电子的费米动量 $p_F = 2.7\text{keV} \ll m_e c^2 \approx 511\text{keV}$, 费米温度 $T_F = 8.2 \times 10^4\text{K}$ 远高于室温, 因此其中的电子气体是非相对论、强简并的, 其他金属类似

根据之前非相对论情况的推导, 代入有 $u = \frac{3}{5} n \frac{p_F^2}{2m} = \frac{3}{5} n \epsilon_F$, 也即平均动能约为 $\frac{3}{5} \epsilon_F$, 产生的压强即为 $\frac{2}{3} u = \frac{2}{5} n \epsilon_F$ 。

* 由于泡利不相容, 即使绝对零度时其动能仍然非零

* 对铜来说, 压强约为 $3.8 \times 10^{10}\text{pa}$, 这个极大的压强被离子静电吸引力平衡

* 定性来说, 强简并态时, 低能态的量子态几乎不变, 只有费米面附近的少量电子能被激发, 范围大致是 $\epsilon \in (\epsilon_F - k_B T, \epsilon_F]$, 比例为 $\frac{k_B T}{\mu}$, 每个的贡献为 $\frac{3}{2} k_B$, 总比热大致为 $\frac{3}{2} \frac{n k_B^2 T}{\mu}$

为计算简并电子的热性质, 先考虑有限温度的一般情况。由 5.3 节推导结合非相对论近似可直接得到压强

$$p = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2}{3m} \frac{p^2 dp}{\exp((\epsilon - \mu)/k_B T) + 1} = \frac{16\sqrt{2}\pi}{3h^3} m^{3/2} \mu^{5/2} \int_0^\infty \frac{\tilde{\epsilon}^{3/2} d\tilde{\epsilon}}{\exp((\tilde{\epsilon} - 1)/\tilde{T}) + 1}$$

这里 $\tilde{\epsilon} = \epsilon/\mu, \tilde{T} = k_B T/\mu$ 为无量纲化的能量、温度。

记右侧积分为 I , 令 $x = (\epsilon - \mu)/k_B T$ 有

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{\tilde{\epsilon}^{3/2} d\tilde{\epsilon}}{\exp((\tilde{\epsilon} - 1)/\tilde{T}) + 1} \\ &= \tilde{T} \left(\int_{-1/\tilde{T}}^0 + \int_0^\infty \right) \frac{(1 + \tilde{T}x)^{3/2}}{\exp(x) + 1} dx \\ &= \tilde{T} \int_0^{1/\tilde{T}} (1 - \tilde{T}x)^{3/2} \left(1 - \frac{1}{\exp(x) + 1} \right) dx + \tilde{T} \int_0^\infty \frac{(1 + \tilde{T}x)^{3/2}}{\exp(x) + 1} dx \\ &= \tilde{T} \int_0^{1/\tilde{T}} (1 - \tilde{T}x)^{3/2} dx + \tilde{T} \int_0^\infty \frac{(1 + \tilde{T}x)^{3/2} - (1 - \tilde{T}x)^{3/2}}{\exp(x) + 1} dx \end{aligned}$$

换回 $\tilde{\epsilon}$ 直接计算第一项、对第二项泰勒展开并保留首个非零项可得到零温近似下 $I = \frac{2}{5} + \frac{\pi^2 \tilde{T}^2}{4}$, 于是记常数 $C = \frac{32\sqrt{2}\pi}{15h^3} m^{3/2}$ 可得压强为

$$p = C \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right)$$

于是从 $J = -pV$ 可以得到其他热力学势表达式, 如

$$N = \frac{5}{2} C \mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right) V$$

$$S = \frac{5\pi^2}{4} C k \mu^{3/2} \frac{k_B T}{\mu} V$$

$$U = \frac{3}{2} C \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right) V$$

实际实验中, 测量系统热容时 V 与 N 保持不变, 将 μ 看作 $\mu(T, N, V)$, 并利用 V 恒定时有 $f(N, T, \mu) = 0$ 可计算得

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mu, V} + \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N, V} = \frac{\pi^2}{2} \frac{N k_B^2 T}{\mu}$$

也即热容与温度成正比。

白矮星与中子星

* 将白矮星看作费米气体，电子简并压与引力抗衡，随白矮星质量增加，电子逐渐变成极端相对论粒子，达到费米能上限，称为钱德赛拉卡极限，中子星也有类似的情况，它们统称为**费米星**。以下以氦白矮星为例：假设其内部以氦离子与自由电子组成，则为保持电中性一个氦离子对应两个自由电子，而氦核有四个重子（质子、中子各两个），于是电子的平均分子量 $\mu_e = \frac{n_B}{n_e} = 2$ ，这里 n_B 为重子数密度， n_e 为电子数密度。于是物质的质量密度（忽略电子质量）为 $\rho = n_B m_B = n_e \mu_e m_B$ ，代入强简并电子气体的 n_e 表达式可反解出

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3} \hbar \mu_e^{-1/3} m_B^{-1/3} \rho^{1/3}$$

由此，可通过本节第一部分的推导从 ρ 完全确定白矮星的状态方程。

电子开始变得相对论性时， $p_F = m_e c$ ，此时电子数密度、临界质量密度与临界压强为 ($\lambda_e = \hbar/m_e c$ 为电子康普顿波长)

$$n_e = \frac{1}{3\pi^2} \lambda_e^{-3}, \rho_c = \frac{1}{3\pi^2} \frac{\mu_e m_B}{\lambda_e^3}, p_c \approx 0.051 \frac{m_e c^2}{\pi^2 \lambda_e^3}$$

* $\rho \ll \rho_c$ 时，适用非相对论近似，这时

$$p \simeq \frac{3^{2/3} \pi^{4/3}}{5 m_e} \frac{\hbar^2}{\mu_e^{5/3} m_B^{5/3}} \rho^{5/3}$$

而 $\rho \gg \rho_c$ 时，适用极端相对论近似，这时

$$p \simeq \frac{3^{1/3} \pi^{2/3}}{4} \frac{\hbar c}{\mu_e^{4/3} m_B^{4/3}} \rho^{4/3}$$

于是低密度、高密度两种极端条件下可以将状态方程写为多方形式 $p = K \rho^\gamma$ ，其中 γ 从 $5/3$ 变化到了 $4/3$ 。假设星体完全球对称且达到流体静力学平衡，根据流体力学可以推导出密度、压强与半径满足方程

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{\rho(r)} \frac{dp(r)}{dr} \right) = -G 4\pi r^2 \rho(r), \rho(0) = \rho_0, \frac{dp}{dr}(0) = 0$$

若近似认为有统一多方状态方程 $p = K \rho^\gamma$ ，记

$$n = \frac{1}{\gamma - 1}, \theta = (\rho/\rho_c)^{1/n}, \xi = r \left(\frac{K}{4\pi G} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right)^{-1/2} \rho_c^{(\gamma-2)/2}$$

则 $n < 5$ 时解 $\theta(\xi)$ 随着 ξ 不断减小。记 $\xi^* = \inf_{\xi > 0} \{\xi | \theta(\xi) = 0\}$ ，代表到达星体边界（可反解出边界 R ），并记 $M^* = \int_0^{\xi^*} \xi^2 \theta^n(\xi) d\xi$ ，可利用微分方程知识计算出总质量满足

$$\left(\frac{GM}{M^*} \right)^{n-1} \left(\frac{R}{\xi^*} \right)^{3-n} = \frac{(n+1)^n K^n}{4\pi G}$$

* 注意到 $\frac{R}{\xi^*} \propto R \propto \rho_c^{(\gamma-2)/2}$ ，非相对论时 $\gamma = 5/3, n = 3/2$ ，于是 $R \propto \rho_c^{-1/6}, M \propto \rho_c^{1/3}$ ；极端相对论时 $\gamma = 4/3, n = 3, R \propto \rho_c^{-1/3}, M \propto \rho_c^0$ 与 ρ 无关，也即质量达到极大，不随中心质量密度增加而改变。

将 $n = 3$ 时 M^* 记作 M_3^* ，并代入极端相对论情况的 K 得到钱德赛拉卡质量为

$$M_{\text{Ch}} = \frac{\sqrt{3\pi}}{2} M_3^* \frac{m_{\text{pl}}^3}{\mu_e^2 m_B^2}$$

这里 $m_{\text{pl}} = \sqrt{\hbar c/G}$ 为普朗克质量。

* 由最大质量与临界密度可得最大体积，于是半径不能超过

$$\left(\frac{3M_{\text{Ch}}}{4\pi\rho_c} \right)^{1/3} \approx 2.3 \frac{m_{\text{pl}}}{\mu_e m_B} \frac{1}{\lambda_e}$$

* 也可直接对流体力学方程进行数值求解确定关系

* 中子星模型基本类似，但由于非常致密，推导需要利用广义相对论，情况复杂很多，得到的最大质量结果称为奥本海默极限

相对论性正负电子对气体

* 若光子特征能量 $k_B T \gg m_e c^2$ ，光子碰撞会产生极端相对论的正负电子对

由于正负电子对湮灭产生自由光子，且光子化学势为 0，化学反应平衡时必须 $\mu_+ + \mu_- = 0$ ，下记电子化学势 $\mu_- = \mu$ 。

直接将极端相对论近似 $\epsilon_e \simeq p_e c$ 代入 5.3 节的费米气体的压强表达式，利用 $x = \frac{\epsilon_e}{k_B T}, \eta = \frac{\mu_-}{k_B T}$ 无量纲化后可得到电子压强

$$p_- = \frac{8\pi}{3h^3 c^3} (k_B T)^4 F_4(\eta), F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{\exp(x - \eta) + 1}$$

同理正电子压强 $p_+ = \frac{8\pi}{3h^3 c^3} (k_B T)^4 F_4(-\eta)$ ，因此总压强

$$p_{\pm} = \frac{8\pi}{3h^3 c^3} (k_B T)^4 (F_4(\eta) + F_4(-\eta))$$

可以证明 $F_4(\eta) + F_4(-\eta) = \frac{\eta^4}{4} + \frac{\pi^2}{2} \eta^2 + \frac{7\pi^4}{60}$ ，于是可利用压强得到总的巨热力学势为

$$J_{\pm}(T, V, \mu) = -\frac{8\pi V}{3h^3 c^3} \left(\frac{\eta^4}{4} + \frac{\pi^2}{2} \eta^2 + \frac{7\pi^4}{60} \right)$$

于是微分得到正负电子对数密度

$$n_{\pm} = n_- - n_+ = \frac{8\pi}{3h^3 c^3} (\mu^3 + \pi^2 \mu k_B^2 T^2)$$

单位体积熵

$$s_{\pm} = \frac{8\pi}{3h^3 c^3} k_B^2 T \left(\mu^2 + \frac{7}{15} \pi^2 k_B^2 T^2 \right)$$

* 对内能仍有 $u_{\pm} = u_+ + u_- = \frac{1}{3} p_{\pm}$

* 温度很高时光子碰撞产生的正负电子对远多于原本的数密度，因此 $n_+ \simeq n_-$ ，于是必须有 $\mu \rightarrow 0$ ，类似光子气体，符合定性结果，但系统轻子数 n_{\pm} 仍然守恒。

* 计算可得到 $F_n(0) = B_n(0)(1 - 2^{1-n})$ ，而化学势为 0 时代入费米气体表达式可知

$$n_+ = n_- = \frac{8\pi}{h^3 c^3} (k_B T)^3 F_3(0), u_+ = u_- = \frac{8\pi}{h^3 c^3} (k_B T)^4 F_4(0)$$

与同温度的光子数密度 n_γ 、能量密度 u_γ 相比（见 5.4 节第一部分），恰好为

$$\frac{n_+}{n_\gamma} = \frac{F_3(0)}{B_3(0)} = \frac{3}{4}, \frac{u_+}{u_\gamma} = \frac{F_4(0)}{B_4(0)} = \frac{7}{8}$$

六 系综理论

§6.1 系综基本思想

系综：系统的系统（假设系统中存在大量完全相同的系统），对真实系统进行理论模拟。系综平均代替时间平均，用相空间代替时间。

1. 描写体系微观运动状态：整个系统的相空间

单粒子相空间 μ 空间 + 粒子间相互作用 = 整个系统相空间 Γ 空间

单粒子相空间维数 $2f$ ，粒子个数 N ，则 Γ 空间维数 $2Nf$

实际测量： Γ 空间中的测量值对宏观短微观长时间的平均

2. Γ 空间中分布：推广玻尔兹曼理论得到最概然分布

基于各态历经假说，给定大量宏观性质完全相同的系统，对应 Γ 空间中的 \mathcal{N} 个点

根据等概率假设考虑这些点的最概然分布 $\rho(\Omega)$ ， Ω 表示系统的 Nf 个位置坐标与 Nf 个动量坐标

$\rho(\Omega) = \frac{d\mathcal{N}}{d\Omega}$ ， $d\Omega$ 对应 Γ 空间的体积微元

3. 分布函数导出热力学特性函数：系综平均等价于时间平均

仿照玻尔兹曼统计，通过分布函数可导出系统的配分函数，从而得到各热力学势

分类：

1. 孤立系统 微正则系综
2. 封闭系统 正则系综
3. 开放系统 巨正则系综

刘维尔定理：分布函数 $\rho(\Omega)$ 的基本限制

系综中所有系统哈密顿量一致，设为 $H(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f, t)$ ，每个系统遵循相同的运动方程哈密顿正则方程：

$$\dot{q}_\alpha = \left(\frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \right)_{q_\beta}, \dot{p}_\alpha = -\left(\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \right)_{p_\beta}$$

记 $q = (q_1, \dots, q_f), p = (p_1, \dots, p_f)$ 定义相空间速度算符与梯度算符

$$v_\Gamma = (q, p), \nabla_\Gamma = \left(\frac{\partial}{\partial q}, \frac{\partial}{\partial p} \right)$$

则由哈密顿正则方程可以算出 $\nabla_\Gamma \cdot v_\Gamma = 0$ ，对应流体力学，这意味着系综看成相空间中的流体是不可压缩的。

由相空间中总粒子数守恒，类似流体力学质量守恒方程可以得到

$$\begin{aligned} \forall \Delta\Omega, 0 = \frac{d}{dt} \int_{\Delta\Omega} \rho d\Omega &= \int_{\Omega(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Omega + \int_S \rho v_\Gamma \cdot d\mathbf{S} = \int_{\Delta\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Omega + \int_{\Delta\Omega} \nabla_\Gamma \cdot (\rho v_\Gamma) d\Omega \\ &\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_\Gamma \cdot (\rho v_\Gamma) = 0 \end{aligned}$$

代入两式计算得到刘维尔定理

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + v_\Gamma \cdot \nabla_\Gamma \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_\Gamma \cdot (\rho v_\Gamma) = 0$$

* 物理含义：相空间中跟随任意系统的移动过程里，周围系统的态密度保持常数，演化类似不可压缩流体。

* 利用哈密顿正则方程，可得到泊松括号形式的刘维尔定理 $\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0$ ，这意味着其具有时间反演对称性：若 $\rho(q, p, t)$ 满足刘维尔定理，则 $\rho(q, -p, -t)$ 亦满足。

* 推论：任何状态函数 B 有

$$\frac{d\langle B \rangle}{dt} = \langle [B, H] \rangle$$

(根据泊松括号形式乘 B 后积分，假设 B 在无穷远处趋于 0 可由分部积分得到)

* 平衡态要求 $\langle B \rangle$ 不变，从而 ρ_{eq} 不随时间变化，代入刘维尔定理得 $[\rho_{eq}, H] = 0$ ，即 ρ_{eq} 与哈密顿量对易，是系统守恒量。当 ρ_{eq} 是 H 的函数时，直接计算可得此式成立，于是为可能解，这是统计力学的基本假设之一。

* 平衡态由刘维尔定理及不可压缩性可得 $\nabla_{\Gamma} \rho_{eq} \cdot v_{\Gamma} = 0$, 代入知态密度 ρ_{eq} 必须为常数。

* 若开始时不在平衡态能演化为平衡态, 由时间反演对称性可知反向也会发生, 并不合理。实际上可能的解决方案是, 假设 $\rho(t)$ 在 ρ_{eq} 附近演化, 对时间平均后收敛于 ρ_{eq} , 这就是玻尔兹曼引入的各态历经假说, 在统计物理中作为公理性的基本假设。(由于有限时间一维运动轨迹不可能完全覆盖高维曲面, 常采用其退化版本准各态历经假说, 不要求经历几乎每个状态, 只要能收敛于 ρ_{eq} 即可。)

§6.2 微正则系综

* 给定 E, V, N 的孤立系统组成的系综

* 基本假定: 能量面上的微观状态具有相同的概率 (等概率原理)

* 内能 U 为能量均值 $\langle E \rangle$, 由能量给定知 $U = E$

熵

由于能量完全确定, 其态密度函数应为 ($\sigma(E)$ 为能量曲面 $H(p_i, q_i) = E$ 总面积, 用于归一化)

$$\rho_{mc}(q_i, p_i) = \frac{1}{\sigma(E)} \delta(H(q_i, p_i) - E)$$

由于 δ 函数难以处理, E 一般不会严格单值, 假定能量范围 $E \leq H(p_i, q_i) \leq E + \Delta E, \Delta E \ll E$, 推导最概然分布:

考虑 \mathcal{N} 个确定 E, V 的系统, 将能量曲面分割为大量面积元 σ_i , 每个上有系统 n_i , 若一个系统在 σ_i 出现的概率为 ω_i , 分布 $\{n_i\}$ 的概率为

$$W_{tot}\{n_i\} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!}$$

由约束 $\sum_i n_i = N$ 利用拉格朗日乘子法可知 $n_i \propto \omega_i$, 由等概率假设又可知 $\omega_i \propto \Delta \sigma_i$, 此处 Δ 代表面积, 因此 \mathcal{N} 个状态的最概然分布是均匀分布, 也即

$$\rho_{mc} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & E \leq H(p_i, q_i) \leq E + \Delta E \\ 0 & otherwise. \end{cases}$$

这里 $\Omega = \int_{E \leq H(p_i, q_i) \leq E + \Delta E} d\Omega$ 可代表总状态数, 用于归一化。

* 由于宏观可测量是围观量的系综平均, 利用吉布斯熵的表达式可知

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

对微正则系综 (下方总状态数记为 Ω_{mc}) 可验证

$$S = \langle -k_B \ln \rho \rangle = \int (-k_B \ln \rho_{mc}) \rho_{mc} d\Omega = \int_{E \leq H(p_i, q_i) \leq E + \Delta E} \frac{k_B \ln \Omega_{mc}}{\Omega_{mc}} d\Omega = k_B \ln \Omega_{mc}$$

由 $\Omega(N, V, E)$ 已知, 以熵作为特性函数通过 1.5 节的关系可确定其他热力学势的表达式。

三维单原子分子理想气体

共 N 个分子时哈密顿量 $H(p_i, q_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$, 则 $(d^{3N} p = dp_1 \dots dp_{3N}, q$ 同理)

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E} d^{3N} p d^{3N} q$$

记 $\Sigma(E)$ 为对 $H(q_i, p_i) \leq E$ 部分的积分 $\frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H(q_i, p_i) \leq E} d^{3N} p d^{3N} q$, 通过线性变换可计算得

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2mE)^{3N/2} C_{3N}$$

其中

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)}$$

为 $3N$ 维单位球的体积, 可通过积分变换算出。

于是

$$\Omega(E) = \Sigma'(E)\Delta E = \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} \Sigma(E)$$

直接计算可得理想气体的熵为 (注意 $\Gamma(3N/2 + 1)$ 即为 $(3N/2)!$ 的定义, 类似阶乘近似为 $\frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}$)

$$S = k_B \ln \Omega = Nk_B \ln \frac{V(4\pi mE)^{3/2}}{h^3 3^{3/2} N^{5/2}} + \frac{5}{2} Nk_B + k_B \left(\ln \frac{3N}{2} + \frac{\Delta E}{E} \right)$$

忽略最后一项的两个小量可得到通常温度下熵的表达式, 进而重新由 $TdS = dE + pdV - \mu dN$ 推出理想气体的各热力学势。

* 这样得到的熵仍然会在零温趋于负无穷, 这是由于能量很低时 $\frac{\Delta E}{E}$ 不可忽略, 也即 ΔE 不会严格为 0, 确定能量的严格孤立系统并不存在。

经典谐振子系统

类似爱因斯坦的固体比热理论, 考察 N 个固有频率相同的经典可分辨的谐振子, 哈密顿量为

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

仍然先计算 $\Sigma(E)$, 作线性变换得到

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^N} \int_{H(q_i, p_i) \leq E} d^N p d^N q = \frac{1}{h^N} \frac{(2E)^N}{\omega^N} C_{2N} = \frac{1}{N!} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N$$

类似计算并忽略小量得到

$$S = k_B \ln \Omega(E) = Nk_B \left(1 + \ln \frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta E}{E} \right) \simeq Nk_B T \left(1 + \ln \frac{E}{N\hbar\omega} \right)$$

* 进一步可推出 $E = Nk_B T$, 符合之前结论; $p = 0$, 这是由于空间固定的谐振子没有自由运动来产生压强, 不能做任何体积功; $\mu = k_B T \ln \frac{E}{N\hbar\omega}$ 。

§6.3 正则系综

* 与大热源接触保持温度不变, 给定 N, V, T 的系统组成的系综

* 可把大热源与系统看作更大的孤立系统, 则总能量 E_t 为常数, 且系统能量 E 远小于热源能量, 因此 $E \ll E_t$

* 系统能量 E 不再固定

熵

假设系统处于能量 E_s 的某确定微观态, 热源必在能量 $E_t - E_s$ 的某微观态, 由等概率原理知处于此微观态的概率正比于热源状态数 $\Omega_r(E_t - E_s)$, 由于其很大, 取对数泰勒展开近似

$$\ln \Omega_r(E_t - E_s) \simeq \ln \Omega_r(E_t) - \beta E_s$$

这里 β 是由于 (N_r, V_r, E_t) 点的

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E} \right)_{N, V} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S_r}{\partial E} \right)_{N, V} = \frac{1}{k_B T} = \beta$$

上方运用了熵的定义 $S_r = k_B \ln \Omega_r$ 与麦克斯韦关系。

由于和中第一项为常数, 可进一步写为 $\rho_{c,s} \propto \exp(-\beta E_s)$, 从而有

$$\rho_{c,s} = \frac{\exp(-\beta E_s)}{Z}, Z = \sum_s \exp(-\beta E_s)$$

再假设系统在能级 E_l 的简并度为 Ω_l , 可改写为

$$\rho_{c,l} = \frac{\Omega_l \exp(-\beta E_l)}{Z}, Z = \sum_l \Omega_l \exp(-\beta E_l)$$

对经典系统, 相空间连续, 剖分为体积 h^{Nf} 的相格后可得到 (常数 $N!h^{Nf}$ 来自交换数与相格)

$$\rho_c(p_i, q_i) = \frac{1}{N!h^{Nf}} \frac{\exp(-\beta E(q_i, p_i))}{Z}, Z = \frac{1}{N!h^{Nf}} \int \exp(-\beta E(q_i, p_i)) d\Omega$$

直接由正则系综条件推导

总系统数 \mathcal{N} , 将相空间剖分为相同大小相格 $\Delta\Omega_i$, 假设其中 n_i 个系统, 内能

$$U = \langle E \rangle = \frac{\sum_i n_i E_i}{\mathcal{N}}$$

假设 ω_i 为某个系统出现在相格 $\Delta\Omega_i$ 中概率 (根据等概率原理所有 ω_i 应相等), 则

$$W\{n_i\} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!}$$

与微正则相同, 对 \mathcal{N}, U 约束分别添加乘子 α, β 利用乘子法得到

$$n_i \propto \exp(-\beta E_i) \Rightarrow p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}, Z = \sum_s \exp(-\beta E_s)$$

与之前从微正则出发的结果相同。此外, 根据平衡态时熵表达式可计算

$$S = \langle -k_B \ln \rho \rangle = \langle k_B \beta E(q_i, p_i) + k_B \ln Z \rangle = k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln Z = k_B \beta U + k_B \ln Z$$

* 这里原表达式的系数 $N!h^{Nf}$ 从单相格积分与交换数的转化中消去

* 将 β 看作 $\beta(U)$, 则 Z 成为 $Z(\beta(U))$, 两边对 U 偏导可得到 $\frac{1}{T} = k_B \beta$, 从而知 β 仍为 $\frac{1}{k_B T}$, 进一步得到 $F = U - TS = -k_B T \ln Z$, 从而有其他热力学势表达式。

三维单原子分子理想气体

从哈密顿量可得正则配分函数为 (利用高斯积分 $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$)

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} V^N \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta p_i^2/2m) dp_i = \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}}, \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

推导出结果与微正则系综形式相同, 只是能量 E 并不为常量, U 为其平均值。

经典谐振子系统

从哈密顿量利用高斯积分计算得配分函数

$$Z(N, V, T) = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N$$

从而 $F = -N k_B T \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega}$, 忽略能量涨落后仍与微正则系综形式相同。

* 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 可以严格证明正则分布逼近微正则分布, 因此形式相同, 证明见下。

能量涨落

正则系综分布函数可以写为 $\rho_c = \frac{1}{Z} D(E) \exp(-\beta E)$, 其中 $D(E)$ 代表能级的态密度函数, 一般 $\propto E^N$, 由于其单调增, 指数项单调减, 相互竞争导致 $\rho_c(E)$ 存极大值, 设此时能量 (也即最概然能量) 为 E^* . 下面分步说明其与微正则系综关系:

1. E^* 与微正则系综固有能量 E_0 一致

极大值 $\rho'_c(E) = 0$, 代入化简得到这即为 $\frac{D'(E^*)}{D} = \beta$, 即

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial E} \right)_{E^*} = \frac{1}{k_B T}$$

另一方面, 考虑给定 (N, V, E_0) 的微正则系综, 能壳厚度 ΔE , 由于能壳厚度很小有

$$\Omega = D(E) \Delta E \Rightarrow \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{E_0} = \left(\frac{\partial \ln D}{\partial E} \right)_{E_0}$$

因此正则系综最概然能量 E^* 与微正则系综固定能量 E_0 一致。

2. $E^* = \langle E \rangle = U$

注意分布函数积分为 1 有 $Z = \int D(E) \exp(-\beta E) dE$, 由定义

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \int E D(E) \exp(-\beta E) dE = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

将 Z 用 $F = -k_B T \ln Z$ 代替, 并代入 $S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V}$, 计算可得到 $\langle E \rangle = F + TS$, 即平均能量也与微正则系综中的固有能量一致, 从而 $E^* = \langle E \rangle$ 。

3. $N \rightarrow \infty$ 时正则分布逼近微正则分布

能量涨落对应其方差 (注意 $\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \int E D(E) \exp(-\beta E) dE$)

$$\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z^2} \left(Z \int E^2 D(E) \exp(-\beta E) dE - \frac{\partial Z}{\partial \beta} \int E D(E) \exp(-\beta E) dE \right) = -\frac{\partial U}{\partial \beta}$$

而右侧即为 $k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V} = k_B T^2 C_V$, 与 N 成正比, 而 $\langle E \rangle$ 与 N 成正比, 因此热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 时

$$\frac{\sigma}{\langle E \rangle} \propto N^{-1/2} \rightarrow 0$$

根据切比雪夫不等式, 这也就代表正则分布逼近微正则分布。

4. E^* 附近 $\rho_c(E)$ 近似高斯分布

将 $\ln \rho_c(E)$ 在 U 附近展开, 近似到二阶项 (根据前面部分已证 $U = E^*$, 故一阶导数为 0), 利用热力学知识计算化简得到

$$\ln (D(E) \exp(-\beta E)) \simeq -\beta(U - TS) - \frac{1}{2k_B T^2 C_V} (E - U)^2$$

于是

$$\rho_c(E) \simeq \frac{1}{E} \exp \left(-\beta(U - TS) - \frac{(E - U)^2}{2k_B T^2 C_V} \right)$$

两体近似下的实际气体

只考虑两体相互作用，并假设分子间势能 V_{ij} 只与距离有关，可得系统哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

计算正则配分函数为

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^{3N} r \prod_{i<j} \exp(-\beta V_{ij})$$

记积分项为相互作用因子 Q_N 。

* 理想气体即 $V_{ij} = 0$ 时，有 $Q_N = V^N$

考虑 Q_N 展开到一阶小量，记 $f_{ij} = \exp(-\beta V_{ij}) - 1, f_{ij} \ll 1$ ，有

$$Q_N(V, T) = \int d^{3N} r \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) \simeq \int d^{3N} r \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} \right) = V^N + V^{N-2} \sum_{i<j} \int f_{ij} d^3 r_i d^3 r_j$$

进行坐标变换，将 $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ 换元为 $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j$ ，并假设所有势能 V 表达式相同，可得到 (上式进行了近似 $\frac{N(N-1)}{2} \simeq \frac{N^2}{2}$ ，下式采用了球坐标换元)

$$Q_N(V, T) \simeq V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \int (e^{-\beta V(|\mathbf{r}|)} - 1) d^3 r = V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} a(T)$$

$$a(T) = 4\pi \int r^2 (e^{-\beta V(r)} - 1) dr$$

将此表达式代入配分函数后可计算出

$$Z(N, V, T) \simeq \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} \left(1 + \frac{N^2}{2V} a(T) \right)$$

从而根据 $F = -k_B T \ln Z$ 可知 (这里假设 $aN^2 \ll 2V$)

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{Nk_B T}{V} - k_B T \frac{aN^2}{2V^2 + aN^2 V} \simeq \frac{Nk_B T}{V} \left(1 - \frac{aN}{2V} \right)$$

为进一步计算分子作用力，需要确定势能。**Lennard-Jones** 势为 $V(r) = V_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$ ，但其计算 $a(T)$ 近似较为复杂，因此采用更简单的 **Sutherland** 势

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -V_0 \frac{r_0^6}{r^6} & r \geq r_0 \end{cases}$$

这时由近似 $e^{\beta V_0 (r_0/r)^6} - 1 \simeq \beta V_0 \frac{r_0^6}{r^6}$ 代入计算可得到

$$a(T) \simeq -\frac{4\pi}{3} r_0^3 (1 - \beta V_0) \Rightarrow p \simeq \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{2\pi r_0^3 N}{3V} \left(1 - \frac{V_0}{k_B T} \right) \right)$$

记 $v = \frac{V}{N}$ ，由 $r_0^3 \ll v$ 忽略二阶小量 (此近似即气体原子体积远小于所占据的平均体积) 可得

$$\left(p + \frac{2\pi r_0^3 V_0}{3v^2} \right) \left(v - \frac{2\pi r_0^3}{3} \right) = k_B T \left(1 - \frac{4\pi^2 r_0^6}{9v^2} \right) \simeq k_B T$$

这就是范德瓦尔斯方程。

固体比热德拜理论

* 爱因斯坦理论在低温时 C_V 指数下降, 与实验结果 $C_V \propto T^3$ 不符

德拜: 假设晶体是各向同性的弹性介质, 原子热运动以弹性波形式发生, 每一个弹性波振动模式等价于能量量子化的谐振子。若弹性波固体中传播速度 c_s , 由波动方程可知声波色散关系为 $\omega = c_s k_B$, 于是类似空腔电磁波得到弹性波振动频率分布 (德拜谱)

$$D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2$$

由总振动自由度 $3N$, 假设 ω 上限 ω_D , 通过 $\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$ 解出

$$\omega_D = (6\pi^2 n)^{1/3} c_s$$

其中 $n = \frac{N}{V}$ 为谐振子数密度, ω_D 称为德拜频率。

类似爱因斯坦理论中的推导, 固有频率 ω 的振子提供能量 $\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}$, 于是总内能为

$$U = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} \right) D(\omega) d\omega = U_0 + 3Nk_B T \mathcal{D}(x)$$

$$U_0 = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D, x = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}, \mathcal{D}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}$$

* 经典情况 $x \ll 1$, 这时积分中近似为 y^2 , 于是 $\mathcal{D}(x) \simeq 1$, 得到 $U = U_0 + 3Nk_B T, C_V = 3Nk_B$, 符合经典结果。

* 低温时 $x \gg 1$, 近似积分上限为无穷, 可算出结果为 $\frac{\pi^4}{5x^3}$, 于是记 $\theta_D = Tx$ 有

$$U = U_0 + \frac{3Nk_B \pi^4 T^4}{5\theta_D^3}, C_V = \frac{12Nk_B \pi^4}{5\theta_D^3} T^3$$

这称为德拜 T^3 律。

* 局限性: 未考虑自由电子贡献、忽略了格点的不连续性

将弹性波量子化看作一种准粒子, 称为声子, 将谐振子动能 $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 理解为零点能加激发出 n 个声子的能量。

声子数可以随意改变, 不守恒, 因此 $\mu = 0$, 且任意数量声子可以处于同一量子态, 即其为玻色子。理想声子气体的巨配分函数应为

$$\ln \Xi = - \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega \ln (1 - \exp(-\beta\hbar\omega))$$

由此得到巨热力学势, 并进一步得到其他热力学势。

§6.4 伊辛模型

* 海森堡铁磁体模型: 晶格原子通过自旋-自旋相互作用产生铁磁性

设铁磁体哈密顿量为

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} I_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

$\langle ij \rangle$ 代表对相邻原子求和。此哈密顿量具有转动对称性, 但铁磁体的磁化具有方向性, 这是由于对称性自发破缺。相变的理论描述相当困难, 也只有少数几个理论模型有严格解, 以下介绍伊辛模型下的相变理论:

一维伊辛模型

考虑单轴各向异性铁磁体, 晶体的 N 个原子依次排列在一个环上, 每个原子的磁矩只有平行或反平行晶轴两个方向, 记作量子数 $\sigma_i = \pm 1$ 。

原子磁矩大小为 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ ，而相互作用能只需考虑相邻原子的交换相互作用，磁矩平行时为 $-I$ ，反平行时为 I ，由能量最低， $I > 0$ 时原子自旋倾向于同向排列。假设在晶轴方向加磁感应强度 B 的外磁场，系统的哈密顿量应为

$$H = -I \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu_B B \sum_{i=1}^N \sigma_i = -I \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{1}{2} \mu_B B \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1})$$

这里下标 $N+1$ 等同于 1 。

其配分函数为

$$Z(N, B, T) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(\beta \sum_{i=1}^N (I\sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu_B B (\sigma_i + \sigma_{i+1}))\right)$$

为计算此配分函数，记

$$P = \begin{pmatrix} e^{\beta(I+\mu_B B)} & e^{-\beta I} \\ e^{-\beta I} & e^{\beta(I-\mu_B B)} \end{pmatrix}, \alpha_i = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ when } \sigma_i = 1, \alpha_i = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ when } \sigma_i = -1$$

则发现由 $\sum_{\sigma_i=\pm 1} \alpha_i \alpha_i^T = I$ 合并同类项有

$$Z(N, B, T) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N (\alpha_i^T P \alpha_{i+1}) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \alpha_1^T P^N \alpha_1 = \text{tr}(P^N)$$

由矩阵的知识， $\text{tr}(P)$ 为 P 本征值之和，而 P^N 特征值为 P 本征值的 N 次方，求解 P 本征值得到

$$Z(N, B, T) = \lambda_1^N + \lambda_2^N, \lambda_{1,2} = e^{\beta I} \cosh(\beta \mu_B B) \pm \sqrt{e^{-2\beta I} + e^{2\beta I} \sinh^2(\beta \mu_B B)}$$

根据 $F = -k_B T \ln Z$ 可得到更多结果，例如磁矩

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{N,T} = N \mu_B \frac{\sinh(\beta \mu_B B)}{\sqrt{e^{-4\beta I} + \sinh^2(\beta \mu_B B)}} \frac{\lambda_1^N - \lambda_2^N}{\lambda_1^N + \lambda_2^N}$$

* 在无自旋相互作用时， $I = 0$ ，本征值为 $2 \cosh(\beta \mu_B B)$ 与 0 ，磁矩为 $N \mu_B \tanh(\beta \mu_B B)$ ，回到顺磁体的磁矩公式。

* 相互作用能量远大于热运动能量，即 $\beta I \gg 1$ 时，本征值近似为 $\exp(\beta I \pm \beta \mu_B B)$ ，此时进一步将磁矩公式中 $e^{-4\beta I}$ 近似为 0 可得 $M \simeq N \mu_B \tanh(N \beta \mu_B B)$ 。

* 即使自旋相互作用很强的近似结果中， $B = 0$ 时 M 仍然为 0 ，这意味着并没有发生原子倾向于自旋同向的自发磁化（铁磁相变），接下来进行分析。

长程序与短程序

长程序：向上与向下的自旋平均数，记平均自旋向上个数 N_+ ，平均向下个数 N_-

短程序：相邻的平行/反平行对数，记所有 N 对相邻中均正、均负、正负分别平均个数为 N_{++}, N_{--}, N_{+-}

假设每个原子与相邻的 γ 个原子发生相互作用（一维伊辛模型 $\gamma = 2$ ），利用图论知识分析可得两个约束

$$\gamma N_+ = 2N_{++} + N_{+-}$$

$$\gamma N_- = 2N_{--} + N_{+-}$$

结合粒子数与自旋-自旋相互作用均值结果产生的约束

$$\left\langle \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \right\rangle = N_{++} + N_{--} - N_{+-}$$

$$N = N_+ + N_-$$

可消元得到 N_{+-} 用 $N, \langle \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \rangle$ 的表示。

一维情况下 $\gamma = 2$ ，且直接代入公式验证可发现

$$\left\langle \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial I}$$

进一步计算并求解得到

$$\frac{N_{+-}}{N} = \frac{e^{-3\beta I}}{\sqrt{e^{-4\beta I} + \sinh^2(\beta\mu_B B)}} \frac{\lambda_1^{N-1} - \lambda_2^{N-1}}{\lambda_1^N + \lambda_2^N}$$

* 事实上由对称性 $\langle \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \rangle = N \langle \sigma_1 \sigma_2 \rangle$ ，也可从此出发计算。

* 无自旋相互作用，即 $I = 0$ 时 $\frac{N_{+-}}{N} = \frac{1}{2 \cosh(\beta\mu_B B)}$ 。

* 当 $B = 0$ 时 $\frac{N_{+-}}{N} = \frac{N}{2}$ ，结合 $N_+ = N_- = \frac{N}{2}$ 可得到 $N_{++} = N_{--} = \frac{N}{4}$ 。

* 当 $\beta I \gg 1$ 时

$$\frac{N_{+-}}{N} \simeq e^{-4\beta I} \frac{\sinh((N-1)\beta\mu_B B)}{\sinh(\beta\mu_B B) \cosh(N\beta\mu_B B)}$$

反平行的对数随相互作用增加以指数形式减少，即自旋链中形成了很多磁畴，每个磁畴中是同向的，而朝上朝下的磁畴相互抵消，总磁化强度为 0，仍然不显铁磁性（短程有序，长程无序）。

* 二维伊辛模型存在铁磁性，且可以精确求解，但精确解法过于复杂，因此介绍两种近似方法。三维伊辛模型目前未找到精确解。

平均场近似

在只有两取向时，实际磁矩 $\mu_i = \mu_B \sigma_i$ ，则 $E_{ij} = -\frac{I\mu_j}{\mu_B^2} \mu_i$ ，也即 μ_j 对 μ_i 的作用可以等效成一个磁场 $B_j^{eq} = \frac{I\mu_j}{\mu_B^2}$ 。

若铁磁体在作用下总磁矩 M ，平均到每个磁矩的贡献为 $\bar{\mu} = \frac{M}{N}$ ，又假设每个磁矩和近邻的 γ 个产生相互作用，则它们产生的等效磁场磁感应强度 $B^{eq} = \frac{\gamma I \bar{\mu}}{\mu_B^2}$ ，由对称性，每个磁矩受到的作用相同。

记外场磁感应强度 B ，内外总磁感应强度 B^{eff} ，可以建立等式

$$B^{eff} = B + \frac{\gamma I}{N\mu_B^2} M$$

另一方面，根据第四章推导有

$$M = N\mu_B \tanh(\beta\mu_B B^{eff})$$

当 $B = 0$ 时，记

$$T_c = \frac{\gamma I}{k_B}, \theta = \frac{T}{T_c}, \tilde{L} = \frac{M}{N\mu_B}$$

方程变为 $\tilde{L} = \tanh \frac{\tilde{L}}{\theta}$ ，分析得其解为

$$\tilde{L} = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ 0, \pm L_0 & T < T_c \end{cases}$$

也即 $T > T_c$ 时 $M = 0$ ，处于顺磁状态； $T < T_c$ 时处于不稳定的 $M = 0$ 状态，会向 $M = \pm L_0 N \mu_B$ 两个态中任何一个转变并稳定在一个，对称性自发破缺。

布拉格-威廉姆斯近似

定义范围在 $[-1, 1]$ 的长程序参量 L 与短程序参量 σ

$$\frac{L+1}{2} = \frac{N_+}{N}, \frac{\sigma+1}{2} = \frac{2N_{++}}{\gamma N}$$

前者反映自旋朝上的概率，后者则反应近邻两个格点自旋均向上的概率。

注意到 $\langle \sum_i \sigma_i \rangle = N_+ - N_- = NL$ ，系统能量可以写为

$$E(N, L, \sigma) = -\frac{1}{2}NI\gamma(2\sigma - 2L + 1) - N\mu_B BL$$

假设近似 (这意味着自旋向上分布的某种独立性)

$$\frac{2N_{++}}{\gamma N} \simeq \left(\frac{N_+}{N}\right)^2$$

则可从 $\sigma \simeq \frac{1}{2}(L+1)^2 - 1$ 得到

$$E(N, L) = -\frac{1}{2}N\gamma IL^2 - N\mu_B BL$$

由于 L 确定时的简并度为 $g(L) = C_N^{N_+} = \frac{N!}{(N(1+L)/2)!(N(1-L)/2)!}$ ，代入可知配分函数为 (这里求和符号代表范围内所有可能的取值)

$$Z = \sum_{L=-1}^1 \frac{N!}{(N(1+L)/2)!(N(1-L)/2)!} \exp\left(\beta\left(\frac{1}{2}N\gamma IL^2 + N\mu_B BL\right)\right)$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时可以取近似，只保留求和中最大的一项 (也即其他项比起最大项可以忽略不计，证明较为复杂)，记其对应的 L 为 \bar{L} ，通过乘子法可得得到其满足

$$\beta(\gamma I \bar{L} + \mu_B B) = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{L}}{1 - \bar{L}} \Rightarrow \bar{L} = \tanh(\beta \mu_B B + \beta \gamma I \bar{L})$$

于是配分函数

$$\ln Z \simeq N\beta\left(\frac{1}{2}\gamma I \bar{L}^2 + \mu_B B \bar{L}\right) - N\left(\frac{1 + \bar{L}}{2} \ln \frac{1 + \bar{L}}{2} + \frac{1 - \bar{L}}{2} \ln \frac{1 - \bar{L}}{2}\right)$$

可化简为

$$\ln Z = -\frac{N}{2}\left(\gamma \beta I \bar{L}^2 + \ln \frac{1 - \bar{L}^2}{4}\right)$$

考察自发磁化，即 $B = 0$ 时，方程可写为 (θ 与上一部分相同)

$$\bar{L} = \tanh \frac{\bar{L}}{\theta}$$

且由于参量定义可知 $M = \mu_B(N_+ - N_-) = N\mu_B \bar{L}$ ，于是布拉格-威廉姆斯近似与平均场近似完全等效。

从 $B = 0$ 时 \bar{L} 的解可进一步计算出自由能 $F = -k_B T \ln Z$ ，从而得到各热力学势，如

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ -\frac{1}{2}N\gamma I L_0^2 & T < T_c \end{cases}$$

$$C_V = U'(T) = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ -N\gamma I L_0(T) L_0'(T) & T < T_c \end{cases}$$

利用泰勒展开可知 $T \rightarrow 0$ 时解 $L_0 \simeq 1 - 2e^{-2/\theta}$ ，而 $T < T_c$ 且在 T_c 附近有

$$L_0 \simeq \sqrt{3(1-\theta)} = \sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}$$

于是 $T \rightarrow T_c^-$ 时热容 $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$ ， $T > T_c$ 时 $C_V = 0$ ，相变点处 U 连续但 C_V 不连续，是二级相变。

§6.5 巨正则系综

* 与大热源、粒子源接触保持温度与化学势不变，给定 V, T, μ 的开放系统组成的系综

* 系统能量 E 、粒子数 N 不再固定

* 将系统和大热源、粒子源看作更大孤立系统，则总能量 E_t 、总粒子数 N_t 为常数，且 $E \ll E_t, N \ll N_t$

熵

假设系统处于能量 E_s 、粒子数 N_s 的某确定微观态，热源必在能量 $E_t - E_s$ 、粒子数 $N_t - N_s$ 的某微观态，由等概率原理知处于此微观态的概率正比于热源状态数 $\Omega_r(E_t - E_s, N_t - N_s)$ ，由于其很大，取对数泰勒展开近似

$$\ln \Omega_r(E_t - E_s, N_t - N_s) \simeq \ln \Omega_r(E_t, N_t) - \beta E_s - \alpha N_s$$

这里 β 与正则系综同理， α 是由于 (N_t, V_r, E_t) 点的

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N} \right)_{E, V} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S_r}{\partial N} \right)_{E, V} = -\frac{\mu}{k_B T} = \alpha$$

上方运用了熵的定义 $S_r = k_B \ln \Omega_r$ 与麦克斯韦关系。

由于和中第一项为常数，可进一步写为 $\rho_{gc, s} \propto \exp(-\beta E_s - \alpha N_s)$ ，从而有

$$\rho_{gc, s} = \frac{\exp(-\beta E_s - \alpha N_s)}{\Xi}, \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s \exp(-\beta E_s - \alpha N_s)$$

对经典系统，相空间连续，剖分为体积 h^{Nf} 的相格后可得到（常数 $N!h^{Nf}$ 来自交换数与相格）

$$\rho_{gc}(p_i, q_i) = \frac{1}{N!h^{Nf}} \frac{\exp(-\beta E(q_i, p_i) - \alpha N)}{\Xi}, \Xi = \sum_N \frac{e^{-\alpha N}}{N!h^{Nf}} \int \exp(-\beta E(q_i, p_i)) d\Omega$$

直接由巨正则系综条件推导

总系统数 \mathcal{N} ，将相空间剖分为相同大小相格 $\Delta\Omega_{i, N}$ ，这里 N 代表粒子数，假设其中 $n_{i, N}$ 个系统，内能

$$U = \langle E \rangle = \frac{\sum_{i, N} n_{i, N} E_{i, N}}{\mathcal{N}}$$

粒子数测量值（即平均粒子数）

$$\bar{N} = \langle N \rangle = \frac{\sum_{i, N} n_{i, N} N}{\mathcal{N}}$$

假设 $\omega_{i, N}$ 为某个系统出现在相格 $\Delta\Omega_{i, N}$ 中概率（根据等概率原理所有 $\omega_{i, N}$ 应相等），则

$$W\{n_{i, N}\} = \mathcal{N}! \prod_{i, N} \frac{\omega_{i, N}^{n_{i, N}}}{n_{i, N}!}$$

与正则类似，对 \mathcal{N}, U, \bar{N} 约束分别添加乘子 γ, β, α 利用乘子法得到

$$n_{i, N} \propto \exp(-\beta E_i - \alpha N) \Rightarrow p_{gc, i, N} = \frac{\exp(-\beta E_i - \alpha N)}{\Xi}, \Xi = \sum_{i, N} \exp(-\beta E_i - \alpha N)$$

与之前从微正则出发的结果相同。此外，根据平衡态时熵表达式可计算

$$S = \langle -k_B \ln \rho \rangle = \langle k_B \beta E(q_i, p_i) + k_B \ln \Xi + k_B \alpha N \rangle = k_B \ln \Xi + k_B \beta U + k_B \alpha \bar{N}$$

* 将 β 看作 $\beta(U, \alpha)$ ，则 Ξ 成为 $\Xi(\beta(U, \alpha), \alpha)$ ，两边对 U 偏导可得到 $\frac{1}{T} = k_B \beta$ ，从而知 β 仍为 $\frac{1}{k_B T}$ ；类似将 α 看作 $\alpha(\bar{N}, \beta)$ 后对 \bar{N} 求导可得到 $\frac{\mu}{T} = -k_B \alpha$ ，于是 $\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$ ；进一步得到 $J = U - TS - \mu \bar{N} = -k_B T \ln \Xi$ ，从而有其他热力学势表达式。

* 对全同粒子组成的巨热力学系统, 对比巨配分函数表达式与配分函数表达式可以得到

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N e^{-\alpha N} Z(T, V, N)$$

对理想气体, 由于又有

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

综合可得到

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N \frac{1}{N!} (\exp(\mu/k_B T) Z_1(T, V))^N = \exp(\exp(\mu/k_B T) Z_1(T, V))$$

对理想单原子分子气体, 根据单粒子配分函数 $Z_1 = \frac{V}{\lambda_T^3}$, 可直接得到

$$\ln \Xi = \exp(\mu/k_B T) \frac{V}{\lambda_T^3}$$

从而根据巨热力学势计算出其他热力学势。

近独立粒子系统

假设近独立例子系统能级分布为 $\{n_i\}$, 总粒子数 $N = \sum_i n_i$, 总能量 $E_s = \sum_i n_i \epsilon_i$, 且由于近独立, 假设各个能级对应微观状态数 W_i , 总微观状态数应满足

$$W\{n_i\} = \prod_i W_i$$

代入巨正则系综的微观状态分布函数可得 (这里合并了同一能级的不同状态, 因此有 $W\{n_i\}$ 倍)

$$p_{N, E_s} = \frac{1}{\Xi} W\{n_i\} \exp(-\alpha N - \beta E_s) = \frac{1}{\Xi} \prod_i W_i \exp(-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i)$$

其中 (连乘展开即对所有可能的分布 $\{n_i\}$ 进行了求和)

$$\Xi = \prod_i \Xi_i, \Xi_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} W_i \exp(-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i)$$

由于系综粒子数不固定, 我们事实上需要求不同能级上粒子数的系综平均值

$$\langle n_i \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_s} n_i p_{N, E_s} = \frac{1}{\Xi} \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i W_i \exp(-(\alpha + \beta \epsilon_i) n_i) \prod_{j \neq i} \Xi_j = -\frac{1}{\Xi_i} \frac{\partial \Xi_i}{\partial \alpha} = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha}$$

根据玻尔兹曼分布、玻色分布、费米分布分别有 (后两种的计算利用了二项式定理):

$$W_i = \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i} \Rightarrow \ln \Xi_i = \omega_i \exp(-\alpha - \beta \epsilon_i)$$

$$W_i = C_{n_i + \omega_i - 1}^{n_i} \Rightarrow \ln \Xi_i = -\omega_i \ln(1 - \exp(-\alpha - \beta \epsilon_i))$$

$$W_i = C_{\omega_i}^{n_i} \Rightarrow \ln \Xi_i = \omega_i \ln(1 + \exp(-\alpha - \beta \epsilon_i))$$

由此可得到与之前推导形式相同的结果, 只是原本的最概然能级分布 n_i 替换成了系综平均 $\langle n_i \rangle$ 。

涨落

类似正则系综, 下面说明巨正则系综如何在热力学极限下逼近微正则系综:

1. 态密度函数

巨正则系综分布函数可以写为

$$\rho_{gc}(N, E) = \frac{1}{\Xi} D_N(E) \exp(-\beta(E - \mu N))$$

其中 $D_N(E)$ 代表给定粒子数下能级的态密度函数, 这样表达下有

$$\Xi = \sum_N \int D_N(E) \exp(-\beta(E - \mu N)) dE$$

设 ρ_{gc} 取到最大值时对应的最概然能量为 E^* , 最概然粒子数为 N^* 。

2. 最概然能量/粒子数与微正则系综固有能量/粒子数一致

ρ_{gc} 分别对 N, E 求偏导并令其为 0, 可解得 (N^*, E^*) 点

$$\frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln D}{\partial E} \right)_N, \quad -\frac{\mu}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln D}{\partial N} \right)_E$$

类似正则系综时的推导, 由于这与微正则系综的固定能量/粒子数处求偏导结果一致, 从而说明结果。

3. $E^* = \langle E \rangle = U, N^* = \langle N \rangle = \bar{N}$

直接计算 (最后一个等号见第五章)

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_N \int E D_N(E) \exp(-(E - \mu N)/k_B T) dE = k_B T \left(\mu \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} + T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right) = U$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_N N \int D_N(E) \exp(-(E - \mu N)/k_B T) dE = k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \bar{N}$$

于是平均能量/粒子数也与微正则系综固有能量/粒子数一致, 从而相等。

4. 粒子数涨落

完全类似可将 $\langle N^2 \rangle$ 写为 Ξ 偏导的形式:

$$\langle N^2 \rangle = \frac{k_B^2 T^2}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2}$$

于是直接计算化简 (注意 $\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu}$) 可得粒子数涨落

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

利用麦克斯韦关系可将此式改写为

$$\frac{\sigma_N^2}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T \propto \frac{1}{\bar{N}}$$

于是热力学极限时此涨落趋于 0, 粒子数逼近恒定值。

* 当 κ_T 非有限值时相对涨落未必趋于 0, 例如汽液相变临界点时 $\kappa_T \rightarrow \infty$, 出现临界乳光。

5. 能量涨落

在令逸度 $z = \exp(\beta\mu)$ 保持不变时求偏导, 可将能量系综平均值重新写为较简单的形式

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)_{z, V}$$

$$\langle E^2 \rangle = -\frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta^2} \right)_{z, V}$$

进一步计算得到相对能量涨落

$$\frac{\sigma_E^2}{U^2} = \frac{k_B T^2}{U^2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V}$$

通过复杂的计算可以得到

$$\frac{\sigma_E^2}{U^2} = \frac{k_B T^2}{U^2} C_V + \frac{\sigma_N^2}{U^2} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V}^2$$

右侧第一项为正则系综中的能量涨落，第二项含偏导的项为强度量，因此仍有热力学极限时

$$\frac{\sigma_E^2}{U^2} \propto \frac{1}{N} \rightarrow 0$$

综合上一部分即说明了热力学极限下巨正则系综逼近微正则系综。

* 计算可知 $\langle EN \rangle \neq U \bar{N}$ ，即粒子数与能量涨落相关

迈耶集团展开

在正则系综讨论实际气体两体近似时，我们得到了表达式

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} Q_N(V, T)$$

$$Q_N(V, T) = \int d^3N r \prod_{i < j} (1 + f_{ij})$$

利用组合知识考虑 Q_N 中乘积完全展开后 $2^{N(N-1)/2}$ 项。对每项考虑一个有 N 个顶点的图，每项中若有 f_{ij} 则连接 i 到 j 的边，那么展开中的每一项与 N 个顶点的无向无环图一一对应（每条边都可能连上可能不连，且由于 $i < j$ 的要求不会出现环，也不会有重边）。图中每个连通分量称为一个**粒子集团**，简称**集团**，包含 l 个粒子（顶点）的集团则称为 l 集团，用 c_l 表示（ c_l 的构造未必相同，如 $f_{12}f_{13}$ 与 $f_{12}f_{13}f_{23}$ 都是 c_3 ），

若只考虑图中每个集团的大小， N 个顶点的无向无环图可以看作一个向量 $\{m_1, \dots, m_N\}$ ， m_l 代表 c_l 的个数，满足 $\sum_l l m_l = N$ 。将 c_l 类比能级 l ，向量 $\{m_i\}$ 事实上对应了一个**集团分布**，而将图形分解为一系列所有可能的集团组合就称为**迈耶集团展开**。将所有边重新看成有向边，则互不同构的 c_l 称为 c_l 集团的不同构型（注意看作无向边时 $f_{12}f_{23}$ 与 $f_{13}f_{23}$ 同构，但看作有向边时不同构，于是 c_3 有四种构型，另两种见上段末的例子）。若 c_l 有 K_l 种构型，对每个 m_l 还可以展开为向量 $\{n_{l1}, n_{l2}, \dots, n_{lK_l}\}$ ， n_{li} 代表属于第 i 种构型的 c_l ，满足 $\sum_{i=1}^{K_l} n_{li} = m_l$ 。

为考虑所有可能情况，先在 m_l 分布不变的情况下对所有 $\{n_{li}\}$ 求和，再考虑 m_l 得到给定 $\{m_k\}$ 时的积分结果

$$S\{m_k\} = N! \prod_{l=1}^N \frac{1}{(l!)^{m_l}} \sum_{\{n_{ij}\}} \prod_{i=1}^{K_l} \frac{(C_l^{(i)})^{n_{li}}}{n_{li}!} = N! \prod_{l=1}^N \frac{1}{(l!)^{m_l} m_l!} \left(\sum_{i=1}^{K_l} C_l^{(i)} \right)^{m_l}$$

这里的计算利用了二项式定理， $C_l^{(i)}$ 代表 c_l 第 i 种构型的积分结果。

注意到 C_l 的量纲为体积的 l 次方，定义无量纲量 $b_l = \frac{1}{l! \lambda^{3l-3} V} \sum_{i=1}^{K_l} C_l^{(i)}$ ，则有

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_{\{m_k\}} S\{m_k\} = \sum_{\{m_k\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{b_l V}{\lambda^3} \right)^{m_l}$$

由于 N 给定时 $\{m_k\}$ 并不独立，正则系综下计算并不方便，利用巨配分函数与配分函数关系，结合 $\sum_l l m_l = N$ 可得巨正则系综下

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_N \exp(N\beta\mu) Z(T, V, N) = \sum_{\{m_k\}} \prod_{l=1}^{\sum_k k m_k} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{b_l V \exp(l\beta\mu)}{\lambda^3} \right)^{m_l} \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l} \cdots \sum_{m_N} \cdots \frac{1}{m_l!} \left(\frac{b_l V \exp(l\beta\mu)}{\lambda^3} \right)^{m_l} = \exp \left(\frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l e^{l\beta\mu} \right)\end{aligned}$$

于是亦可算出巨热力学势 $J = -k_B T \ln \Xi$ ，从而得到其他热力学势。记逸度 $z = \exp(\beta\mu)$ ，有

$$\begin{aligned}\frac{p}{k_B T} &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \\ \frac{1}{v} &= \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l\end{aligned}$$

这就是迈耶集团展开公式。

下面考察 b_l 的具体计算方式。先计算前三项，根据定义有

$$b_1 = \frac{1}{V} \int d^3 r_1 = 1$$

而假设分子间相互作用只与距离有关，势为 $V(r)$ ，类似两体近似中的计算过程可知

$$b_2 = \frac{1}{2\lambda^3 V} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 f_{12} = \frac{1}{2\lambda^3} \int d^3 r_1 f_{12} = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^{\infty} (\exp(-\beta V(r)) - 1) r^2 dr$$

* 这里积分到无穷远处忽略了体积限制，因为距离较远时相互作用势近似为 0，也即体积充分大时， b_l 与体积无关，理想气体近似下有 $\lim_{v \rightarrow \infty} b_l(V, T) = b_l(T)$ 。

下面考虑 b_3 ，有

$$b_3 = \frac{1}{6\lambda^6 V} \iiint d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 (f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} f_{23})$$

由于对称性，前三项的积分相等，且利用相对坐标展开可发现

$$\iiint d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 f_{12} f_{13} = \int d^3 r_{12} f_{12} \int d^3 r_{13} f_{13}$$

因此可化简得

$$b_3 = 2b_2^2 + \frac{1}{6\lambda^6 V} \iiint d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 f_{12} f_{13} f_{23}$$

大部分情况下粒子几乎不会形成大集团， $z \ll 1$ ，只需要展开到前几项就足以计算，但接近相变时仍然可能需要计算一般的 b_l 。

根据 $\frac{\lambda^3}{v}$ 能展开为 z 的级数，理论来说，利用反函数， z 也可以展开为 $\frac{\lambda^3}{v}$ 的级数，即设

$$z = \sum_{l=1}^{\infty} c_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^l$$

于是 $\frac{p}{k_B T}$ 也可以展开成 $\frac{\lambda^3}{v}$ 的级数，即设

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^l = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\sum_{n=1}^{\infty} n b_n z^n \right)^l$$

对比系数即可得到 a_l 与 b_l 的关系，如 $a_1 = b_1 = 1, a_2 = -b_2, a_3 = 4b_2^2 - 2b_3$ 等，而 a_l 一般相对容易实验测得，从而可计算 b_l 。

* 展开到 a_2 时即有

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - b_2(T) \frac{\lambda^3}{v}$$

* **量子系综**: 对密度算符 $\hat{\rho}$, 根据薛定谔方程可推出量子刘维尔定理

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

平衡态时即 $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$, 有与经典理论的类似形式。从中进一步推导可得到微正则、正则、巨正则系综的配分函数形式与之前结果相同。

气体动力论

从系统的微观运动方程出发, 得到宏观性质及其随时间的演化。核心问题:

1. 如何定义系统的平衡态?

物理量的系综平均不随时间变化, 如上一章所述, 这要求 $[\rho_{eq}, H] = 0$, 一个可能解是 ρ_{eq} 是 H (也即能量) 的函数 (统计力学基本假设之一)。

2. 所有系统能自然演化到平衡态吗?

如上一章, 对这个问题的探究带来了统计力学另一个基本假设: 各态历经假说, 而玻尔兹曼方程推出的**玻尔兹曼 H 定理**部分解释了实际过程的不可逆性。

3. 非平衡态系统如何演化?

解释这个问题需要进一步发展系统微观状态的演化方程, 一个结果是 **BBGKY 方程链**。

* 更多内容见原讲义/后续课程