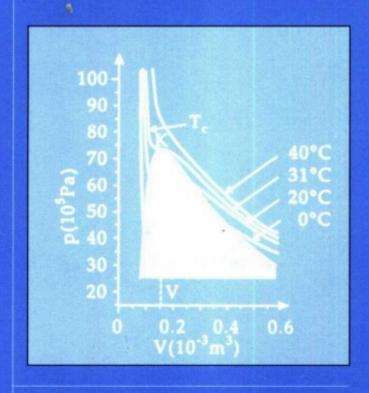
HERMODYNAMICS AND STATISTCAL MECHANICS

热力学与统计力学

钟云霄 译 张启仁 审 校







Springer

THERMODYNAMICS AND STATISTCAL MECHANICS

热力学与统计力学

本书包括四个部分。在热力学中讲述了状态量、平衡等基本概念和热力学第一、第二定律、相变和化学反应、热力学势,第二部分统计力学论述了熵的统计意义和微观态统计理论,微正则、正则和巨正则系综理论,玻耳兹曼统计的应用。第三部分量子统计详述了密度算符,多粒子波函数,理想量子系统,理想玻色气体及其在黑体辐射、基尔霍夫定律和格点振动中的应用,理想费米气体及其在粒子物理、天体物理和核物理中的应用,相对论玻色和费米气体及其在粒子物理中的应用。在最后的实际气体和相变部分中介绍了实际气体和维里展开,相变的分类以及伊辛—海森伯模型。本书列举了大量实际例子,特别有助于学生学会应用理论知识处理实际科研问题的方法,引导他们进入物理研究领域。

本译丛是专为有志于物理学研究这一艰深理论的人们准备的,第 一辑包括:

- ◆热力学与统计力学
- ◆量子力学: 导论
- ◆量子力学: 对称性
- ◆量子电动力学



ISBN 7-301-04998-6/O・0507 定价: 40.00元



0414

热力学与统计力学

[德]W.顾莱纳, L.奈斯, H.斯托克 著 钟云霄 译,张启仁 审校

北京大学出版社北京

著作权合同登记 图字:01-2001-2160号

图书在版编目(CIP)数据

热力学与统计力学/(德)顾莱纳, 奈斯, 斯托克著; 钟云霄译. - 北京: 北京大学出版社, 2001.12 ISBN 7-301-04998-6

Ⅰ. 热… Ⅱ.①顾…②奈…③斯…④钟… Ⅲ.①热力学②统计力学 Ⅳ.0414中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 095481 号

Originally published in under the title:

"Thermodynamik und Statistische Mechanik" by Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stöcker Copyright © Verlag Harri Deutsch, 1987

Translated from the English edition:

Thermodynamics and statistical mechanics

Copyright © Springer-Verlag New York, Inc., 1995

All Rights Reserved

本文德文版《理论物理第四卷:量子力学》由 Verlag Harri Deutsch 出版。英文版由 Springer-Verlag 出版。中文版由 Springer-Verlag 授权北京大学出版社出版

书 名: 热力学与统计力学

著作责任者:[德]W.顾莱纳 L.奈斯 H.斯托克著 钟云霄译

责任编辑:张萍 王原

标准书号: ISBN 7-301-04998-6/O·0507

出 版 者:北京大学出版社

地 址:北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: http://cbs.pku.edu.cn

电 话: 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752032

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达打字服务社 62549189

印刷者:中国母等院印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1029 毫米 16 开本 25.25 印张 550 千字 2001 年 12 月第 1 版 2001 年 12 月第 1 次印刷

定 价: 40.00元



中译本序

这套理论物理丛书的目的在于由浅入深地引导学生,最终获得本领域的渊博知识。当然,它们也可用作科学研究人员的参考书或帮助准备讲演的资料。它们是由作者在美因河畔法兰克福哥德大学理论物理研究所的教学讲义的基础上发展而成。丛书开始是经过多年改进的德文版。许多次德文版后,整套丛书被译为英文,且正在出法文版和日文版。

作者特别高兴中文版即将问世。希望丛书能像在世界其他地方那样也有益于中国学生和科学工作者。作者非常感谢中文版的问世,并且特别引以自豪,因为这里有中国和德国物理学家的长期合作。来自中国(北京、上海、兰州、……)不同大学和研究所的教授、博士后和学生访问过法兰克福的理论物理研究所,并在此作过研究工作。

我们很高兴亲身体验到来自中国的年轻科学家的出色教育并希望中国的学生和教授们同样喜欢这套丛书,希望在这个伟大的国度里找到许多朋友。

法兰克福哥德大学的理论物理课程包括:理论力学 I (第一学期),理论力学 II (第二学期), 经典电动力学(第三学期),量子力学 I (第四学期),量子力学 II ——对称性和相对论量子力学 (第五学期),和热力学与统计力学(第五或第六学期)。研究生课程自量子力学 II 和热力学与统 计力学开始,继以量子电动力学,规范理论与弱作用,量子色动力学,和其他关于核和固体理论以 及宇宙学等更为专门的课程。

这套丛书现在已到德文第四版。许多年来不少学生和合作者作出习题和例题。我们欣赏 Steffen A. Bass, Adrian Dumitru, Dirk Rischke(现在哥伦比亚大学)和 Thomas Schönfeld 的热心奉献。Astrid Steidl 为本丛书作图。对此我们表示衷心的感谢。我们还要感谢丹麦 Aarhus 大学 Jes Madsen 教授和挪威 Bergen 大学 Laszlo Csernai 教授对正文和例题提出的宝贵意见。我们特别感谢 Fort Collins 科罗拉多州立大学的 Martin Gelfand 教授和他的学生们提醒我们注意一些物理问题。

最后我们要感谢纽约斯普林格出版社,特别是 Hans-Ulrich Daniel 博士和 Thomas von Foerster博士的鼓励和耐心,以及 Margaret Marynowski 女士的熟练编辑。我们特别要感谢张启仁教授(北京大学)和潘欧嘉博士(北京大学出版社)组织翻译和编辑中文版。

顾莱纳

1998年1月14日于美因河畔的法兰克福

中译本审校者序

顾莱纳教授及其同事们所著的理论物理丛书中文版即将问世。这是中德文化交流的一件大事,对我国理论物理的教学和研究必将有所促进。

瓦尔特·顾莱纳教授是世界知名的理论物理学家,在原子核物理、原子物理、场论和粒子物理的广大领域都有独特的、首创的和系统的贡献。他领导下的法兰克福哥德大学理论物理研究所是一个出成果、出人材、具有世界影响的研究集体。在这个集体的长期努力下,相对论量子力学中的克莱恩(Klein)佯谬及其影响终于得到彻底的理解。在此基础上他们对巨核(Giant Nuclei)超临界电荷可能引起的真空衰变作了系统的理论研究,并提出了用重离子碰撞中形成的短暂的巨核分子态对真空衰变进行实验研究的方法。虽然由于实际的复杂性,这方面的研究仍在继续进行中,他们的理论贡献无疑为此问题的最终解决奠定了基础。在壳效应可能导致超重核的问题上,顾莱纳和他所领导的集体也是最早和最系统的研究者之一。他们还首先预言了集团放射性,这种新型放射性正被实验证实。他们还对重离子碰撞中骇波的形成和发展作过系统研究,指出这是压缩和加热核物质的关键机制,这也被实验所证实。在这些具体的研究中他们还建立了一些理论模型,如广义集体模型,被称为格诺埃斯-顾莱纳(Gneuss-Greiner)模型,和双中心壳模型;也发展了一些独特的计算方法,如双中心狄喇克方程的数值解法等。以下数字可能说明一些问题。这个集体有顾莱纳署名的论文在600篇以上,会议报告和评述论文150篇以上,讲演300篇以上。

顾莱纳还是一个教育家,在指导众多的研究生和年轻的研究工作者的同时长期坚持讲授基础理论课。在他指导下获得博士学位的超过 150 人,其中 39 人在世界各地的大学中已成为教授和学术领导。他与合作者所著的教材和专著超过 10 本,这些书在更大范围内发挥着培养年轻人的作用。

用经验丰富、硕果累累来形容顾莱纳的科学研究和教育工作实不为过。这使我们相信将他和其同事们所著的理论物理丛书翻译成中文将有益于我国年轻物理学家的培养。

顾莱纳教授还是中国人民的朋友,多年来他特别支持中德合作。许多中国学者和学生曾到他领导的研究所工作,他也曾多次来华访问讲学,并被聘为北京大学客座教授。在这套丛书的翻译过程中他还把最近教学中作的一些修改寄来。这意味着中译本将是这套丛书的最新版本。

张启仁 1998年4月8日于承泽园

前言

热力学与统计力学是法兰克福大学理论物理课程的一部分,本书包含了这部分课的讲授内容. 对物理系的学生,这些内容在第五或第六学期学习,此前已学过的有理论力学 I (第一学期)、理论力学 I (第二学期)、经典电动力学(第三学期)、量子力学 I (第四学期)和量子力学 II —对称性及相对论量子力学(第五学期). 研究生的课程从量子力学 II 及统计物理开始,接着是量子电动力学,弱相互作用的规范理论,量子色动力学,以及其它原子核、固体、天体等更专门性的课程.

正像在其它课程里提到的那样,我们把热力学与统计物理以归纳的方法呈现出来,这种方法最接近于物理学家研究工作中的方法逻辑.即从观察到的一些关键的实验出发,形成理论的框架,在获得基本方程式后,再从理论上探索新的现象.

本书的第一部分是热力学基础,它广泛应用于物理、化学及工程中.为了引导读者对这一广阔领域的了解,引进了大量各种各样的例子及应用,并详尽描述了相应的数学工具.重点放在对宏观过程的微观理解和描述.这部分内容是温度及熵(熵在本书的第二部分将有更详尽的讨论)的统计描述、热机、相变及化学反应.

第二部分安排统计力学,引进了微正则、正则以及巨正则系综并且说明了它们的各种应用(理想的和实际的气体、涨落、顺磁质以及相变).

第三部分为量子统计,从理想的量子气体开始,我们讨论了费米以及玻色气体,并介绍了它们的大量应用,从固体物理到天体物理(中子星和白矮星)、核物理(原子核,强子物质以及对夸克胶子等离子体的相变).

本书的最后部分为实际气体及相变的介绍. 迈尔(M.G. Mayer)的团展开和伊辛-海森伯(Ising-Heisenberg)模型是这一挑战性的新领域的科学探索的基础.

现在这些讲义已经是德文第三版了,在这些年里,很多学生及同事帮助作了练习和例子的说明.对英文的第一版我们很高兴得到 Steffen A. Bass, Adrian Dumitru, Dirk Rischke(现在在哥伦比亚大学)以及 Thomas Schonfild 等人的热情帮助. Astrid Steidl 小姐帮助画图. 对这些帮

助,我们表示衷心的感谢.

最后,感谢纽约 Springer-Verlag 出版社,特别是 Hans-Ulrich Daniel 博士及 Thomas Von Foerster 博士的耐心和支持,以及 Margaret Marynowski 女士对本书英文版的熟练的打印.



目 录

第一部分 热力学

第1章 平衡与状态量 (3 引言 (3 系统、相以及状态量 (4 平衡与温度 (6 理想气体分子运动论 (9 压强、功和化学势 (11 热与热容量 (14 实际气体的状态方程 (15 比热 (17 状态的变化 可逆与不可逆过程 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第2章 热力学定律 (28 市运律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
系统、相以及状态量 (4 平衡与温度——热力学第零定律 (6 理想气体分子运动论 (9 压强、功和化学势 (11 热与热容量 (14 实际气体的状态方程 (15 比热 (17 状态的变化——可逆与不可逆过程 (19 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第2章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
系统、相以及状态量 (4 平衡与温度——热力学第零定律 (6 理想气体分子运动论 (9 压强、功和化学势 (11 热与热容量 (14 实际气体的状态方程 (15 比热 (17 状态的变化——可逆与不可逆过程 (19 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第2章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
平衡与温度——热力学第零定律 (6 理想气体分子运动论 (9 压强、功和化学势 (11 热与热容量 (14 实际气体的状态方程 (15 比热 (17 状态的变化——可逆与不可逆过程 (19 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第2章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
理想气体分子运动论 (9 压强、功和化学势 (11 热与热容量 (14 实际气体的状态方程 (15 比热 (17 状态的变化——可逆与不可逆过程 (19 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第2章 热力学定律 (28 第一定律 (28 等一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
压强、功和化学势 (11 热与热容量 (14 实际气体的状态方程 (15 比热 (17 状态的变化——可逆与不可逆过程 (19 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第2章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
 热与热容量 (14 实际气体的状态方程 (15 比热 (17 状态的变化──可逆与不可逆过程 (19 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第2章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
实际气体的状态方程 (15 比热 (17 状态的变化——可逆与不可逆过程 (19 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第2章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
比热 (17 状态的变化——可逆与不可逆过程 (19 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第2章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
状态的变化——可逆与不可逆过程 (19 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第 2 章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
状态的变化——可逆与不可逆过程 (19 恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第 2 章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
恰当微分与非恰当微分、线积分 (21 第2章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
第 2 章 热力学定律 (28 第一定律 (28 卡诺过程和熵 (31 熵和热力学第二定律 (34 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36 整体与局域平衡 (42 热机 (43
第一定律 ····································
第一定律 ····································
卡诺过程和熵 (31) 熵和热力学第二定律 (34) 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36) 整体与局域平衡 (42) 热机 (43)
熵和热力学第二定律 (34) 插入: 熵及第二定律的微观解释 (36) 整体与局域平衡 (42) 热机 (43)
插入: 熵及第二定律的微观解释
插入: 熵及第二定律的微观解释
整体与局域平衡
热机
740
欧拉方程与吉布斯-杜哈姆关系(48
第3章 相变和化学反应
吉布斯相律(52
相平衡与麦克斯韦等面积法则(56

	质量	作用定	律			••••						• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		 		 		••	(59)
		学定律																	
第 4	章	热力学	势	••••								• • • • •		 		 · · · · · ·	• • • • • • •	•••	(70)
	熵极	大原理												 		 · · · · · ·		•••	(70)
	熵和	内能作	为其	人力	学す	势的 i	函数							 	•••••	 · • • • • •	• • • • • • •	•••	(71)
	勒让	上德变换										• • • • • •		 		 · • • • •	• • • • • •	•••	(73)
	自由	能		••••					• • • • •			• • • • •		 		 · • • • •	• • • • • •	•••	(76)
		1焓 …																	
	巨位	拉势		••••					• • • • •	•••••	· · · · ·	•••••	· · · · · ·	 	•••••	 · · · · · ·	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••	(88)
	所有	可变量的	变担	奂 ·		• • • • • •					••••	•••••		 · · · · · · ·	•••••	 · • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••	(89)
	麦克	克斯韦关	系元	· 为		• • • • • •		••••	• • • • •	•••••	••••	•••••	· · · · · ·	 	•••••	 • • • • • •	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••	(89)
		丁比变换																	
	热力	力学稳定	性	••••		• • • • • •		• • • • •			••••		·····	 •••••	•••••	 • • • • • •	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••	(98)
第	二部	8分 :	统	计	力等	学													
第	二部																		(101)
	章	微观状	态	数《	2 与	j熵 S	,												
	章 基础	微观状	态:	数 \$	2 与	5熵 S								 	• • • • • •	 · · · · · ·	• • • • • • •		(101)
	章 基础	微观状 出 3 间	态:	数 \$	2 与	5熵 S								 		 			(101) (102)
	章 基础 相约	微观状 出 空间 的统计定	· 态·	数 \$	2 与	5熵 S								 	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	 		 	(101) (102) (105)
	章 基相 熵 吉	微观状 出	态:	数 &	2 与	5熵 S								 		 			(101) (102) (105) (108)
	章 基相 熵 吉	微观状 出 空间 的统计定	态:	数 &	2 与	5熵 S								 		 			(101) (102) (105) (108)
第:	章 基相 熵 吉量	微观状态 的 一	态 义	数 ያ	2 与	i熵 S								 					(101) (102) (105) (108) (111)
第:	章基相熵吉量 章	微 … 间统斯力 系 。 ************************************	态义…算论	数 s · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2 与 	5熵 S	· · ·							 					(101) (102) (105) (108) (111) (117)
第:	章基相熵吉量 章相	微 … 间统斯力 系 间状 定谬计 理 度	态 义 算 论 名	数 3 Ω 及 袭	2 与	嫡 S	· · · · ·												(101) (102) (105) (108) (111) (117) (117)
第:	章基相熵吉量 章相刘	微…间统斯力 系间定观计佯学 综密理状定谬计 理度:	态	数 3 Ω 及 滚	2 与 效正 统	嫡 S	,												(101) (102) (105) (108) (111) (117) (117) (119)
第:	章基相熵吉量 章相刘微	微:间统斯力 系间定则观::计佯学 综密理系状::定谬计 理度:经	态	数 3 Ω 及 杂	2 与	嫡 S	,												(101) (102) (105) (108) (111) (117) (117) (119) (121)
第:	章基相熵吉量 章相刘微晦	微:间统斯力 系间定则为观计佯学 综密理系一状定谬计 理度:经个	态	数Ω 及 for	2 与	嫡	,							 					(101) (102) (105) (108) (111) (117) (117) (119) (121) (123)
第:	章基相熵吉量 章相刘微晦	微:间统斯力 系间定则观::计佯学 综密理系状::定谬计 理度:经	态	数Ω 及 for	2 与	嫡	,							 					(101) (102) (105) (108) (111) (117) (117) (119) (121) (123)
第	章基相熵吉量 章相刘微熵不	微:间统斯力 系间定则为定观计佯学 综密理系一函状 定谬计 理度:统个数	态 义算 论 .々	数 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2 与 女 历 均	熵	,												(101) (102) (105) (108) (111) (117) (117) (119) (121) (123) (124)
第	章基相熵吉量 章相刘微熵不 章	微:间统斯力 系间定则为观计佯学 综密理系一状定谬计 理度:经个	态	数	2 5 女历 均	熵	,							 					(101) (102) (105) (108) (111) (117) (117) (119) (121) (123) (124)

无相互作用的粒子组成的系统	(140)
用系综平均计算可观察量	(146)
微正则系综与正则系综之间的联系	
涨落	
维里定理与能均分原理	
进一步了解:正则系综作为所有可能分布的平均值	
第8章 玻尔兹曼统计的应用	(172)
玻尔兹曼统计中的量子系统	
顺磁质	(177)
两能级系统中的负温度	
具有内部自由度的气体	(186)
相对论理想气体	(193)
第9章 巨正则系综	(199)
巨正则系综的涨落	(206)
第三部分 量子统计	
第三部分 量子统计	
第 10 音 密度复符	(213)
第 10 章 密度算符 ····································	· (213)
第 10 章 密度算符	· (213) · (216)
第 10 章 密度算符	· (213) · (216) · (220)
第 10 章 密度算符	· (213) · (216) · (220)
第 10 章 密度算符	· (213) · (216) · (220) · (223)
第 10 章 密度算符	· (213) · (216) · (220) · (223)
 第 10 章 密度算符 基础 纯态与混合态 密度矩阵的性质 量子统计的密度算符 第 11 章 多粒子波函数的对称性质 	· (213) · (216) · (220) · (223) · (236)
第 10 章 密度算符	· (213) · (216) · (220) · (223) · (236)
 第 10 章 密度算符 基础 纯态与混合态 密度矩阵的性质 量子统计的密度算符 第 11 章 多粒子波函数的对称性质 第 12 章 理想量子系统的巨正则描述 	· (213) · (216) · (220) · (223) · (236) · (246)
 第10章 密度算符 基础 纯态与混合态 密度矩阵的性质 量子统计的密度算符 第11章 多粒子波函数的对称性质 第12章 理想量子系统的巨正则描述 第13章 理想或各与体 	· (213) · (216) · (220) · (223) · (236) · (246) · (260)
 第10章 密度算符 基础 纯态与混合态 密度矩阵的性质 量子统计的密度算符 第11章 多粒子波函数的对称性质 第12章 理想量子系统的巨正则描述 第13章 理想或各与体 	· (213) · (216) · (220) · (223) · (236) · (246) · (260)
 第 10 章 密度算符 基础 纯态与混合态。 密度矩阵的性质。 量子统计的密度算符。 第 11 章 多粒子波函数的对称性质 第 12 章 理想量子系统的巨正则描述 第 13 章 理想玻色气体。 超相对论玻色气体。 	· (213) · (216) · (220) · (223) · (236) · (246) · (260) · (269)
 第10章 密度算符 基础 纯态与混合态 密度矩阵的性质 量子统计的密度算符 第11章 多粒子波函数的对称性质 第12章 理想量子系统的巨正则描述 第13章 理想或各与体 	· (213) · (216) · (220) · (223) · (236) · (246) · (260) · (269) · (282)

补充: 自然单位	(318)
第 15 章 相对论玻色气体与费米气体的应用 ····································	
在人緣炸以及里离于他進中的专兄·放丁寺高丁华 ····································	(321)
第四部分 实际气体和相变	
第 16 章 实际气体	(333)
吸收理论: 迈尔的集团展开	(336)
维里展开	(344)
第 17 章 相变的分类	(346)
对应态定律	(351)
临界指数	···· (353)
相变举例	(354)
第 18 章 伊辛和海森伯模型	(364)
추리	(381)



第一部分

热力学





第1章

平衡与状态量

引言

在理论物理系列课程中,本书在理论上描述的是大量粒子所组成的系统.这种大量粒子所组成的系统在自然界到处存在:如在气体、液体、固体和等离子体中的分子与原子(其中大部分我们每天都碰到),又如半导体和金属中的电子量子气体.

在燃尽的太阳(白矮星)中,人们可以发现电子气体与核物质(在中子星中心以及在超新星爆发中也能找到它们),这些核物质由大量中子与质子组成. 我们的宇宙是从轻子、夸克和胶子等大量粒子的系统经"大爆炸"而诞生的.

在下面我们将看到,这些完全不同的体系都遵从共同普遍的物理定律.尤其是,我们将讨论这些多粒子体系在热力学平衡时的性质.并特别着重引进统计力学的微观观点.尽管如此,经典的宏观热力学并不因此而逊色,因为热力学的概念是很普适的,并具有与特殊物理模型无关的广泛性,因此它们能应用于很多物理领域和工程科学中,并有极大的重要性.

热力学的工作是尽可能清楚地定义适当的物理量(状态量),这些物理量能描述物质的宏观性质,即所谓的宏观状态;并把这些状态参量用普遍证实了的方程(物态方程以及热力学定律)联系起来.从日常的经验出发,建立与所考虑的特殊物理体系无关的并得到确证的关系式.这些关系式就是公理性的热力学定律.因此首先,我们必须定义一定的状态量去形成和证实热力学定律,即能量定律与熵定律.这些定律被一些从经验中建立的状态量之间的关系式所补充,这些关系就是物态方程,它们只对特殊体系有效.这样就足够可以分出几个状态量来,称为状态变量,其它的状态量就可以惟一地确定.热力学不能解释为什么一个系统能用一个确定的物态方程来描述,它只对具有一定的物态方程的物理量作出要求.对解释确定的普遍联系,只要知道有状态方程存在(即使人们并没有给出明确的形式)就很有价值了.

总而言之, 由于热力学的基础仅仅是几条经验规律, 因而它具有很大普遍性, 同时也使它

具有很大的限制. 状态量是借助于如何去测量它们而唯象地定义的. 热力学不能给出在微观水平上的有关理由和解释,微观的理由和解释依赖于物理模型. 热学中的重要概念只有借助统计物理才能作出明确的解释,分子的热运动不是热力学的课题. 然而,有些时候,我们只有预知属于微观领域的观点才能理解某些概念. 上面已经提到过,我们关心的是平衡状态,因此我们要明确地定义平衡态这一基本概念并与稳定和非平衡态分清楚. 在这样的定义限制下,平衡态热力学不能去描述随时间变化的过程. 然而,对平衡态作一简单比较,就可以确定一过程究竟能否发生. 这里对状态的微小变化的概念得到广泛的应用. 在热力学中,常常处理函数而不是一个变量,因此我们将经常运用微分与线积分. 我们在深入其物理基础时,不会碰到太繁的数学问题. 很多学生认为热力学抽象而且枯燥. 因而像本丛书中的其它卷一样,本书也包括了大量著名的例子与习题,这些例子与习题将阐明热力学的基本概念.

系统、相以及状态量

热力学系统的概念需要进一步阐明. 我们定义热力学系统为一具有任意量的物质,它的性质能惟一且完全地被一定的宏观参量所描述. 这些物质被物理墙壁与周围分开, 若我们进一步对墙壁(即容器壁)作出特殊要求, 可以分为:

a. 孤立系统

这样的系统与周围没有任何相互作用.容器壁不渗透任何形式的能量与物质.对这样的系统总能量 E(力学的、电学的等等)是一守恒量并可以用来显示宏观状态的特性.其粒子数 N 与体积 V 也具有相同的性质.

b. 闭合系统

可以与周围交换能量,但不能交换物质.这样,能量不再是守恒量.当系统与周围交换能量时,系统的实际能量将会出现涨落.因此,一闭合系统与周围平衡时,系统的能量将表现为与系统及周围的温度有关的平均值.可以用温度加上粒子数 N 及体积 V 来描述宏观状态.

c. 开放系统

这样的系统与周围能够交换能量与物质. 因此能量与粒子数均不是守恒量. 假如一开放系统与周围处在平衡状态,则其平均能量与平均粒子数将与温度及化学势(下面定义)密切相关. 可以用温度及化学势来描述宏观状态.

显然,孤立系统是理想化的系统,严格讲,一实际系统与周围交换能量是不可避免的.然而,利用很好孤立的容器(如杜瓦瓶),孤立系统可以近似地实现.

若一系统的任一部分的性质都相同,则该系统称为均匀系统,若系统在一定的界面上有突

变,则该系统称为不均匀系统.把不均匀系统的均匀部分称为相,而分界面称为相边界.这种系统的典型例子是一闭合容器中的水、水蒸汽和空气,它的相边界就是水的表面.两边分别称为气相(水蒸汽和空气)和液相(水).在某些情况,一个系统的宏观性质与相界面的大小(以及形状)有关.如上面的例子中,水是覆盖了整个容器的底部还是形成小水滴(雾),其宏观性质是不同的.

描述系统的宏观量被称为状态量,除了能量 E、体积 V、粒子数 N、熵 S、温度 T 以外,还有压强 P 和化学势 μ ,以及电荷、偶极矩、折射率、粘滞性、化学成分和相边界形状等。而微观的性质,如粒子的位置与动量,不是如上定义的状态量。下面我们将看到(参考吉布斯相律),惟一确定热力学状态的必要的状态量的数目,与系统的相数密切关系。只需选择少数几个状态量(状态变量)就足以确定热力学系统的状态,而所有其它的状态量为这些状态变量的函数。联系状态量之间的关系式称为状态方程,一个系统的状态方程用经验方法确定。为此,常常用状态变量的多项式来表示状态方程,多项式的系数就由实验确定。必须了解,这种从经验中获得的状态方程只是状态变量在有限范围内才合理。例如我们在本课程中常用的理想气体,它常用作实际气体的模型,但只能在密度很低的情况下适用。

通常,我们要区分两类状态量.

a. 广延量(可加量)

这种量,与体系中的物质量,也就是粒子数或质量成正比.典型的广延量是体积和能量.一个不均匀系统的广延量由各单独相的广延量相加而组成.因此,一个包含水、蒸汽和空气的容器的体积是液相和气相的体积之和.热力学(包括统计力学)中最具有特征的广延量是熵,它密切关系着一状态的微观概率.

b. 强度量

这种量与质量的多少无关,并且对体系各相没有相加性.可以假定它们对不同的相具有不同的值,但这并不是必要的.例如,折射率、密度、压强、温度等等.强度量还可以区域性地确定,即它们可以随空间变化.例如,大气的密度,在地球表面最大,随着高度渐渐变小.海水压强,随着深度逐渐增加.

在这里,我们的讨论限制在强度量不随空间变化的问题上.去定义强度量随空间变化需要附加的方程(例如流体力学方程)或用进一步的状态方程(对它们的起源还没有确切的知识).我们常常把广延量转换成物理性质相同的强度量来处理.例如,能量、体积、粒子数都是广延量,而单位体积的能量(能量密度)或一个粒子的平均能量以及一个粒子的平均容积就是强度量.广延量正比于体系的大小(若强度量不变和忽略表面效应),但这对体系的热学性质并不产生新的意义.

平衡与温度 —— 热力学第零定律

温度是一个状态量,在力学与电动力学中是没有的.它由热力学引进,它的定义与热平衡的概念相联系.两物体热平衡的条件就是两物体的温度相等.热力学状态量仅仅在平衡时定义(和测量).

平衡态是这样定义的:一个闭合系统经过足够长的时间自动达到所有宏观状态量都不再变化的状态.然而,应用热力学平衡这个概念必须谨慎.例如,我们并不清楚究竟我们的宇宙是否也最终趋向这种平衡状态.因此我们只考虑平衡状态明显存在的情况.若状态量在变化但变化得很慢,也可以说处于热力学平衡.例如,太阳不是平衡状态(它通过辐射不断丢失能量).然而,由于其变化非常慢,对它应用热力学状态量仍是合理的.假定在一孤立系统中,让两个各自平衡的分系统进行热接触(不交换质量).然后可以看到,各种各样的过程将导致两分系统状态变化,经过足够长的时间达到一新的平衡状态.我们称为热平衡状态.经验证明,所有系统若与一特定的系统热平衡,则这些系统之间也热平衡.这是一个很重要的经验事实,我们用它来定义温度,称之为热力学系零定律.

因此系统相互热平衡时具有一公共的强度量,这个强度量我们定义为温度.因此,系统相互之间没有达到热平衡就具有不同温度.总而言之,热力学告诉我们,随着时间的变化终将达到热平衡.我们现在可以精确地定义温度的概念,指明如何并且用什么单位来度量温度.温度的测量方法如下:有一系统(该系统就是温度计),它的热平衡状态惟一地与一很容易观察的状态量联系在一起,把它与一个要测量温度的系统热平衡,则该系统的温度就被测量了.容易观察的状态量如:液体的体积(液体温度计),或气体的体积(气体温度计);某些金属导体的电阻也是合适的(电阻温度计).

我们要指出,温度的概念可以扩充到作为整体并不热平衡的系统.只要可以把整个系统分成很多分系统,对每个分系统可以定义区域(与位置有关)的温度.在这种情况下,系统没有整体热平衡,但具有局域热平衡.我们碰到的这样体系,例如,在重离子碰撞中或星体中,不同的环带具有不同的温度.

此外, 测温的器具(温度计)与被测的系统接触(处于热平衡)并不是必要的. 例如, 太阳表面的温度以及燃烧物火焰的温度可以从它发射的电磁辐射谱来确定. 这里我们推测, 区域热平衡并没有被辐射所破坏. 当我们更广泛地讨论整体与局域热平衡时将回到这个问题.

可以看到,测量温度的过程关系到状态方程,即被观察的状态量(体积,电阻)与温度的关系.因此,我们必须选择一个标准系统,利用它我们能固定一普适的温度标度.这里利用这样的事实,即不同种类的气体在稀薄时具有相同的行为.用这样的一定量的气体的体积(在确定的没有消失的压强下)作为温度的度量,还可据此校准其它的温度计.我们用如下公式从稀薄气体的体积来确定热力学温度 T.

$$T = T_0 \frac{V}{V_0} \tag{1.1}$$

气体的压强与粒子数保持常数,如图 1.1 所示.

定义了标准体积 V_0 (例如,压强为一大气压)下的标准温度 T_0 ,就能最后确定温标.现在经常用冰的熔点 T=273.15 K 作为标准.这里单位用的是开尔文(L. Kelvin)的光辉的名字,他在热力学领域作出了重要的贡献.在历史上,温度的单位是把冰点作为 0° 0,水的沸点作为 100° 0 (在一个大气压下)而确定的,这是摄氏温标.转变成华氏温标用公式 $y[^{\circ}$ 0]=(9/5)($x[^{\circ}$ 1]-32).

若把稀薄气体的体积相对于摄氏温标温度℃在坐标图上画出,则可得直线与横坐标的交点为-273.15℃(见图 1.2).

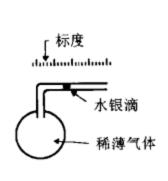


图 1.1 气体温度计

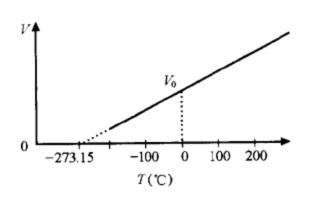


图 1.2 稀薄气体的 V-T 图

当然,由于气体要液化,不可能在很低的温度下从实验上测量气体的体积,但可以外推到低温截点.因此我们可以得到一理想的系统(理想气体),它的体积在绝对温度(我们以后简单地称为温度)T=0 K 时体积为 V=0 m³. 初看起来,用这样一理想系统来定义温度单位好像没有实用价值,因为不能在低温时作为一实际温度计来使用.

从统计物理的观点看起来,温度与气体的动能有着很简单的联系.例如,绝对温度直接与气体分子的平均动能成正比(参考例 1.1),从而获得一简单而明了的微观意义.尤其是我们可以看到,在热力学平衡时,不可能有负的绝对温度,因所有粒子都静止时(动能为零),平均动能为零,绝对温度也为零.负的动能是不可能的.尽管如此,下面我们将看到,对一定的非平衡态状态,我们可以定义负温度.

把平衡状态与稳定状态分开是很重要的. 在稳定状态, 宏观状态量也是与时间无关; 但这些状态常常伴有能量流, 平衡状态是没有的. 例如, 让我们考虑一电热板, 很多家庭有这种东西. 假如有人把装有食物的容器放在上面, 过了一段时间后, 达到了稳定状态, 食物的温度不再改变. 这不是一热平衡状态, 因为周围具有不同的温度. 必须不断地用能量(电能)供应这体系, 以避免碟子由于不断地向周围辐射能量(热量)而冷下去. 这个系统不是孤立的, 它既发射能量同时也得到能量补充.

例 1.1 理想气体

为了阐明热力学的基本概念,我们将比较详尽地考虑理想气体.理想气体的特征是,组成气体的粒子之间没有相互作用,粒子是没有大小的质点.很明显这只是实际气体的一个简单模型.组成实际气体的粒子具有原子大小的数量级而且有相互作用.这种近似对稀薄气体比较合适.

玻意耳(R. Boyle)在 1664 年与略迟一点在 1676 年的马略特(E. Mariotte)各自独立地发现: 在温度不变时,气体的压强与体积具有以下的关系:

$$pV = p_0 V_0$$
, $T =$ \$\text{\$\frac{1}{2}}\$

这里压强是垂直作用在单位面积上的力. 从微观的角度看, 压强源于粒子撞击容器面积时, 被反射并传递了一定的动量. 直到 1802 年, 盖-吕萨克(Gay-Lussac)考虑了气体体积对温度的依赖. 得到的关系式与绝对温度的定义完全相同.

$$V = \frac{T}{T_0}V_0, \quad p = 常数$$

 p_0 , V_0 以及 T_0 分别为一任意但固定的状态的压强、体积和温度. 现在我们可以问, 假如我们让其从状态(p_0 , T_0 , V_0)变到状态(p, T, V),压强、体积、温度之间存在什么联系? 为此目的我们先保持温度不变, 变化压强到所需要的值 p,这时体积为 V_0 ,得到

$$pV_0' = p_0V_0, \quad T = $\%$$

然后保持压强不变,变化温度到所需要的值,我们得到

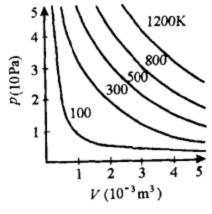
$$V = \frac{T}{T_0} V_0', \quad p = *$$

从上面两式中消去中间的体积 V_0 , 就有

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = 常数$$

由于表达式 pV/T 是一个广延量, 它必须随着分子数正比地增加, 它必须等于 kN. 这里我们引进了 玻尔兹曼(Boltzmann)常数 $k=1.380658\cdot 10^{-23}$ J·K $^{-1}$ 作为比例系数. 我们得到

这就是理想气体定律,我们经常会用到它.这也是状态方程的一个例子,压强与粒子密度 p 和温度的 乘积成正比.(例 1.1 完)



1.3 1 mol 理想气体的 p-V 图

理想气体分子运动论

我们现在证明,理想气体的温度可以很简单地理解为粒子的平均动能.为此我们将引进一些统计力学的概念,这些概念在后面将得到广泛的应用.气体中每个粒子具有速度 ν ,当然,速度激烈地随着时间变化.对一平衡状态,虽然每个粒子的速度不断变化,然而在速度空间的一定区间 $d^3\nu$ 内,具有相同的平均粒子数.因此,问一个粒子在这速度区间 $d^3\nu$ 的概率是有意义的.即可以说,气体分子的速度分布在热力学平衡时是不随时间变化的.在这里,我们不要去考虑分布的确切形式,我们的目的是知道有这样的分布存在就足够了.(在下一个例子中我们将更详尽地研究这分布).我们把在 ν 附近的速度区间的粒子数写为 $dN(\nu)$:

$$dN = Nf(v)d^3v, \quad f(v) = \frac{1}{N}\frac{dN}{d^3v}$$
 (1.3)

这里 f(v)是速度分布函数,且必然有 $\int_{-\infty}^{+\infty} f(v) d^3v = 1$. 如上所说,压强的起因是粒子在面积 A (即容器的器壁)上反射时动量的传递.

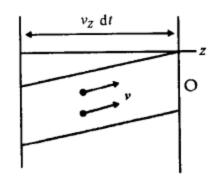


图 1.4 计算压强的示意图

假定 z 轴与面积 A 垂直, 一具有速度 v 的粒子与面积相撞时传递的动量为 $p=2mv_z$. 现在的问题是:在 dt 时间区间内, 有多少个具有速度 v 的粒子撞到面积 A 上? 从图 1.4 可以看出, 正是以 A 为底 $v_z dt$ 为高的圆柱体里的所有粒子.

所有具有速度 v 的粒子,假如在时间 dt 开始时在该圆柱体的任意地方,则在 dt 时间内走过距离 dr = vdt,然后撞在面积上,另一方面,在此圆柱体内具有速度 v 的粒子数有

$$dN = N \frac{dV}{V} f(v) d^3v$$
 (1.4)

其中 $\mathrm{d}V/V$ 为圆柱体体积对总体积之比. 而 $\mathrm{d}V=Av_z\mathrm{d}t$. 每一个粒子转移动量 $2mv_z$, 因而对面积 A 的冲量为

$$dF_A dt = 2mv_z dN = 2Nmv_z^2 f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} \frac{A dt}{V}$$
(1.5)

等式两边消去 dt, 正好是速度为 v 的粒子对压强的贡献.则总压强就是对 v_z 为正的(v_z 为负的不可能与墙壁碰撞)所有速度积分的结果,

$$p = \frac{1}{A} \int dF_A = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{0}^{+\infty} dv_z f(\mathbf{v}) 2mv_z^2. \tag{1.6}$$

通过简单考虑,我们可以把(1.6)式的右边作进一步的推算.由于气体处于静止状态,速度分布函数 f(v)与v的方向无关,只与|v|有关.因此可以把积分 $\int_0^\infty dv_z$ 写成 $(1/2)\int_{-\infty}^{+\infty} dv_z$,从而得到

$$pV = mN \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 v f(v) v_z^2 \qquad (1.7)$$

式中积分的意义是与面积垂直的速度分量的平方的平均值.然而,由于气体分子运动的各向同性,各方向的速度分量的平方平均值相等.即

$$\int d^3 \mathbf{v} f(\mathbf{v}) v_z^2 \equiv \langle v_z^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle \tag{1.8}$$

或由于 $v^2 = v_x^2 + v_x^2 + v_x^2$,

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) \qquad (1.9)$$

故最后我们得到

$$pV = mN \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon_{kin} \rangle \qquad (1.10)$$

这里 $\langle \varepsilon_{kin} \rangle = m \langle v^2 \rangle / 2$ 为粒子的平均动能. 若与理想气体定律方程(1.2)比较, 马上得到 $\langle \varepsilon_{kin} \rangle = 3kT/2$, 即量 kT 恰巧是理想气体中一个粒子的平均动能的度量. 在以后有关能量均分原理的一节里我们将看到, 这结果并不限于理想气体, 可以被推广. 从而, 在这里只为理想气体所引进的玻尔兹曼常数 k 的重要性, 也将更明显.

例 1.2 麦克斯韦速度分布

我们现在将更详细地确定速度分布的函数形式.由于气体的各向同性,f(v)只是|v|的或 v^2 的函数.另一方面,我们可以假定每一分量 v_x , v_y 和 v_z 的速度分布函数彼此间是独立的.即下式必须成立

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)$$
 (1.11)

我们可以用如下的方法来论证这一方程: 函数 $f(v^2)$ 为找到具有速度 v 的粒子的概率. 按照相互独立事件概率相乘原则, 必须是找到一粒子既具有速度分量 v_x , 又具有, v_y , 又具有 v_z 的概率的乘积. 符合关系式(1.11)的惟一的数学形式为指数函数, 因而我们可以写成: $f(v^2) = C \exp\{av^2\}$ 这里常数 C 及 a 可以与任意其它量有关, 但必须与 v 无关.

若假设函数 $f(v^2)$ 可归一化,则必然 a<0,相当于速度分量的高斯分布.常数 C 可以从每一分量的归一化条件确定.

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_i f(v_i) = C \int_{-\infty}^{+\infty} dv_i \exp\{-av_i^2\}$$

这里对于 a>0 我们用了 -a. 这积分值是大家熟知的,它等于 $\sqrt{\pi/a}$,即 $C=\sqrt{a/\pi}$. 对理想气体,我

们也能计算常数 a. 从(1.10)出发,

$$kT = m \langle v_z^2 \rangle = m \int d^3 v f(v) v_z^2$$

$$= m \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x f(v_x^2) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y f(v_y^2) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z v_z^2 f(v_z^2)$$

$$= m \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(v_z) v_z^2$$

$$= m \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \exp\{-av_z^2\} v_z^2$$

$$= 2m \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{0}^{+\infty} dv_z \exp\{-av_z^2\} v_z^2$$

若用 $x = av_z^2$ 代入,并有 $dv_z = \frac{1}{2\sqrt{a}\sqrt{x}}$,得

$$kT = 2m \sqrt{\frac{a}{\pi}} \frac{1}{2a\sqrt{a}} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x \,\mathrm{e}^{-x} \sqrt{x}$$

我们将经常碰到这类积分,它们用 Γ函数来解. Γ函数的定义为

$$\Gamma(z) = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x \, \mathrm{e}^{-x} x^{z-1}$$

 $\Gamma(1/2) = (\pi)^{1/2}$, $\Gamma(1) = 1$,且其递推公式为 $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$,我们可以计算任何整数或半整数 z 的 这类形式的积分,用 $\Gamma(3/2) = (1/2) \cdot \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi/2}$,得

$$kT = m \frac{1}{a\sqrt{\pi}}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \frac{m}{a} \quad \text{EX} \quad a = \frac{m}{2kT}$$

理想气体对速度分量 v; 的速度分布为

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp\{-av_i^2\} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left\{-\frac{mv_i^2}{2kT}\right\}$$
 (1.12)

则总的分布为

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{\frac{-mv^2}{2kT}\right\}$$
 (1.13)

这些表达式是归一化的,而且满足方程(1.11). 总的速度分布首先由麦克斯韦(Maxwell)得到,并用他的名字命名. 在这里的推导基于一些直观的假设. 然而我们将会看到,方程(1.12)与(1.13)在统计力学中, 从基本原理就能得到.(例 1.2 完)

压强、功和化学势

在上一节我们明确地处理了温度这一核心概念. 现在我们要讨论一些另外的状态量. 更多的状态量将在以后的章节中定义. 通常, 我们用粒子数 N 来衡量物质的多少. 由于 N 是一个

很大的量,因而常常用阿伏伽德罗(Avogadro)常数 $N_A = 6.0221367 \times 10^{23}$ 的倍数来表示.原子质量单位 u 用来衡量单个粒子(原子和分子)的质量是很方便的,它的定义为:

$$1u = \frac{1}{12}m(^{12}C) \tag{1.14}$$

即碳 12 同位素¹²C 一个原子的质量的 12 分之一. 这个单位很有用,由于在今天原子的质量可以很准确地用质谱计测量,而质谱计特别容易用碳的化合物来标度. 阿伏伽德罗常数是 1 克质量中质量为 1u 的粒子的粒子数,即

$$N_A = \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ u}} = 6.0221367 \times 10^{23} \tag{1.15}$$

 N_A 个粒子也称为 1 摩尔(mole) 粒子. 若体系包含多种粒子,如以 $N_1, N_2, \cdots N_n$ 表示 n 种粒子的粒子数,则用所谓的摩尔分数 X 来衡量化学组分是比较方便的.

$$X_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} \tag{1.16}$$

从定义马上可以看到, 必然满足 $\sum_{i} X_{i} = 1$. 摩尔分数表示一个系统的分数组分. 它是一个强度量, 对不同的相可以假定有不同的值.

压强可以被理解为纯粹的力学量, 当一力垂直作用在面积 A 上时, 压强为

$$p = \frac{F_{\perp}}{A} \tag{1.17}$$

因而其单位为[p] = Nm⁻² = Pa (N 为牛[顿], m 为米, Pa 为帕). 有趣的是,压强的单位与能量密度的单位相同. 因为

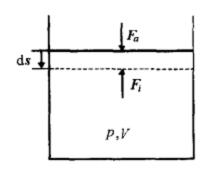
$$1 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$$

我们常常发现对一些特殊系统, 压强与能量以一种很简单的方式联系在一起. 对理想气体是很清楚的: 压强是粒子密度与粒子平均动能(也就是温度)的乘积. 因此 p=2e/3, 这里, $e=\rho\langle E_{\rm kin}\rangle$ 是理想气体的能量密度.

与温度相同,压强也可以局域地(即在一小的分系统中)定义.要测量压强,可以用一试探的面积(单位面积)放在系统里,测量作用在面积一边的力就成了.而试探面积的另一面必须在力学上与该系统孤立.作用在另一面是已知的参考压强 p_0 .系统的压强与压力计的内部压强差 $p-p_0$ 给试探面积一有效的作用力.

热力学中(一般讲在物理中),核心的量是能量.我们已经熟知力学里的动能与位能,电动力学里的电能与磁能,以及也是电能来源的化学能等.在热力学中,只有体系的总能量是一重要的角色,它是一个宏观量.单个粒子的能量是没有意义的,但每个粒子的平均能量 E/N 却非常重要.热力学不告诉我们总能量是如何被分配给单独的粒子的.作为上面所说的能量形式,在热力学中我们将应用力学中功的概念.设 F_i 为系统作用力,ds 为微小线元,则外界作功为:

$$\delta W = -\mathbf{F}_i \cdot \mathrm{d}s \tag{1.18}$$



上式中的负号在热力学中纯粹是一种约定: 当该值是正时, 能量加给系统; 该值为负时, 能量从系统中减去. 作为作功的例子, 我们考虑气体对抗压强的压缩(参考图 1.5). 平衡时, 外力 F_a 与压强作用在面积为 A 的活塞上的力 $F_i = pA$ 相等.

若我们对抗系统提供的力移动活塞进入气缸的距离为 ds, 外界作功:

$$\delta W = pA \, \mathrm{d}s > 0 \tag{1.19}$$

由于 ds 与 F_i 的方向相反,故 Ads = -dV,气体的体积减小,dV<0,得:

$$\delta W = - p \, \mathrm{d}V \tag{1.20}$$

不难看出,上式对膨胀也适用.必须注意,由于压缩时压强要变化,因而我们考虑的只是无限小的功.要计算总的压缩功必须知道压强随体积变化的函数 p(V).

对系统增加或减少能量的普遍特性是一个强度量(压强)与一广延量(体积)的变化的乘积. 我们可以进一步举例如下. 例如一系统具有电荷 q, 这电荷产生电位 ϕ . 若我们对系统增加一点符号相同的电荷 dq, 必须提供功

$$\delta \mathbf{W} = \phi \, \mathrm{d}q \tag{1.21}$$

局域定义的电位是一个强度量,它描述了系统反抗增加电荷的阻力,与压强为反抗压缩的阻力 类似. (1.21)式的正负是这样决定的,若增加的电荷是正的而电位也是正的,则外界必须对系 统作功.

若我们的热力学系统具有电或磁偶极矩,则给系统增加另外偶极子时必须作功:

$$\delta \boldsymbol{W}_{\rm el} = \boldsymbol{E} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{D}_{\rm el} \tag{1.22}$$

$$\delta W_{\text{mag}} = \mathbf{B} \cdot d\mathbf{D}_{\text{mag}} \tag{1.23}$$

这里强度量是电场及磁场(E 及B), 而 dD 表示总偶极矩的变化, 是为广延量.

在可能实现的功中,我们必须提出给热力学系统增加粒子时所需的功.有人认为这不需要作功,其实不是这样.系统在增加粒子后必须保持平衡,因此我们不能把静止的粒子加给系统.而是需要具有与其它粒子的平均动能相当的一定能量.我们定义

$$\delta W = \mu dN \tag{1.24}$$

为变化 dN 粒子时所需要的功. 强度量 μ 称为化学势, 它表明系统反抗增加粒子时的阻力. 很清楚, 可以借助(1.24)式定义和测量化学势, 与借助(1.21)式测量电位一样. 若系统包含几种粒子, 每一种粒子有自己的化学势 μ_i 以及相应的 i 类粒子数变化 dN_i . 这只有在不同粒子间没有相互作用时才正确.

所有不同类型的功都具有普遍的性质,即它们可以无限制地互相转换.例如,我们可以利用电能把一重物举起,可以借助于发电机从力学功获得电能.虽然实际上在转换中能量常常损失,但对于进行不完整的能量转换(即效率 100%)并没有原则上的限制.

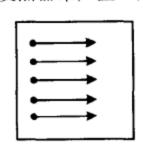
热与热容量

与别的类型能量不同,在热力学中最重要的概念是: 热. 从历史上看,梅逸在 1842 年在卢福特(E. Rumfort)1798 年和戴维(Davy)1799 年的一些基本考虑的基础上,首先认识到热是一种能量. 在日常经验中我们知道,功(力学或电学功)作用于系统常常增加温度. 人们可以利用这性质去定义热量. 因此我们定义

$$\delta Q = C dT \tag{1.25}$$

这里 ∂Q 是使系统增加温度 dT 所需的微小热量. 常数 C 称为系统的热容量. 要给 C 确定单位必须定义一标准体系. 从前, 人们用热化学卡作为热的单位, 这是使 1 克水从 14.5 升到 15.5 时所需的热. 相当于定义 C=1 卡/C.

1843 年至 1849 年间, 焦耳(Joule)精确测得 1 卡热相当于 4.184 焦耳的机械功. 利用搅动, 他输送一定量的机械功到一孤立容器的水中然后测量其升高的温度. 在今天, 人们可以通过电阻发热器来产生一定量的热. 焦耳也用此来研究过. 热容量的 SI 单位即 J/K.



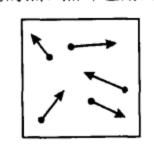


图 1.6 粒子动量 (a)平行运动, (b)统计分布

功与热之间的本质的差别用微观的图像是很容易解释的. 根据微观图像, 热是统计分布于所有粒子的能量. 例如, 让我们考虑一些具有平行的沿着一个方向运动的(有序的)动量的粒子. 这些粒子的动能, 可在任何时刻重新获得和通过力减速而转变成其它形式的能量. 然而, 若粒子的运动是具有统计的完全无规的形式, 很明显, 不可能用一简单的

方法把其动能取出来. 例如, 假如给一个力作用在如图 1.6(b) 所示的粒子上, 则有些粒子减速, 有些粒子加速, 是不可能从这样的系统取出动能来的.

因此,把功变成热要比从热变成有用功简单得多,前者在实际上经常发生,而后者需要一些热机.在这里,再次提醒,对一宏观体系,大量粒子是很重要的.例如,若体系只有如图 1.6 (b)所示的几个粒子,则在一定的环境下,产生恰当的力(与空间有关)使所有粒子都减速是可能的,这样粒子的动能就可以转换到场的产生机制上去.然而,对 10^{23} 个粒子这是不可想象的,何况对热力学极限 $N\to\infty$,更是不可能.

在这里,我们再次回到方程(1.25)定义的热容量上.显然,热量 δQ 是一个广延量,由于温度是强度量,因而热容量是一个广延量.可以定义一个强度量,比热 c,即

$$C = mc ag{1.26}$$

m 为物质的质量. 也可以定义摩尔比热, $C=nc_{mol}$, $n=N/N_A$. c_{mol} 称为摩尔比热. 在应用式 (1.25)时,必须注意热容量与在什么外界条件下传热给系统有关,究竟是保持压强不变还是体积不变的状况下测量. 用具有下标的 c_V 和 c_p 分别表示体积不变时和压强不变时的比热. 在后面我们将研究 c_V 和 c_p 之间的联系. 现在我们就暂止于不变大气压下 $c_K=4.184J^{-1}\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$ 的结果.

实际气体的状态方程

如上所述,一般讲,对一个体系固定几个状态变量已经足够了.其它的状态量都依赖这几个状态变量.我们已经碰到过一些例子:

$$pV = p_0 V_0, \quad T = 3$$
 (1.27)

或

$$V = \frac{T}{T_0} V_0, \quad p = 常数 \tag{1.28}$$

作为一个联系所有有关变量的状态方程的典型的例子, 有理想气体定律

$$pV = NkT \tag{1.29}$$

然而,这方程式只适用于稀薄气体(低压强).在固定温度、粒子数和体积下,测量了一理想气体的压强,就能利用(1.29)式确定玻尔兹曼常数.在通常情况下,取 $N=N_A$,即一摩尔粒子,可得

$$N_{A}k = R = 8.31451 \,\text{J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (1.30)

常数 $N_{Ak} = R$ 称为气体常数.

在热力学中,常把状态方程假定为一个变量的多项式.若(1.29)式对低压强($p \approx 0$)是正确的话,则对压强比较大时,下面的状态方程是更合适的.

$$pV = NkT + B(T)p + C(T)p^{2} + \cdots$$
 (1.31)

作为一级近似,将这维里展开(方程(1.31))从线性项后截断,则系数 B(T)可以从实验确定. B(T)被称为第一维里系数. 若实际气体的状态方程不用低压强展开而用低密度展开,则可以得到类似的方程如下:

$$pV = NkT + B'(T)\frac{N}{V} + C'(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \cdots$$
 (1.32)

这常常也称为维里展开. 图 1.8 表明了,当用粒子间相互作用位能 U_0 来标度时,很多气体用相同的维里系数描述. 粒子间的相互作用位能的特征量是粒子间的相互作用距离 r_0 与位能深度. 在原子之间(即惰性气体)的两种位能形式如图 16.2 所示. 粒子间的距离很大时位能趋向零,因此所有气体在低密度时(粒子间平均距离很大)表现为理想气体. 在中间距离($\approx r_0$)时,位能具有一吸引区域,距离再小,就出现很强的排斥力. 这排斥力是由于原子的电子云重叠而引起的,由于没有共同的轨道,原子间不能形成化学键. 因此,可以把原子近似地假定为一个具有一定体积的硬球,体积的大小由电子云的平均半径给出. 在这范围以外,原子间具有吸引力(范德瓦耳斯(van der Waals)相互作用). 因此,所谓的简单气体(由示意的相互作用是其很好的近似而得名,像氩、氦等)显示出相同的行为. 不同的只是原子具有不同的大小(以 r_0 来度量)以及不同的相互作用的强度(以 U_0 来度量). 由于第一维里系数具有体积的量纲,若用原子或分子适当的体积, $\sim r_0^2$ 为单位来画 B(T) 随温度变化的曲线,而温度(又密切与粒子的动能联

系着)的单位又用位能深度 U_0 来度量,则对各种不同气体我们将获得相似的曲线.图 1.8 表明这种考虑是正确的.运用统计力学(参考第 16 章)用伦纳德-琼斯(Lennard-Jones)势能经数字计算得到维里系数也证明了这一点.位能的参量 r_0 和 U_0 通过与数据的最佳拟合而得到.

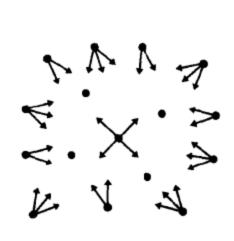


图 1.7 内压强的考虑

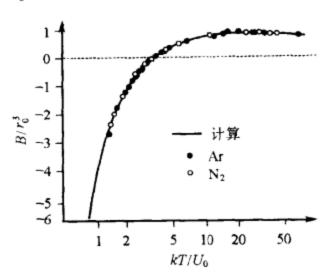


图 1.8 各种气体的维里系数

另一著名的实际气体状态方程为 1873 年提出的范德瓦耳斯方程,它是用如下的考虑而得:方程式(1.29)忽略了粒子的体积,使得当 $T \rightarrow 0$ 时, $V \rightarrow 0$. 我们可以将 V 以 V - Nb 代替来改进,这里 b 为一个粒子的本身的体积. 此外,在理想气体中忽略了粒子之间的相互作用力,这力主要是吸引力. 例如,让我们考虑一个球体,内含气体,其密度为 N/V. 在球体内,作用在粒子上的作用力平均为零.另一方面,在球体表面上粒子感到有方向向球内的有效作用力.这意味着实际气体的压强要比理想气体小.为了这一原因我们可以把方程(1.29)中的理想气体压强 p_{id} 用 $p_{real} + p_0$ 来代替,这里 p_0 是所谓的内部压强(参看图 1.7).

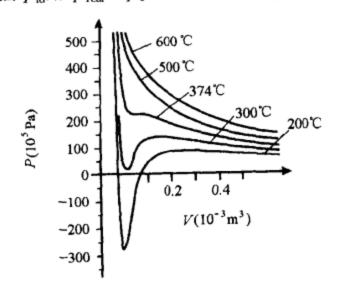


图 1.9 p-V 图上的范德瓦耳斯等温线

由 $p_{id} = p_{real} + p_0$, 显然实际气体的压强比理想气体压强小 p_0 . 内部压强 p_0 不是一个简单的常数,它依赖于粒子之间的平均距离和在表面上的粒子数的多少. 这两个依赖关系都近似与粒子密度 N/V 成正比,因而 $p_0 = a(N/V)^2$, 这里 a 是一个常数.

因而范德瓦耳斯方程为:

$$\left(p + \left(\frac{N}{V}\right)^2 a\right) (V - Nb) = NkT \qquad (1.33)$$

这里 a 和 b 是两个物质性的常数,它们常常对 1 摩尔气体而不是对一个粒子引用.注意状态方程在热力学中不要求任何证明,惟一的判断是:这些状态参量究竟在什么范围内,使状态方程能恰当地描述系统的行为.

图 1.9 是根据(1.33)式画的, T = 常数时, 压强关于体积 V 的函数曲线, 采用了水的最优

的常数 a 与 b. 显然,这里有一个错误. 对温度比较小以及一定的体积时,压强变成负值. 这意味着在这区域中内部压强太大. 而且,即使压强是正的,但随着体积的减小压强也变小. 即系统不能稳定,能自发地把自己压缩到小体积.

我们将看到,假如我们进一步注意到气-液的相变,状态方程(1.33)要比初看起来要好得多. 对高温与低密度区域,范德瓦耳斯方程趋向理想气体方程. a 与b 的典型值在表 1.1 给出. 可以看到,分子的体积 b,比起理想气体在温度 0°C 时的摩尔体积 22.4×10⁻³m³/mol 来是一个很小的校正.

物质	$a(Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-1})$	$b(10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
H ₂	0.01945	0.022
H ₂ O	0.56539	0.031
N_2	0.13882	0.039
O_2	0.13983	0.032
CO_2	0.37186	0.043

表 1.1 范德瓦耳斯方程的参量

范德瓦耳斯方程经常用的近似,是把内压强中的 N/V 用理想气体方程代替,即 $N/V \approx \rho/kT$,从而得

$$\left(p + \frac{p^2}{(kT)^2}a\right)(V - Nb) = NkT \tag{1.34}$$

或

$$pV = \frac{NkT}{1 + \frac{pa}{(kT)^2}} + pNb \tag{1.35}$$

对低压强和高温度,有 $pa/(kT)^2 \ll 1$,我们可以把分母展开,得结果

$$pV = NkT + N\left(b - \frac{a}{kT}\right)p + \cdots$$
 (1.36)

可以看到, 范德瓦耳斯方程也可以用维里展开, 第一维里系数 B(T) = N[b-a/(kT)]. 把它与图 1.8 测量的结果比较, 可以发现符合得很好. 在高温时, 从范德瓦耳斯方程确定的维里系数趋向于常数 Nb. 它决定了所有粒子的体积. 当 kT = a/b 时, B(T) = 0; 而对温度很小($kT \rightarrow 0$)时, B(T)变成负值. 范德瓦耳斯方程在低压时的维里展开中, 也产生更高级的维里系数($C(T) \neq 0$).

比热

下面,我们将更详细地研究比热.从上一节关于比热的定义知,比热与给系统提供热时的

外界条件有关. 若吸热时保持压强(一般保持大气压)不变,得到 c_p ,若保持体积不变,则为 c_v . c_p ,与 c_v 均可表为在实验上比较容易测量的T与p的函数.对稀薄气体($p \rightarrow 0$),比热与压强无关甚至与温度也无关(至少惰性气体是这样,参看图 1.10).

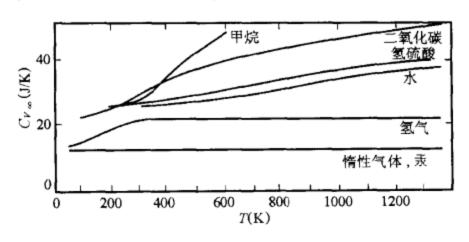


图 1.10 低压时的定容比热

若把比热解释为物质按统计分布吸收能量的能力.就很清楚这种能力会随着粒子的自由度的增加而增加.例如,单原子分子的惰性气体中的粒子,只能移动;双原子分子气体的粒子还

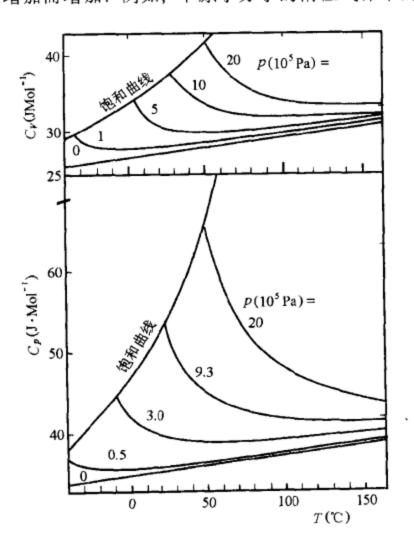


图 1.11 氨的 c, 与 cv

能转动;多原子分子气体自由度更多,还存在相对振动.若压强不是很低,则比热变得与压强有关.作为例子,在图 1.11 中给出了氨的 c_p 与 c_v 随温度变化的情况,饱和曲线相当于气 \rightarrow 液相变曲线.

首先, 从图 1.11 可以看出, 定压比热常常大于定容比热. 若在定压下给系统热 δQ , 则系统不但加热了, 而且还要膨胀, 要反抗外界压强(大气压)作功. 加入的这一点热不但要统计地分配给粒子的动能和位能, 而且还要完成反抗外压强所作的功. 因此, 一系统在等压时要比等容时吸纳更多的热 $(c_p > c_v)$. c_p 与 c_v 的普遍联系将在例 4.12 中推导.

而且,图 1.11 还告诉我们,在固定压强下,在趋近氨的相变曲线(饱和曲线)时,随着温度的减低, c_p 与 c_V 增加得很快. 比热作为温度的函数随着温度的减低急剧的增加,成为接近相变的标志. 更多的例子(参

阅第17章的图)将证实这一点.

比热 (c_p, j_{C_V}) 随着压强的增加而连续地增加. 粒子之间平均靠得越近(高压强,高密度),它们之间的作用力越强,增加的热有一部分贮藏在位能中(不仅仅在粒子的动能中),这样使得高密度(高压强)时具有较高的比热.

对液体与固体,大家常用 c_p ,因它比较容易测量.液体显示了对压强与温度完全不同的依赖特性(例外的是汞和水, c_p ≈常数). 对金属,比热遵从杜隆-帕特(Dulong-Petit)定律. 根据这个定律,所有金属在很宽的温度范围内具有固定的比热 c_p = 25.94J·K⁻¹·mol⁻¹. 比热在热力学中很重要,由于它很容易测量,并且用它可以算出很多其它量. 在很低温度下精确地测量比热,可得到很多物质的性质,这些性质只能借助于量子力学与量子统计才能理解. 因此,在后面我们将多次考虑到比热问题.

最后,我们研究一个固体的状态方程,该方程相当于气态中的理想气体方程,体积对压强与温度的依赖在一个相当的范围内为:

$$V(T, p) = V_0 \{1 + \alpha (T - T_0) - \kappa (p - p_0)\}$$
 (1.37)

即为线性近似. 这里 $V(T_0, p_0) = V_0$ 是一任意的初态. 常数 α 及 κ 为

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p = p_0} \tag{1.38}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T = T_0} \tag{1.39}$$

分别被称为等压膨胀系数与等温压缩系数.

很多物质的膨胀系数具有 $\alpha \approx 10^{-5}~{\rm K}^{-1}$ 的数量级,压缩系数的数量级为 $\kappa \approx 10^{-11}~{\rm Pa}^{-1}$.这说明在体积不变的情况下,即使变化很小的一点温度,会产生很高的压强.即很大的力.

状态的变化——可逆与不可逆过程

日常经验告诉我们,一孤立系统能自发的变化直到平衡.由于这个过程不能向相反方向进行,它们被称为不可逆过程.在日常生活中这种过程的例子比比皆是.如气体从较小的体积中向较大的体积膨胀,具有摩擦生热的所有过程等.一个摆若没有驱动力,过了一段时间后会停止摆动,其机械能因摩擦转化成热能.而它的逆过程,把周围冷却而让摆自动摆起来从来没有见到过.过程进行在非平衡状态之间是不可逆过程的特征.

另一方面,过程进行在平衡态之间的,称为可逆过程.一可逆过程是一理想的过程,严格讲,是不可能存在的。因为一个体系若处在平衡状态,则其状态变量与时间无关,就什么也不会发生.然而,状态的可逆变化可以这样来达到,即让状态变量作一无限小的变化,且这变化

比起其弛豫时间来足够慢,使得平衡状态只有很微小的扰动.这种变化也称为准可逆过程.可逆过程的重要性在于:对过程的每一步系统都处在平衡态,具有一定状态参量,所以状态量的总的变化可以通过对每一微小的可逆变化积分而得.这对不可逆过程是不可能的.在不可逆过程中,一般讲,不可能给状态量以确定值.

例 1.3 等温膨胀

我们考虑一气体保持温度不变而膨胀(等温膨胀,参看图 1.12). 保持温度不变可以利用一热源来实现. 例如, 可以用一很大的容器装有温度为 T 的水作为热源, 与系统接触而达到热平衡.

我们用去掉作用在活塞上使之保持平衡的外力 F_a 来简单地让气体从体积 V_1 变化到 V_2 . 在这过程中, 各点的压强、温度、密度都被扰动而出现差异与梯度.

这过程是自发地发生且不能逆转, 因此是不可逆过程.

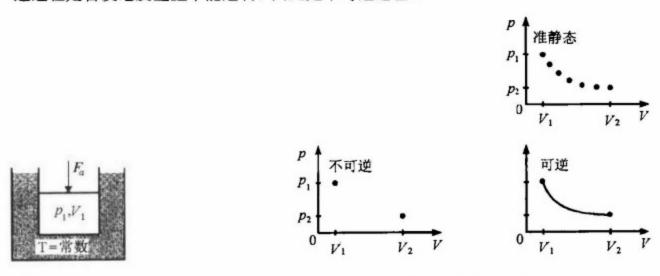


图 1.12 等温系统

图 1.13 完成过程的不同方法

在这一膨胀过程中,我们不能给宏观状态量以数值,只能在平衡达到以后状态量才有数值.由于用的是没有质量的活塞,在膨胀过程中系统作的功为零.

然而,我们也可以让等温膨胀的过程可逆地完成,或至少准可逆地完成.若让每一步减少无限小的作用力且等待新的平衡建立.等待时间的长短依赖于系统的弛豫时间.与等温的不可逆过程的主要差别是,在这样的过程中,每一步热力学变量都有一定的数值,状态方程对每一步都能用.若我们的系统是理想气体,则有 p=NkT/V.我们可以计算在膨胀过程中对系统作的总功为

$$\int_{1}^{2} dW = -\int_{V_{1}}^{V_{2}} p dV = -NkT \int_{V_{1}}^{V_{2}} \frac{dV}{V} = -NkT \ln \frac{V_{2}}{V_{1}}$$
 (1.40)

与不可逆过程不同,现在系统反抗外力 F_a 作功.注意,系统作的可逆功是系统能提供的最大功. 没有任何办法能使系统给出比可逆功更大的功.

当然,实际的膨胀在完全不可逆($\Delta A=0$)与完全可逆($\Delta A=-NkT\ln(V_1/V_2)$ 之间. 所举例子的可逆与不可逆过程如图 1.13 所示.

在不可逆的情况下,只有初始和末了的状态能确定;而可逆过程,PV 等温线上的状态都能到达. 虽然可逆与不可逆过程的初态及末态都一样,但所作的功却完全不同.显然,不可逆过程浪费了功. 对一可逆压缩过程, 外界作功

$$\int_{2}^{1} dW = -\int_{V_{2}}^{V_{1}} p dV = -NkT \ln \frac{V_{1}}{V_{2}} = NkT \ln \frac{V_{2}}{V_{1}} > 0$$

这里假定对每一步的压强只作无限小的增加. 若我们压缩活塞用很大的力,则将浪费更多的功, 且将引起扰动,最后以热的形式传给热源.(例 1.3 完)

正如我们在上面例子中所看到的,即使初末状态相同,给一等温过程所提供的功仍依赖于过程进行的方式.这是日常经验告诉我们的一个特殊例子,即在一过程中作功以及传热不光是与初末两状态有关,还和过程有关.总而言之,功和热不能描述一系统的宏观状态.它们不是状态量.从数学角度看,它们不是恰当微分(即全微分).在下一节我们将详细地研究这个问题.

假如一个状态量是一定状态变量(如 p, T)的函数,我们就称为状态函数.经验告诉我们,惟一地决定一状态的必须的状态变量的数目,依赖于系统吸收和发射能量的可能类型.对很多系统,有例如热 δQ ,机械功 δW_{mech} ,以及化学功 δQ_{chem} 等.对这些能量,每一个都属于一个状态变量(例如 T, V, N),确定了这三个量就能确定所有其它状态量.然而,若系统具有多种粒子,则需要属于每种粒子的分别粒子数.在我们学了热力学定律以及吉布斯相律后将详细地讨论这个问题.下一节我们将研究状态函数的一般性质,而且限制所讨论的函数只有两个状态变量,例如

$$z = f(x, y) \tag{1.41}$$

把状态方程解为一定量的函数常常是不可能的,因而人们必须用隐含的方程:

$$f(x, y, z) = 0 \tag{1.42}$$

只依赖于状态变量,而与如何达到这变量的过程无关,这是状态量也是状态函数的特性. 若从初态 x 及 y 作一微小的变化 dx 及 dy,像状态的可逆变化那样.则 z 的变化为:

$$dz = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \Big|_{y} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \Big|_{x} dy$$
 (1.43)

在热力学中表示固定一个变量而对另一变量作偏导时,通常表为 $|_x$ 或 $|_y$.作这种运算时要比较小心,因为 $|_x$ 和 $|_y$ 常常并不相互独立,而是由热力学定律联系着.

恰当微分与非恰当微分、线积分

我们从一状态函数开始

$$z = f(x, y) \tag{1.44}$$

作微分

$$dz = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \bigg|_{y} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \bigg|_{x} dy$$
 (1.45)

我们现在引进一更普遍,数学上更方便的符号. 方程(1.45)可以表示为函数 f 的梯度与矢量 $\begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} = dx$ 的点乘,写成如下形式

$$df(x) = \nabla f(x) \cdot dx \tag{1.46}$$

在热力学中非常重要的全微分的性质是,相应的原函数(状态函数)可以通过沿任意曲线的线积分而获得,准确到一附加常数.

$$f(\mathbf{x}) - f_0(\mathbf{x}_0) = \int_C \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$$
 (1.47)

曲线 $C \, \text{从} x_0$ 到 x. 若 x(t) 用一参数 $t(t \in [0,1])$ 来表示积分曲线的参数,则积分可明确表为:

$$f(\mathbf{x}) - f_0(\mathbf{x}_0) = \int_0^1 dt \, \nabla f(\mathbf{x}(t)) \cdot \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt}$$
 (1.48)

这里只对参量 t 积分. 现在的问题是: 什么时候微分是全微分? 或在什么条件下(1.47) 或 (1.48) 式的积分与积分路径无关? 我们在上面已经考虑过功 δA ,它不是一个全微分,当然,这 没有关系. 在经典力学中我们已经知道用(1.47) 与(1.48) 来计算功! 与热力学中的功不同,经 典力学中力是能通过 $\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r})$ 从一势能获得的. 从数学角度说,存在一个位势是积分(1.47) 与路程无关的充分和必要条件. 对一任意的微分 $\mathbf{F}(\mathbf{x})\cdot d\mathbf{x}$,它是全微分的条件是: $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \nabla f(\mathbf{x})$ 具有位势 $f(\mathbf{x})$. 确定一微分是否全微分,用是否存在位势来判断并不是一个实用的标准. 但是,我们从经典力学知道决定一个力是否存在势能有一简单的充分和必要的条件,即:

$$\nabla \times \mathbf{F} = \mathbf{0} \tag{1.49}$$

或

$$\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} = 0 \quad (1.50)$$

若 $F = \nabla f$, 则由(1.50)得到:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} = 0, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = 0, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 0 \quad (1.51)$$

总而言之,这只不过表示一个函数 f(x,y,z)具有全微分时,可以交换其微分次序而已.因此,给了一个微分 $\mathbf{F} \cdot \mathrm{d} \mathbf{x}$ (可以有任意数目的变量),我们只要用(1.50)式去判断它是否恰当微分.

例 1.4 一个简单的微分

考虑微分

$$\mathbf{F} \cdot \mathrm{d}\mathbf{x} = yx\mathrm{d}x + x^2\mathrm{d}y$$

它不是恰当微分,由于

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial (yx)}{\partial y} - \frac{\partial x^2}{\partial x} = x - 2x = -x \tag{1.52}$$

应该为零,而它不是.而

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{dx} = y \mathbf{dx} + x \mathbf{dy} \tag{1.53}$$

是全微分,因

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial y} - \frac{\partial x}{\partial x} = 0$$

在这种情况下,我们可以计算在(1.53)式中已经给出微分的函数,为此目的,我们沿如下路线积分:

$$C_1 = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 + t(x - x_0) \\ y_0 + t(y - u_0) \end{pmatrix}, t \in [0, 1]$$

根据(1.48)式, 我们有:

$$f(x,y) - f_0(x_0, y_0)$$

$$= \int_0^1 dt \{ (y_0 + t(y - y_0))(x - x_0) + (x_0 + t(x - x_0))(y - y_0) \}$$

$$= y_0(x - x_0) + \frac{1}{2}(y - y_0)(x - x_0) + x_0(y - y_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)(y - y_0)$$

$$= xy - x_0 y_0$$
(1.54)

由求导证明了

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y} = y \quad \text{fill} \quad \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x} = x$$

现在, 我们可以用另一条路线(参看图 1.14) C_2 来得到同样的结果. 让

$$C_{2} = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{cases} \begin{pmatrix} t \\ y_{0} \end{pmatrix} & t \in [x_{0}, x] \\ \begin{pmatrix} x \\ t \end{pmatrix} & t \in [y_{0}, y] \end{cases}$$

这里,我们必须把两部分曲线的积分相加(参数 t 在(0,1)之间并不需要归一化)

$$f(x,y) - f_0(x_0, y_0) = \int_{x_0}^x dt (y_0 \times 1 + t \times 0) + \int_{y_0}^y dt (t \times 0 + x \times 1)$$
$$= y_0(x - x_0) + x(y - y_0)$$
$$= xy - x_0 y_0$$

这里对第一部分 dx(t)/dt = 1, dy(t)/dt = 0; 而对第二部分 dx(t)/dt = 0, dy(t)/dt = 1.

可以看出,结果与(1.54)相同. 在很多情况下, C_2 路线更方便. 对一非恰当微分 $F(x)\cdot dx$ 可以用乘上一个适当的函数 g(x)使之成为一恰当微分. 然而,确定函数 g(x)要求解偏微分方程组. 让 $g(x)F(x)\cdot dx$ 为相应的恰当微分,则对 n 个变量有(参考方程(1.51)):

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(g(x)F_k(x)) = \frac{\partial}{\partial x_k}(g(x)F_i(x))$$

图 1.14 积分路线的表示 (1.55)

$$i, k = 1, 2, ..., n$$

对一给定的 F(x), 上述方程就是确定未知函数 g(x)的方程. g(x)称为积分因子. (例 1.4 完)

例 1.5 积分因子

设例 1.4 中提到的不恰当微分为:

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{d}\mathbf{x} = \mathbf{y}\mathbf{x}\mathbf{d}\mathbf{x} + \mathbf{x}^2\mathbf{d}\mathbf{y}$$

现在我们来用如下方法确定 g(x,y), 即

$$g\mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} = g(x, y)yxdx + g(x, y)x^2dy$$

为一恰当微分,则有

$$\frac{\partial}{\partial x}(g(x, y)x^2) = \frac{\partial}{\partial y}(g(x, y)xy) \tag{1.56}$$

这里方程组(1.55)简化为 g(x,y)的单个偏微分方程. 我们借助于假设 $g(x,y)=g_1(x)g_2(y)$ 来解此方程. 将它代入方程(1.56)得:

$$2xg_1(x)g_2(y) + x^2g_2(y) \frac{\mathrm{d}g_1(x)}{\mathrm{d}x} = xg_1(x)g_2(y) + xyg_1(x) \frac{\mathrm{d}g_2(y)}{\mathrm{d}y}$$

将上式除以 $xg_1(x)g_2(y)\neq 0$, 经过整理得

$$1 + \frac{x}{g_1(x)} \frac{dg_1(x)}{dx} = \frac{y}{g_2(y)} \frac{dg_2(y)}{dy}$$
 (1.57)

这里将变量完全分离. 对任何 x 及 y 式(1.57)均应成立,因而只有等式两边均为常数才能满足.即

$$1 + \frac{x}{g_1(x)} \frac{dg_1(x)}{dx} = C = \frac{y}{g_2(y)} \frac{dg_2(y)}{dy}$$

对每一方程可以分别求解. 从

$$\frac{\mathrm{d}\ln g_1(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{C-1}{x} \quad \cancel{B} \quad \frac{\mathrm{d}\ln g_2(y)}{\mathrm{d}y} = \frac{C}{y}$$

得

$$lng_1(x) = (C-1)lnx + K_1$$
 $fing_2(y) = Clny + K_2$

或

$$g(x, y) = g_1(x)g_2(y) = x^{C-1}y^CK, K = e^{K_1+K_2}$$

这里 C, K_1 和 K_2 均为任意常数. 由于我们只要求确定一个特殊函数 g(x,y), 可以选择 C=0, $K_1=-K_2$, 即 $g(x,y)=x^{-1}$. 因此,微分成为

$$g\mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} = \frac{1}{x}(xydx + x^2dy) = ydx + xdy$$

这就是(1.53)式所表示的微分,我们已经知道它是一个恰当微分.(例1.5完)

练习 1.6 恰当与非恰当微分

考虑微分

$$\mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} = (x^2 - y)dx + xdy \tag{1.58}$$

它是恰当微分吗? 计算 $\int_{C_i} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$, 这里 C_i 为如图 1.15 所示的从(1,1)到(2,2)的路线. 若它不是一个恰当微分,则求出其积分因子,并确定其原函数.

解: 若(1.58)是一个恰当微分,则

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial (x^2 - y)}{\partial y} - \frac{\partial x}{\partial x} = -2$$

必须为零,但结果不是这样.故该微分不是一恰当微分.现在我们采用适当的

参量来计算此线积分
$$\int_{C_i} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$$
:

$$\int_C \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \int_0^1 dt \left\{ (x^2(t) - y(t)) \frac{dx(t)}{dt} + x(t)) \frac{dy(t)}{dt} \right\}$$

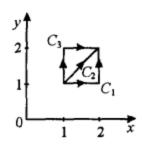


图 1.15 积分路线图

我们用

$$C_{1} = \begin{cases} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2t+1 \\ 1 \end{pmatrix}, & t \in \left[0, \frac{1}{2}\right] \\ \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 2t \end{pmatrix}, & t \in \left[\frac{1}{2}, 1\right] \end{cases}$$
 (1.59)

相应的积分为

$$\int_{C_1} \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = 2 \int_0^{1/2} dt ((2t+1)^2 - 1) + \int_{1/2}^1 dt 2 \times 2$$
$$= \left(\frac{1}{3} + 1\right) + 2$$
$$= \frac{10}{3}$$

用 C₂ 积分路线,

$$C_2 = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t+1 \\ t+1 \end{pmatrix}, \ t \in [0,1]$$
 (1.60)

其积分为

$$\int_{C_2} \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \int_0^1 dt \left\{ ((t+1)^2 - t - 1) \times 1 + (t+1) \times 1 \right\}$$

$$= \int_0^1 dt (t+1)^2$$

$$= \frac{7}{3}$$

最后,用积分路线 C3,有

$$C_{3} = \begin{cases} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2t+1 \end{pmatrix}, & t \in \left[0, \frac{1}{2}\right] \\ \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2t \\ 2 \end{pmatrix}, & t \in \left[\frac{1}{2}, 1\right] \end{cases}$$

$$(1.61)$$

沿此路线的积分为

$$\int_{C_3} \mathbf{F}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \int_0^{1/2} dt \, 2 \times 1 + \int_{1/2}^1 dt \, (2t)^2 - 2) \times 2$$

$$= -1 + 8 \int_{1/2}^{1} t^2 dt$$
$$= \frac{4}{3}$$

正如所期望的,由于是非恰当微分,三种路线的积分结果是不同的.现在我们来确定积分因子.以g(x,y)表示积分因子,则必须有:

$$\frac{\partial}{\partial y}((x^2 - y)g(x, y)) - \frac{\partial}{\partial x}(xg(x, y)) = 0$$

我们试假定 $g(x,y) = g_1(x)g_2(y)$, 则得

$$(x^2 - y)g_1(x)\frac{dg_2(y)}{dy} - xg_2(y)\frac{dg_1(x)}{dx} = 2g_1(x)g_2(y)$$

除以 $g_1(x)g_2(y)\neq 0$, (假定 g(x,y)不为零, 否则为无效的积分因子),得

$$(x^2 - y) \frac{d}{dy} \ln g_2(y) - x \frac{d}{dx} \ln g_1(x) = 2$$

由于对任何 x 与 y 等式两边都要相等,因而除了 $\ln(g_2(y))$ 的导数为零,没有另外选择 g_1 与 g_2 的可能,读者可以用各种可能的情况来验证这结果。第二项与 x 有关,而右边为一常数,因而有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ln g_1(x) = -\frac{2}{x} \Rightarrow g_1(x) = \frac{1}{x^2}$$

这里令 $g_2(y)=1$, 这样可以选择 $\ln(g_2(y))=0$. 于是就得 $g(x,y)=x^{-2}$. 的确,由于

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(1 - \frac{y}{x^2} \right) = -\frac{1}{x^2} \quad \text{#B} \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{x} \right) = -\frac{1}{x^2}$$

$$g\mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} = \left(1 - \frac{y}{x^2} \right) dx + \frac{1}{x} dy \tag{1.62}$$

为一恰当微分.

现在我们可以证明对所有积分路线,积分 $\int_C g \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$ 均得同样结果. 应用(1.59)—(1.61)的参量方程,可得

$$\int_{C_1} g\mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} = \int_0^{1/2} \left(1 - \frac{1}{(2t+1)^2} \right) 2dt + \int_{1/2}^1 \frac{1}{2} \times 2dt$$

$$= \frac{3}{2} - \int_0^{1/2} \frac{2dt}{(2t+1)^2}$$

$$= \frac{3}{2} - \frac{1}{2} = 1$$

以及

$$\int_{C_2} g \boldsymbol{F} \cdot d\boldsymbol{x} = \int_0^1 \left\{ \left(1 - \frac{1}{t+1} \right) + \frac{1}{t+1} \right) dt = 1$$

和

$$\int_{C_1} g \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} = \int_0^{1/2} 1 \times 2 dt + \int_{1/2}^1 \left(1 - \frac{2}{(2t)^2} \right) 2 dt$$

$$= 2 - \int_{1/2}^{1} \frac{dt}{t^2}$$
$$= 2 + 1 - 2 = 1$$

即对路线 C_1 , C_2 和 C_3 (或其它路线)得到同样的结果. 这儿存在着一个原函数,现在我们来确定它. 从任一初始点 (x_0,y_0) 积分到最后点(x,y),沿着如下最简单的路线

$$C = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} t \\ \frac{y - y_0}{x - x_0} (t - x_0) + y_0 \end{bmatrix} \quad t \in [x_0, x]$$

我们可得原函数 $f(x, y) - f(x_0, y_0) = \int_{C} g \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$,

$$f(x,y) - f_0(x_0, y_0) = \int_{x_0}^x dt \left\{ 1 - \frac{1}{t^2} \left(\frac{y - y_0}{x - x_0} (t - x_0) + y_0 \right) + \frac{1}{t} \frac{y - y_0}{x - x_0} \right\}$$

$$= \int_{x_0}^x dt \left\{ 1 + \frac{1}{t^2} \left(\frac{y - y_0}{x - x_0} x_0 - y_0 \right) \right\}$$

$$= x - x_0 - \left(\frac{y - y_0}{x - x_0} x_0 - y_0 \right) \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} \right)$$

$$= x - x_0 + \left(\frac{(y - y_0) x_0 - y_0 (x - x_0)}{x - x_0} \frac{x - x_0}{x x_0} \right)$$

$$= x - x_0 + \frac{y - y_0}{x} - \frac{y_0}{x_0} + \frac{y_0}{x}$$

$$= x - x_0 + \left(\frac{y}{x} - \frac{y_0}{x_0} \right)$$

通过求导立即可证明这就是(1.62)的原函数.(练习1.6完)



第2章 **热力学定律**

第一定律

在上一章我们已经了解热只是能量的一种特殊形式. 这是迈尔(J.R. Mayer)1842 年发现的. 克劳修斯(R. Clausius)于 1857 年提出,把热理解为统计分布在体系的粒子上的能量. 他引进了速度平方平均值,并从气体分子运动论得到理想气体定律.

在物理学中,能量守恒是十分重要的定律.经验证明在宏观以及微观范围内这一定律都是正确的.因此,除了功外,还要考虑系统与周围的热交换.我们可以对每一宏观系统定义一个内能 U.对一孤立体系,它不能与周围交换热或功,这内能就与力学及电动力学所了解的总能量 E 相同.然而,若系统可以与周围交换热或功,则成立一个与力学或电动力学中相应的推广的能量定律:对一任意状态变化过程(可逆或不可逆),内能的变化是与周围交换的功与热的和.写成:

第一定律: $dU = \delta W + \delta Q \tag{2.1}$

这里特别重要的是,在状态作一微小变化时,与周围交换的功和热与变化过程有关,即它们不是全微分,因而用 δ 表示,以便与全微分区分.

在另一方面,总能量的变化与过程无关,只决定于系统的初态与末态. 因而内能是全微分. 再一次我们要明确指出,只有可逆过程的功具有形式 $\delta W_{\rm rev} = -p \, dV$,而不可逆过程可能为 $\delta W_{\rm irr} = 0$. 对热也这样,只有可逆过程才有 $\delta Q_{\rm rev} = C_V \, dT$,但(2.1)式对任何情况都正确.

热力学第一定律存在着很多形式,但它们的意义是相同的.即都是系统交换功与热时使系统的能量变化的能量守恒定律.这种认识主要起源于迈尔(1814—1878)与焦耳(1818—1889),他们用他们著名的实验证明了热是一种特殊的能量.

这里, 我们选择了一些第一定律的表达形式, 它们都是等价的.

a. 内能 U 是系统的一个状态函数. 这意味着对一确定的宏观状态, 系统具有相同的总能

量.

- b. 不存在第一种永动机. 第一种永动机是这样一种机器,它可以永久产生能量而不改变其周围. 并不是一个机器不断在运动就是永动机,例如不断在运动的行星系统并不是永动机,永动机要没有能源而不断作功.
- c. 状态作任意无限小的变化时, 内能的变化是一个全微分.

从上一节已经可以得到 a 与 c 的等价性. 若 dU 是一个全微分,则必然存在一个状态函数. b 与 c 也是等价的,若 b 不对,则存在着一种工作物质,它经过一热力学过程不断产生能量,即使经过一段时间系统回到初始状态. 这与对一全微分积分时与路程无关是矛盾的.我们再一次强调,这能量定律的成立与过程无关,不管状态变化的过程是可逆还是不可逆.

例 2.1 内能和全微分

作为一个例子,我们来计算理想气体的内能.在"理想气体运动论"一节,我们已经推导了下面方程:

$$pV = NkT = \frac{2}{3}N(\epsilon_{kin})$$

这里 $\langle \epsilon_{kin} \rangle$ 是每个粒子的平均动能. 在理想气体中, 粒子只有动能没有位能, 因而 $\langle \epsilon_{kin} \rangle$ 就是粒子的总平均能量. 然而, 统计物理指出, 内能就是系统的总的平均能量, 即: $U = \langle E_{kin} \rangle = N \langle \epsilon_{kin} \rangle$, 因而有

$$U = \frac{3}{2}NkT \tag{2.2}$$

我们可以进一步确定理想气体的比热. 让我们考虑一固定容积的容器, 放在一温度为 T 的热源中. 若温度变化 dT, 则有

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

另一方面,由于容积不变,系统与周围交换的功为零.即

$$\delta W = - p dV = 0$$
, $V = 常数$

(注意:容积为常数时状态的变化称为等容过程). 因此有:

$$dU = C_V(T)dT (2.3)$$

这里我们用了等容热容量 C_v . 注意在现在这过程中, δQ 可以被积分. 对稀薄气体, 比热是常数(参考比热一节中的插图), 因此(2.3)式可以积分得:

$$U(T) - U_0(T_0) = C_V(T - T_0)$$

若我们考虑到总的热容量与粒子数成正比,令 $C_V = Nc_V$,则可以写成

$$U(T) - U_0(T_0) = N_{c_V}(T - T_0)$$
 (2.4)

这里 c_V 是理想气体中一个粒子的比热. 与(2.2)式比较,可分别得:

$$c_V = \frac{3}{2}k \not \equiv C_V = \frac{3}{2}Nk$$

我们知道比热有很大的实际应用. 利用(2.3)式,可以由测量到的比热数据得到理想气体的内能. 更普遍讲,由于(2.3)式在 V=常数时总是正确的,因而可以用下式确定等容热容量,

$$C_{\mathbf{v}} = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{\mathbf{v}}$$

顺便说,方程(2.4)比初看起来更一般一些:因很多物质的比热在一定的温度范围内可以假定是常数.因此方程(2.4)在温度变化范围不是很大时,对金属及实际气体都适用.(例 2.1 完)

例 2.2 绝热方程

我们现在要问当一理想气体与周围没有热量交换时,其温度与体积存在着什么联系.一过程若与外界没有热的交换称为绝热过程.根据第一定律,对一可逆绝热过程,当 $\delta Q=0$ 和 $\delta W_{rev}=-p\mathrm{d}V$ 时,有

$$dU = \delta W_{rev} = - p dV$$

若这系统被压缩体积 dV,即向系统作功,则系统中贮藏的能量增加 dU = -p dV > 0 (dV < 0). 根据假定,从功中获得的能量全以热能的形式贮藏起来,因而系统的温度增加 dT,得

$$C_V dT = - p dV$$

由理想气体状态方程, 得

$$C_V dT = -\frac{NkT}{V} dV \tag{2.5}$$

这是绝热过程联系 V 与 T 的微分方程. 若 C_V = 常数, 方程(2.5)可以用分离变量法从初态(T_0 , V_0) 积分到末态(T, V),

$$\int_{T_0}^T \frac{C_V}{Nk} \, \frac{\mathrm{d}T}{T} = -\int_{V_0}^V \frac{\mathrm{d}V}{V} \Rightarrow \frac{C_V}{Nk} \ln \frac{T}{T_0} = -\ln \frac{V}{V_0}$$

以 $C_V = 3N_k/2$ 代入, 经过整理, 我们得到

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = \frac{V_0}{V} \tag{2.6}$$

应用理想气体定律,我们可以分别获得 p 与 V, 及 p 与 T 之间的相应的可逆绝热方程如下:

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} = \frac{p}{p_0} \not \text{fl} \frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}$$
 (2.7)

(2.6)与(2.7)为理想气体的绝热方程. 注意与理想气体状态方程的严格不同. 这里我们考虑的是一特殊过程(绝热过程), 正如温度为常数时(等温)的过程, 压强为常数时(等压)的过程, 或容积不变时(等容)的过程一样, 可以消去状态方程中的一个变量. 将来我们可以看到, 对可逆绝热过程, 系统的总熵保持不变(等熵). 由于 $pV^{5/3}$ = 常数, 在 pV 图上, 它比遵从玻意耳- 玛略特定律的等温线要陡. $(M_2.2\,\%)$

如上所述, 第一定律与究竟过程是可逆还是不可逆没有关系:

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta W_{irr} + \delta Q_{irr}$$
 (2.8)

从理想气体的等温膨胀的例子中我们已经知道,完成的功对可逆过程要大于不可逆过程.同样,对一不可逆过程的压缩所需要的功也常常大于可逆过程.一般讲,考虑了符号,可有

$$\delta W_{\rm irr} > \delta W_{\rm rev} = - p \, \mathrm{d} V \tag{2.9}$$

同样的讨论可以用于热的交换,一可逆过程的吸热总是大于不可逆过程,

$$\delta Q_{\rm irr} < \delta Q_{\rm rev} \tag{2.10}$$

这个结果从(2.8)式就能得到,因 $\delta W_{irr} > \delta W_{rev}$. 例 1.3 证实了这关系. 换句话说,对一可逆过程,外界对系统作最小的功或系统向外界提供最大的功. 而对不可逆过程,功的一部分转化为热发散到系统外去(计算时用负号). 同时系统的熵增加. 熵的增加是不可逆转的,这是"不可逆"概念的来源.从实用观点看,热力学循环过程具有特殊意义,它们是所有热机的基础. 关于热机,后面将详细讨论. 然而,可以借助于第一定律,在这里给出一些基本的论述. 例如,对一循环过程,工作物经过一系列状态变化后回到初始状态,由于 dU 是一个全微分,积分与路程无关,因而满足下列方程

$$\oint dU = 0$$
(2.11)

假如这过程给出有用功,则必须吸一定量的热(从周围吸热)来转化成功. 我们将详细地讨论理想气体的循环过程.

卡诺过程和熵

1824 年,卡诺(S. Carnot)以理想气体为工作物作循环过程. 它的重要性不但说明了实际循环的理想极限,而且它使我们清楚了一些原理性的概念. 卡诺循环由四个可逆过程组成,用 pV 图表示出如图 2.1 所示. $p \spadesuit$

第一步, 在温度 T_h 下作等温膨胀从 V_1 到 V_2 . 由于等温, 有

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \tag{2.12}$$

从例 2.1 知, 经过这过程, 理想气体(即我们的工作物)的内能不变. 故有

$$\Delta U_1 = \Delta W_1 + \Delta Q_1 = 0 \tag{2.13}$$

利用(1.40)可以计算 ΔQ₁ 得:

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_1 = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$
 (2.14)

这是第一过程从热源吸的热. 由于 $V_2 > V_1$, 故 $\Delta Q_1 > 0$. 这部分热是膨胀时热源给气体的.

第二步,工作物作一绝热膨胀从 V_2 到 V_3 . 温度从 T_h 变化到 T_c . 下标 h 与 c 表示热与冷,即 $T_h > T_c$. 有

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_h}{T_c}\right)^{3/2} \tag{2.15}$$

图 2.1 卡诺循环

由于 $\Delta Q_2 = 0$, 膨胀所作的功从内能获得为:

$$\Delta W_2 = \Delta U_2 = C_V (T_c - T_h) \tag{2.16}$$

符号对应于从 $T_h \rightarrow T_c$. 对理想气体, $C_V = 3Nk/2$, 即 C_V 是与温度、体积无关的常数. 即使过程中体积也变化了, 内能的变化也由(2.16)式给出.

第三步, 保持较低温度 T_c , 把系统从 V_3 到 V_4 作一等温压缩. 与第一过程类似, 有:

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{p_3}{p_4} \tag{2.17}$$

由于 $\Delta U_3 = 0$, T = 常数, 这过程的功与热的交换如下:

$$\Delta U_3 = \Delta W_3 + \Delta Q_3 = 0 \tag{2.18}$$

$$\Delta Q_3 = -\Delta W_3 = NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \tag{2.19}$$

这是这过程中热源所吸的热,由于 $V_4 < V_3$,得 $\Delta Q_3 < 0$,即气体放出热.

第四步,将系统用一绝热压缩从 V_4 到 V_4 回到初始状态. 温度由 T_c 升到 T_h . 有

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_c}{T_h}\right)^{4/2} \tag{2.20}$$

由于 $\Delta Q_4 = 0$,有:

$$\Delta W_4 = \Delta U_4 = C_V (T_h - T_c). \tag{2.21}$$

让我们首先核对一下全过程能量的变化. 有:

$$\Delta U_{\text{total}} = \underbrace{\Delta Q_1 + \Delta W_1}_{1} + \underbrace{\Delta W_2}_{2} + \underbrace{\Delta Q_3 + \Delta W_3}_{3} + \underbrace{\Delta W_4}_{4}$$
 (2.22)

把(2.14),(2.16),(2.19),(2.21)代入上式,马上可以获得 $\Delta U_{\text{total}} = 0$,这正是一个循环过程所必须的.我们有 $\Delta Q_1 + \Delta W_1 = 0$ 以及 $\Delta Q_3 + \Delta W_3 = 0$,从而 $\Delta W_2 = -\Delta W_4$.加上我们有下面与热源交换的热:

$$\Delta Q_1 = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \Delta Q_2 = NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad (2.23)$$

另一方面,根据方程(2.15)和(2.20),有:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \vec{\mathbf{g}} \quad \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{-1} \tag{2.24}$$

然后,根据方程(2.23)我们已经有了的 ΔQ_1 与 ΔQ_3 ,得:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_h} + \frac{\Delta Q_3}{T_c} = 0 \tag{2.25}$$

这方程非常重要,根据经验,该关系式不但对上述特殊的卡诺循环正确,而且对所有的可逆循环都正确.量 $\Delta Q/T$ 是著名的折合热(译者:通常称热温比). 若我们把卡诺过程分成许多无限小的部分,我们可以把(2.25)写成:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$
(2.26)

若我们能证明,这方程不但对卡诺循环而是对任意的闭合回路都适用,则我们已经证明在"恰当微分与非恰当微分、线积分"一节中所证明的那样, $\delta Q_{rev}/T$ 是与路程无关的全微分.换句话说,1/T是微分 δQ 的积分因子.

可以用下面的考虑来推导(2.26)式与 $\delta Q/T$ 是完整微分的等价性. 若将其从状态 1 积分到状态 2, 再积分回去(如图 2.2 所示). 有:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{C_B} \frac{\delta Q}{T} = 0$$
(2.27)

若将 C_B 的积分换个方向(即变更符号), 就证明了积分 $\int_{1\rightarrow 2} \delta Q/T$ 与路程无关.

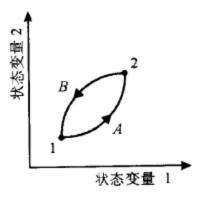


图 2.2 卡诺循环

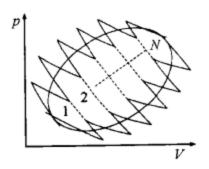


图 2.3 把任意循环分割成小卡诺循环

为证明方程(2.26)对任何循环(不仅仅是卡诺循环)都与路程无关,我们将一任意循环(图 2.2)分割成一系列无穷小的类卡诺部分(并让 $N \rightarrow \infty$),像图 2.3 所示.所有虚线都在相邻两卡诺循环进行时经过两次,且方向相反.因而它们没有贡献.当 N 足够大时,这些卡诺循环的效果可以按所需要的准确程度趋近原来的循环.

当然,每个卡诺循环都满足(2.26)式,因此这些过程的相加当然也满足.这就是对任意循环得到的结果.

从实验是可以验证, $\delta Q_{rev}/T$ 不仅仅对理想气体是全微分,对任何其它系统的热力学可逆过程也都适用.换句话说,存在着一个状态函数,它的全微分是 $\delta Q/T$.这状态函数就是熵 S,它的定义是

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$
 (2.28)

当然, 方程(2.28)也可以作为测量熵的依据. 可以通过测量在温度 T 时与系统可逆交换的热来计算. 然而, 用这方法, 只能确定熵的差, 不能定出绝对熵.

在 TS 坐标平面上,卡诺循环是一矩形.步骤 1 与 3, T = 常数;步骤 2 与 4, S = 常数.从相应的公式可以看出,步骤 3 与 4 的压缩功比步骤 1 与 2 的膨胀功要小,因而卡诺循环的有效功 ΔW 为:

$$\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 + \Delta W_3 + \Delta W_4$$

$$= -NkT_{\rm h} \ln \frac{V_2}{V_1} - NkT_{\rm c} \ln \frac{V_4}{V_3}$$
 (2.29)

应用方程(2.24)

$$\Delta W = -Nk(T_{h} - T_{c}) \ln \frac{V_{2}}{V_{1}} = -(\Delta Q_{1} + \Delta Q_{3})$$
 (2.30)

由于 $T_h > T_c$ 及 $V_2 > V_1$,这是一个负值.因此,功 ΔW 是气体所提供的.显然,卡诺机器是一个把热转换成功的机器.提供的功随温度差 $T_h - T_c$ 与压缩比 V_2/V_1 的增大而增加.现在我们来计算机器的效率.效率定义为转变成功的热与所吸的热之比.即

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 + \frac{\Delta Q_3}{\Delta Q_1} \tag{2.31}$$

用(2.25)代入,得

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$
 (2.32)

因此,效率随着温度差 $T_h - T_c$ 的增大而增加. 无论如何,由于不能避免损失一定量的热 ΔQ_3 ,这些热放给较冷的热源(温度 T_c),因而(2.32)指出的效率总是小于 1. 因此,即使这样理想的机器,也不可能把热 ΔQ_h 全部转变为功. 除非较冷的热源的温度 $T_c = 0$ (或较热的热源的温度 $T_h \rightarrow \infty$). 我们看到,这里存在着一个定律,没有热机的效率能超过方程(2.32)式. 不可能制造出这样热机导致热力学第二定律的形成.

熵和热力学第二定律

状态函数熵在 1850 年由克劳修斯引进. 它由(2.28)式通过在温度 T 时可逆过程所吸的热来定义. 由于不可逆过程所吸的热 δQ_{irr} 常常小于可逆过程 δQ_{rev} . 得(注意符号)

$$\delta Q_{\rm irr} < \delta Q_{\rm rev} = T \, \mathrm{d} S \tag{2.33}$$

尤其对一孤立系统,具有 $\delta Q_{rev} = 0$. 因此,对一孤立系统,作一可逆过程,熵是常数.而且由于 dS = 0,熵具有一极值.每个实验都验证该权值是个极大值.在孤立系统中的任何不可逆过程,都联系着熵的增加.当达到平衡时,熵达到极大值.这即是第二定律一种形式,可以被简缩为如下公式:

$$dS = 0, \quad S = S_{\text{max}}$$
 (2.34)

经过一不可逆过程, 具有

$$dS > 0 \tag{2.35}$$

经过一不可逆过程,系统达到新的平衡态.在这过程中,系统的熵不断增加,平衡时达到极大.

注意若系统与周围可以交换热量,则系统的熵也可以减少.然而,对一孤立系统, $\delta Q = 0$,则在这种情况下,方程(2.34)式是正确的.显然,熵是一广延量,因内能与热都是广延量.因此,当在温度 T 时进行热交换,与压缩功反抗压强 p 作功相当,熵是一个与容积类似的量.要说明这一点,我们再一次把可逆变化的第一定律写成明确的形式.

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta A_{rev} = T dS - p dV + \mu dN + \phi dq + \cdots$$
 (2.36)

这里,我们已经考虑了所有系统与外界可能交换的能量的形式. 我们看到,熵处于一系列广延量中(S, V, N, q…),这些广延量描写了在强度量、局域定义的场量(T, p, μ , ϕ …)的影响下内能的变化. 在方程(2.36)中,内能是所谓的自然变量 S, V, N, q…的函数. 在这里我们也能数出必要的能惟一地描述一定状态的状态变量的数目. 若没有附加的条件,如不同的相的存在,则变量数目刚好是方程(2.36)的项数. 若已经给出函数 U(S, V, N, q…),我们就能定出 T, p, μ , ϕ …如下:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V, N, q, \dots}, \quad -p = \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{S, N, q, \dots}, \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N}\Big|_{S, V, q, \dots}, \dots$$
 (2.37)

函数 $U(S,V,N,q\cdots)$ 给了我们系统的全部知识. 因此, $U=U(S,V,N,q\cdots)$ 又称为基本关系式(译者:通常称为特性函数). 方程(2.37)是相应的状态方程. 系统的强度量只是基本关系式对相应的广延量的偏导数而已. 另一方面, 若我们知道了足够的状态方程, 则可以准确到一个积分常数而确定 $U(S,V,N,q\cdots)$. 我们也可以把熵作为其它广延量的函数: $S=S(U,V,N,q\cdots)$, 这基本关系式表明, 熵是热力学中一个新的概念, 平衡态被定义为熵极大的状态. dS = 0.

例 2.3 理想气体的熵

我们将确定作为 T 与 V 的函数的粒子数一定的理想气体的熵. 对状态的一可逆变化,第一定律有

$$dU = TdS - pdV (2.38)$$

因 dN=0. 状态方程为:

$$U = \frac{3}{2}NkT \quad pV = NkT$$

对理想气体,解(2.38)式,dS为:

$$dS = \frac{3}{2} Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}$$

初态 T_0 , V_0 具有熵 S_0 , 积分上式得:

$$S(T,V) - S_0(T_0,V_0) = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0} = Nk \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\}$$
 (2.39)

将 V∝T/P 代入, 得:

$$S(T, p) - S_0(T_0, p_0) = Nk \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\}$$

因此, 理想气体的熵随着温度与体积的增加而增加. 注意, 虽然在(2.39)中出现 N, 但这个方程没有

包含以粒子数作为变量的全部内容.

为了这个目的,我们必须在(2.38)式上加一项 μdN ,且必须知道函数 $\mu(N,V,T)$.因此,我们可以得到结论如下:由于熵是一个广延量,它必须与 N 成正比,即

$$S(N, T, p) = Nk \left(s_0(T_0, p_0) + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right)$$
 (2.40)

这里 $s_0(T_0, p_0)$ 是一个任意的无量纲的参考状态 (T_0, p_0) 的函数. 在统计物理中,我们将直接计算 $s_0(T_0, p_0)$ 的值.(例 2.3 完)

到现在为止,我们纯粹从热力学观点来考虑熵,而且假定了一些从经验中来并没有被证明的事实.然而,若我们考虑其微观解释,熵的意义就立刻变得很明白了.

插入: 熵及第二定律的微观解释

对热力学纯粹唯象的关系式作出深入的统计物理的解释,是非常重要的.如我们将看到的,正是热力学第二定律,建立了统计与唯象观点的非常紧密的联系.第二定律说明了一个重要的事实,一孤立系统经过一定的弛豫时间后,将达到状态量不再变化的平衡状态.而且,该过程不能自动逆转.关于这样事实的一个很好的例子是,提供给气体一个大的容器,经过一定的时间后,气体自动地均匀充满这容积.而从来没人看到过气体能自动地缩回到容器的一角,虽然这并不违背能量守恒定律.

熵是惟一能表征这种倾向的状态量.自动地发生并导致平衡的过程与熵的增加联系着.在平衡态,熵达到最大值而不再变化.1872年,玻尔兹曼在他著名的 H-定理里首先证明,这种倾向性也可以在统计的描述与经典力学中找到.在数理统计中,人们可以对一任意的无规事件给以可预测性的量度.这个函数通常用 H 表示,并称为不确定函数(参看第六章).玻尔兹曼能够证明这不确定性与一任意的非平衡的速度分布联系在一起,作为一个时间的函数只能增大或至少保持不变.麦克斯韦-玻尔兹曼速度分布(平衡分布)是这个不确定函数达到极大的表征.这意味着在一定温度下,麦克斯韦-玻尔兹曼速度分布对气体粒子的动量的预测是与最大的不确定性联系在一起的.同样,粒子在坐标空间的均匀分布与预测坐标的最大不确定性联系在一起.其它分布(例如,所有粒子挤在容器的一角)允许更好的预测性.在第六章中,不确定性函数与熵的紧密联系将被更广泛地讨论(两者相互成简单的正比关系).

H-定律的重要结果是,一个任意的(非平衡态)分布经过足够的时间,变化到如例 1.2 所给的麦克斯韦-玻尔兹曼速度分布,而且成为惟一的可能的平衡分布(参考《量子理论:特殊问题(Quantum Theory: Special Problems)》,练习6.5).与玻尔兹曼同时代的很多有名望的物理学家认为:这与时间反演不变性有矛盾,而时间反演不变性是经典力学中的著名的原理.这一原理

保证了若把所有粒子的动量反向,则过程必然反向.换句话说,若气体向较大的容器中扩散理解为一纯粹的力学过程的话,则其逆过程,即气体回到容器的较小的体积中的过程也是可能的,若把最后状态的粒子的动量转一个方向的话.这表面上的矛盾,后来被统计物理研究解决了.

在经典力学中,N个粒子的一定时刻的运动状态,被 3N 个坐标与 3N 个动量 (q_v, p_v) 所惟一地确定.这一组 (q_v, p_v) 也被称为系统的 & 观态,当然它们随时间变化.每一微观态 (q_v, p_v) 在 6N 维的和空间相当于一个点.因此,一组 (q_v, p_v) 即微观态,与相空间的一个点等同.现在让我们考虑气体在初始状态 $(q_v(t_0), p_v(t_0))$ 从一较小的容积扩散到一较大的容积内.假如有人真能把所有的粒子动量方向从最后状态 $(q_v(t_f), p_v(t_f))$ 反个向,成为 $(q_v(t_f), p_v(t_f))$,则过程将向相反方向进行.然而,从统计的观点来看,这是具有小得难以置信的概率的事件.因为在相空间,对导致一恰巧反转的过程的状态只有一个点,即 $(q_v(t_f), -p_v(t_f))$.而有着巨大数量的微观态属于一定的宏观态,这些微观态的演变不可能与最后状态 $(p_v(t_f), -p_v(t_f))$.而有着巨大数量的微观态属于一定的宏观态,这些微观态的演变不可能与最后状态 $(p_v(t_f), -p_v(t_f))$,是具有相同总能量的微观态的出现具有相同的概率.这就意味着,微观态 $(q_v(t_f), -p_v(t_f))$,只是具有相同出现概率的非常多的微观态中的一个.

让我们再说明一下,虽然一系统的微观态随着时间激烈地变化,即使在平衡时也这样,然而我们仍然观察到同样的宏观量,如压强,温度,容积等等。这意味着许多微观态导致相同的宏观状态量。我们用 Ω 表示"符合"一给定的宏观状态的微观态的数目。然而,我们能够很容易地让自己相信,一气体均匀分布在一容器 V 中时,其微观状态数将比集中在一较小的体积中的多得多。若我们用 N 个粒子所占的容积 V 来表征的宏观态,则对单个粒子的微观状态数与 V 成正比。实际上,一单个粒子可以假定能具有所有可能的动量,一 $\infty < p_v < \infty$,以及在 V 中所有可能的位置 q_v 。无论如何,坐标小格的数目正比于 V。由于 N 个粒子是互相独立的,提供给每一个粒子的微观状态数必须相乘,所以 $\Omega(V) \propto V^N$ 。假如我们将 $\Omega(V)$ 与容积只有一半的状态数比较, $\Omega(V/2)$ 正比于 $(V/2)^N$ 。这样比气体均匀占全部体积时要小一个因子 $(1/2)^N$ 。然而,一宏观体系的粒子数的数量级为阿伏伽德罗常数 $N_A \approx 10^{23}$ 。这导致一个难以置信的小的数目: $(1/2)^{10^{23}}$ 。

因此,我们可以解释第二定律得出的叙述——气体粒子自动聚到容器的一边是不可能的——用统计的语言说,虽然有可能性,但概率是不可想象的小. 我们因此确信了热力学是统计力学对很多粒子 $(N\to\infty)$ 时的一特殊情况. 由于 $(1/2)^N\to 0$,所有粒子自动聚到容器一半的概率为零. 注意, 这结论对聚到容器的任何其它部分体积都正确. 因 q<1,而 $N\to\infty$, $q^N\to 0$.

尽管对经典力学与 H-定律之间的矛盾作出了简单解释. 玻尔兹曼不得不在他一生中都为他的概念与尖锐的批评作斗争. 除了被主要由洛施密特(Loschmidt)提出的时间反演不变性非难以外,还被策尔梅洛(Zermelo)所反对, 他强调孤立系统的准周期行为(庞加莱(Poincare)循环,参考例 10.1).

反对又从奥斯特瓦尔德(Ostwald)与马赫(Mach)那儿掀起,他们是纯粹的"热力学专家",甚至反对玻尔兹曼的理论基础,即分子或原子的运动理论.这些最后的批评被爱因斯坦(Einstein)与斯莫卢霍夫斯基(Smoluchowski)在1905年对布朗运动的研究成果彻底打败.

从上面的简单讨论,我们已经相信,一个给定的宏观状态的微观状态数 Ω 是一个与该状态的熵很类似的量. Ω 越大,相应的宏观状态的概率就越大,而一个与可能实现的最大的微观状态数 Ω_{max} 相对应的状态是热力学平衡态.因此若一系统的粒子在开始时给予任意的坐标及动量 (例如,气体被挤压在一盒子的一角),过了一段时间, (q_v,p_v) 成为其它值,即其它微观态.所有这些微观态只相当于一个宏观态,即平衡态.因此,经过了足够长的时间后,只能看到平衡态,它的概率很接近 1. 从统计的观点看,对一定量的粒子的系统,偏离平衡不是不可能(如热力学的要求),只是概率极其小. 尤其是对很小的系统或系统处在极端的情况下(例如,气体在临界点),的确可以看到对平衡态的偏离,这种偏离以涨落的形式出现,当然,只有在一定条件下有明显的大小.

现在我们可以进一步建立熵与一宏观态相应的微观状态数之间的联系. 由于两个统计独立的系统的总的微观状态数 Ω_{tot} 显然为两单独系统的微观状态数的乘积,即 $\Omega_{tot} = \Omega_1\Omega_2$.我们已经知道熵是一个广延量,总系统的熵是分系统的熵的简单相加, $S_{tot} = S_1 + S_2$.而且,根据方程(2.34)的结果,熵在平衡态是一极大值,正如微观状态数在平衡时为极大一样. 若我们假定,存在熵与 Ω 之间的一对一的关系,如 $S = f(\Omega)$,则只有一种数学函数同时符合 $S_{tot} = S_1 + S_2$ 和 $\Omega_{tot} = \Omega_1\Omega_2$,即对数函数. 因此必须有 $S \propto \ln \Omega$. 这是热力学与统计力学的基本联系公式,在本书的进程中将更广泛地讨论. 特别是,我们公认了这一点,具有熵极大的热力学平衡态是具有最大微观状态数的状态.

从一个简单例子可以证明,即使对平衡态的很小的偏离也将使状态数 Ω 剧烈地减少.因而在自然界只能看到围绕平衡态的微小的涨落.

例 2.4 一简单系统的微观态

我们再一次考虑一具有容积 V 的容器,均匀地充满 N 个粒子的气体,处于平衡态. 现在我们想象

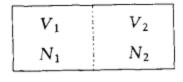


图 2.4 系统模型

容器被分成两部分,体积分别为 V_1 和 V_2 , $V_1 + V_2 = V$, 粒子数分别为 N_1 和 N_2 , $N_1 + N_2 = N$. 令 $V_1 = pV$, $V_2 = qV$. p 与 q 为两个分体积与 总体积之比. 当然有 p + q = 1.

如上所述,与N粒子及总体积V相应的微观状态数与 V^N 成正比. 根据二项式原理有

$$\Omega_{\text{tot}}(N, V) \propto V^{N} = (V_1 + V_2)^{N} = \sum_{N_1=0}^{N} {N \choose N_1} V_1^{N_1} V_2^{N-N_1}$$
 (2.41)

这里 $N - N_1 = N_2$. 另一方面,

$$\Omega_1(N_1, V_1) \propto V_1^{N_1}$$

$$\Omega_2(N_2, V_2) \propto V_2^{N_2}$$

分别为分体积 V_1 和 V_2 ,粒子数 N_1 与 N_2 的相应的微观状态数. 方程(2.41)因此得到一个很明确的意义. 让我们考虑 N_1 个粒子在 V_1 中的宏观态. 显然有 $\binom{N}{N_1}$ 种从 N 个可计数的粒子中选择的可能性. 相应的微观状态数正比于 $V_1^{N_1}$,同时余下的 $N_2=N-N_1$ 个粒子在 V_2 中的微观状态数正比于 $V_2^{N_2}$. 将每一项加起来就是总的微观状态数. 因此我们可以用下式

$$\Omega(V_1, V_2, K, N) = {N \choose K} V_1^K V_2^{N-K}$$

表示在 V_1 中有 K 个粒子, V_2 中有 N-K 个粒子时的微观状态数. 然后我们把下式

$$p_{K} = \frac{\Omega(V_{1}, V_{2}, N, K)}{\Omega_{\text{tot}}(V, N)} = \frac{1}{V^{N}} {N \choose K} (pV)^{K} K (qV)^{N-K} = {N \choose K} p^{K} q^{N-K}$$
 (2.42)

作为在 V_1 中有 K 个粒子, V_2 中有 N-K 个粒子时的概率. 利用(2.42)式, 我们立刻可以求得在 V_1 中粒子数的平均值. 定义为

$$\overline{K} \equiv \sum_{K=0}^{N} p_K K = \sum_{K=0}^{N} K p^K q^{N-K}$$
 (2.43)

我们现在提供一个常常用来计算平均值的窍门, 把 Kp^K 写成 $p\partial(p^K)/\partial p$, 所以有

$$\overline{K} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{K=0}^{N} {N \choose K} p^{K} q^{N-K} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^{N} = Np(p+q)^{N-1}$$

由于 p+q=1,就有 $\overline{K}=Np$,或 $\overline{K}/N=V_1/V$. 从平均看,在假想的体积 V_1 中的粒子数恰好对应于比值 V_1/V . 这是显然的,因平衡态相当于粒子的均匀分布. 因此,我们可以进一步计算围绕平均值的涨落而求出偏离平均值 $\overline{K}=Np$ 的某值的概率. 为了此目的,我们把概率 P_K 作为 K 的函数作图如图 2.5 所示. 在图中极大值相当于平均值 $(K_{max}=\overline{K})$.

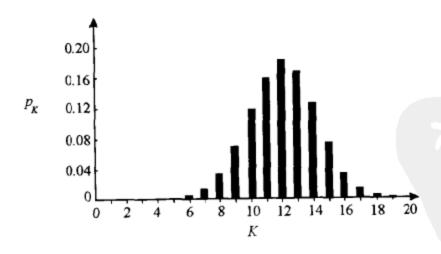


图 2.5 在体积 = 0.6V 中发现 K 个粒子的概率,总粒子数为 N = 20.

在我们的例子中, 总粒子数为 N=20, 体积 $V_1=0.6V$, 代替 K=12, 还能有相当大的概率在 V_1 中找到 11 或 13 个粒子. 衡量偏离平均值的大小用平均平方偏差. 其定义为

$$\overline{(\Delta K)^2} \equiv \overline{(K - \overline{K})^2} = \sum_{K=0}^{N} p_K (K - \overline{K})^2 = \sum_{K=0}^{N} p_K K^2 - \overline{K}^2$$
 (2.44)

由于

$$\sum_{K=0}^{N} 2 p_K K \overline{K} = 2 \overline{K}^2$$

及

$$\sum_{K=0}^{N} p_K = 1$$

方程(2.44)的计算, 与方程(2.43)一样进行, 只是现在我们让

$$K^2 p^K = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 p^K$$

则有

$$\overline{(\Delta K)^2} = \left(p \frac{\partial}{\partial p}\right)^2 (p+q)^N - (pN)^2$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} (pN(p+q)^{N-1}) - (pN)^2$$

$$= p \left[N(p+q)^{N-1} + pN(N-1)(p+q)^{N-2}\right] - (pN)^2$$

若仍以 p+q=1 代入, 则得

$$\frac{1}{(\Delta K)^2} = pN + p^2N(N-1) - (pN)^2 = pN - p^2N = Np(1-p) = Npq$$

这表示分布的宽度, 定义为

$$\Delta^* K = \sqrt{(\Delta K)^2}$$

随着 $(N)^{1/2}$ 增加. 相对宽度, 定义为 $\Delta^* K$ 除以在 V_1 中的平均粒子数, 为

$$\frac{\Delta^* K}{\overline{K}} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

这表示相对于(平均)粒子数的涨落. 这里我们清楚地看到, 与平衡分布的相对偏离随着 $(N)^{-1/2}$ 减小, 对一个粒子数为 $N_A \approx 10^{24} \Rightarrow (N_A)^{-1/2} \approx 10^{12}$ 的宏观系统来说是非常小的量. 因此, 宏观的涨落(所有粒子都到 V_1 中去)是极端不可能的. 然而, 在小的空间作小的偏离是很自然的. 若我们选择一很小的分体积 $(p \to 0)$, 涨落还是相当大的. 例如, 气体中区域密度的涨落, 当然只在微观尺度上 $(10^{-8} - 10^{-10} \text{m})$ 才有明显的大小. 上面已经提到过, 在特殊情况下, 涨落变得可以观察到. 例如, 气体在临界点附近的密度涨落就特别大. 它们可以靠改变气体中光的散射来观察到(临界乳光). 这种现象除了用统计的观点解释, 是很难理解的. (例 2.4 完)

现在我们需要严格地回顾一下得出重要公式 $S \sim \ln \Omega$ 的论据. 我们将看到,出现了两个基本问题,这两个问题至今还默认为理所当然的. 我们从这样的例子开始,气体挤压在容器体积的一部分,具有坐标及动量 $(q_v(t_0), p_v(t_0))$. 然后我们假定,过了一段时间后,坐标与动量按统计规律得到某些值,因而可以计算所有可能的值 Ω ,具有 Ω_{\max} 的宏观态即平衡态. 然而,正好在这一点上,我们假定了一宏观态所允许的所有微观态 (q_v, p_v) 是"机会均等"的,即等概率的. 对一孤立系统,宏观状态由系统的总能量,粒子数和体积来描写. 我们通过计算与 E, N 和

V 等值一致的微观态来确定 Ω . 当然,微观态不等概率是可能的,让我们再考虑下面一个例子,

例 2.5 有关所有微观态的等概率性

我们想象一个盒子形状的容器, 在初始时间 t_0 时, 所有气体粒子都在 P 点附近且具有平行的动 量(如图 2.6). 显然, 这是这是一个远离平衡的微观态. 假如我们的系统的行

为完全是理想的, 它就不会达到平衡! 因为若每个粒子以理想的方式在墙上 反射,它们的轨迹永远是平行的,有些坐标空间永远达不到.

另外, 粒子的速度将变化(质点形的粒子之间没有相互作用), 但只变化 方向而不变化大小. 因此, 麦克斯韦速度分布永远不能达到. 这样, 无论如 何,我们不能假定这样的系统的微观态是等概率的.深入的考虑启示我们, 这样的系统是太理想了. 基本的缺陷是, 由于量子力学测不准关系 $\Delta x \Delta p > h$, 原则上人们不可能构

造这样一个理想的初态,因而在很短时间后,粒子就会无规地向各方向运动.

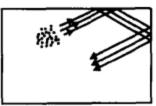


图 2.6 模型系统

即使在经典力学的框架下, 这样的初态也是不可能的, 实际上没有理想反射的墙和毫无相互作用 的点状粒子. 即使不去说墙分子的热运动和粒子之间的相互作用, 实际墙的微观结构就足以在经一段 短时间后, 让粒子均匀分布在容器空间. 而且, 连初始条件 $(q_v(t_0), p_v(t_0))$ 也只能在一定的测量误差 下决定, 这也导致粒子流的衍射.(例 2.5 完)

总之, 所有微观态的等概率原理是一个假定, 它只能被其推论的实验验证所确证. 到今天 为止,没有一个人能想出一个实验推翻这个假定.现在我们用上面例子同样能说明统计力学的 另一个基本问题,我们已经说过,假定一系统在初始时刻 t_0 处在一非平衡状态, 过了一定的弛 豫时间,只有属于宏观平衡态的微观态 $(q_v(t),p_v(t))$ 具有高概率,因为它们的数目远远大于 其它微观态的数目. 然而, 我们已经预先假定在一段时间后, 系统至少已经非常接近经历了属 于平衡态的每一个微观态 (q_v, p_v) . 因为若一定的微观态没有达到过(即使近似地也没有),则 我们在计算 Ω 时不应该算上它们,在本书的第二部分我们将回到这个问题,

因而我们可以作一小结说:对每一宏观热力学状态存在着大量的微观可实现的状态.一孤 立系统经过一段时间后达到平衡态的事实可以归因于这样结果,即属于平衡态的微观状态数比 非平衡态的多. 因此我们可以理解, 一系统达到熵极大的本质也是过渡到最概然状态, 即微观 状态数最大的状态. 因此, 熵是一给定宏观状态的系统的微观状态数的量度.

与第一定律类似,我们可以把第二定律用以下不同形式表达出来.

从能量转换方面, 例如, 我们可以这样说:

a. 第二种永动机不存在. 第二种永动机是这样的机器, 它从一个热源吸热而对外作功, 不 引起其它任何变化,这样的机器把热以100%的效率变成功.

从微观的观点,以下的叙述更有指导意义:

b. 每个孤立系统都趋向于概率最大状态. 即微观状态数最大的状态.

现在我们用第二定律的以上两种说法,来推导一具有状态量 T, p, μ , ϕ ··· 等的孤立系统的 一些结论.

为此目的,我们想象一个完全的孤立体系被分割成两部分. 总系统用 S, V, 及 N 等状态变量来描述,内能 U 是它们的函数. 由于总系统是孤立的,所有这些状态量是常数.与外界没有功与 热的交换.然而,在两个分系统之间,可以互相交换功与热.

因此,状态变量 U_i , S_i , V_i 及 N_i (i=1,2)不是常数,它们之间有:

U_1	U_2
S_1 , T_1	S_2 , T_2
V_1, p_1	V_2 , p_2
N_1, μ_1	N_2 , μ_2

图 2.7 考虑的系统

$$U_1 + U_2 = U = 常数$$
, $S_1 + S_2 = S = 常数$ $V_1 + V_2 = V = 常数$, $N_1 + N_2 = N = 常数$ (2.45)

从第一定律,在两个分系统作一可逆变化时有:

$$dU_1 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1 + \cdots$$

$$dU_2 = T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2 + \cdots$$
(2.46)

这里 T_i , p_i 及 μ_i 是两分系统的温度、压强及化学势. 从(2.45)式有 $\mathrm{d}U_1$ + $\mathrm{d}U_2$ = 0. 将(2.46)的 两式相加, 并利用 $\mathrm{d}S_1$ = $-\mathrm{d}S_2$, 及 $\mathrm{d}V_1$ = $-\mathrm{d}V_2$, 得

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (p_1 - p_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 + \cdots$$
 (2.47)

由于系统 1 的 S_1, V_1, N_1, \cdots 的变化是没有任何限制的,方程(2.47)只有在

$$T_1 = T_2, \ p_1 = p_2, \ \mu_1 = \mu_2, \ \cdots$$
 (2.48)

下才能满足。这就是热力学平衡的必要条件。由于这孤立系统的分系统是任意选择的,因而我们可以得到结论:若一孤立系统处于平衡态,则其各处具有相同的温度,相同的压强和相同的化学势等。若一真实的墙代替想象的墙把系统分成两部分,则粒子的交换与容积的变化被禁止了,即 $dN_1=0$, $dV_1=0$.则只有一个条件:

$$T_1 = T_2$$
 (2.49)

若分系统只允许一定的状态变量变化,则相应的条件(2.48)可分别成立或成为某些组合.分别称为热平衡、力学平衡、化学平衡等等.若这孤立系统处于不平衡状态,即 $T_1 \neq T_2$,以及 $p_1 \neq p_2$,趋向平衡的弛豫时间,一般讲,对不同的变量 T,P,μ …是不同的.因而可以发生,一系统已经处在很好的热平衡状态($T_1 = T_2$),但却没有化学平衡.在很多情况下,压强的平衡最快,力学平衡后跟着热学平衡.而建立化学平衡需要更长的时间.它依赖于促使粒子数改变的化学反应速度.

整体与局域平衡

若一系统处于热力学平衡, 即到处具有相同的温度, 相同的压强, 相同的化学势, 则我们

称它为整体平衡.然而,热力学概念(强度量)的适用范围并不限于这样的系统.若我们把整个系统分割成很多小系统,每个小系统仍包含很多粒子而且分别近似处于热力学平衡,这些分系统仍可用热力学量来描述.但是这些量可以一个分系统一个分系统地变化.温度、压强、及化学势的差别将导致热流(从高温到低温),容积的变化(高压处向低压处膨胀),以及粒子流.这些流被相应的位势差所驱使并使位势差得到补偿,在一段时间后使一孤立系统达到整体平衡.若总的系统能分割成如此的小系统,人们称为局域平衡.无论如何,有一点是很重要的:即分系统要能选得足够大(有足够的粒子数)使得统计描述是合理的;另一方面,对每一分系统其强度量在分系统内可以看作常数,从一分系统到另一分系统的变化不是太大(小梯度).在本书中推导的关系式也适用于没有整体平衡的分系统.例如,在重粒子反应中(核与核碰撞),两滴核物质碰撞时,核的不同部分,在给定的时刻,具有不同的密度、温度、粒子数等.这里可以假定各部分处在近似平衡状态(区域平衡).同样理论可用于星体.然而,必须清楚,局域的位势是不同的而且伴随着迁移现象,这类现象是平衡态热力学力不能及的.在此书中不讨论这类问题.它们将用输运理论来处理.系统趋向整体平衡的过程也属于这类问题.

热机

循环热机在工程中占很重要的地位.在我们日常生活中,绝大部分的能量的应用来自热机.例如(核)动力装置,或内燃机等.这是因为热最容易由各种化学或核过程产生.从自然界的能源直接产生有用功比较困难,例如水电动力装置、潮汐动力装置、风能、直接把太阳能转化成电能(伽伐尼单元、燃料电池)等.这也证实了这样的经验,热作为统计分布的能量几乎经常产生.现在我们能够,完全依赖热力学第一与第二定律,去尽可能地把热转换成功.第二定律告诉我们,对一可逆过程,所需的功最小而所吸的热最大.即

$$\delta W_{\rm irr} > \delta W_{\rm rev} = - p dV$$
, $\delta Q_{\rm irr} < \delta Q_{\rm rev} = T dS$ (2.50)

对理想气体的膨胀(压缩)我们已经确信了第一个不等式. 假如理想气体向真空膨胀,外界不需作功, $\delta W_{irr}=0$. 若气体作可逆膨胀(随时与外界的力平衡),则外界作功 $\delta W_{rev}=-p dV$. 这里 dV>0,故有, $\delta W_{irr}=0>\delta W_{rev}=-p dV$. 另一方面,若对气体作可逆压缩,则所需的功为 $\delta W_{rev}=-p dV>0$. 需要提供一定量的功去压缩气体. 在例 1.3 中已经计算了这功的大小. 然而,若气体被不可逆地压缩,例如,我们突然地推动圆柱形容器的活塞,则一部分功被消耗去产生扰动而转变成无规的能量,也就是热能. 因而不可逆地压缩一气体,所需的功就比可逆压缩所需的功大. 还是这结果 $\delta W_{irr}>\delta W_{rev}=-p dV$ (dV<0). 因此,一不可逆膨胀,系统提供(向外界作功)的功要比可逆膨胀少;而不可逆压缩外界对系统作功要比可逆压缩多.

我们可以很类似地理解(2.50)式的第二个不等式. 为了简单, 我们假定一理想气体经过如

上所述的一可逆或不可逆过程后保持相同的温度.由于理想气体的内能只与温度有关,因而 dU=0.根据第一定律有 $dU=\delta W+\delta Q=0$.因此,可逆与不可逆过程一样,在膨胀时系统对外界所作的功与从热源吸的热相等.对不可逆膨胀, $\delta W_{irr}=0$,因而有 $\delta Q_{irr}=0$.对可逆膨胀, $\delta W_{rev}=0$,因而有 $\delta Q_{irr}=0$.对可逆膨胀, $\delta Q_{irr}=0$ 0,对可逆膨胀, $\delta Q_{irr}=0$ 0,对可逆膨胀, $\delta Q_{irr}=0$ 0,对可逆膨胀, $\delta Q_{irr}=0$ 0,对可逆膨胀, $\delta Q_{irr}=0$ 0,对等温压缩,有 $\delta Q_{irr}>\delta Q_{rev}=0$ 0,不可逆过程附加的功(相对于可逆)转化成热输给热源,因而不可逆压缩过程热源得到的热要比可逆过程多,因而有 $\delta Q_{irr}<\delta Q_{rev}<0$.

若有一循环运动机器作一循环后使工作物回到初始状态,根据第一定律有:

$$\oint dU = 0$$
(2.51)

因而得

$$0 = \Delta W_{\text{rev}} + \Delta Q_{\text{rev}} = \Delta W_{\text{irr}} + \Delta Q_{\text{irr}}$$
 (2.52)

因此,对所有可能的过程,可逆过程系统所作的有用功最大(由于公式(2.50), ΔW <0,表示系统对外作功,(所以为负值)而对一定量的交换热 ΔQ 可逆过程所需的功为最小值(ΔW >0,表示外界对系统作功,故为正值),热转换为功的最大效率为机器以可逆方式运行.前面已经提到过,可逆过程是一理想过程,实际上不能实现,因为这样的过程只能进行得无限慢.

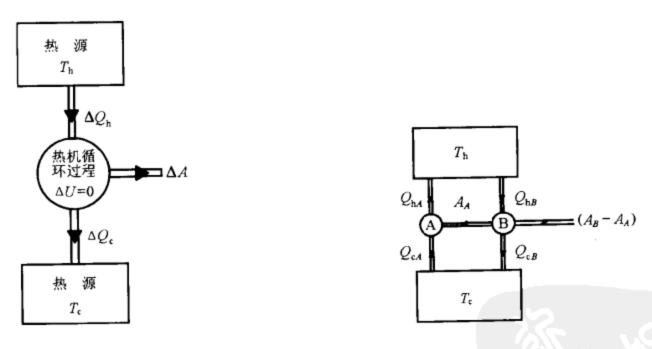


图 2.8 热机

图 2.9 第二种永动机

现在我们来计算一个一般的可逆循环过程的效率.为了这个目的,我们画一图如图 2.8 所示.每个机器都需要一个热源($T = T_h$),从这热源取热,同时需要一个温度较低的热源($T = T_c$)去吸收过程中放出的废热,即冷却机器.一个机器若只有一个热源就不可能在循环过程中作出有用功.根据第一定律有

$$0 = \Delta W + \Delta Q_{\rm h} + \Delta Q_{\rm c} \tag{2.53}$$

我们已经定义效率 η 为 $|\Delta A|/\Delta Q_h$ (见卡诺循环一节),它告诉我们 ΔQ_h 中有多少热转变成功

 $(\Delta A < 0, \Delta Q_b > 0, \Delta Q_c < 0.$ 注意:这里系统对外做功,高温吸热,低温放热):

$$\eta_{\rm irr} < \eta_{\rm rev} = -\frac{\Delta W}{\Delta Q_{\rm h}} = \frac{\Delta Q_{\rm h} + \Delta Q_{\rm c}}{\Delta Q_{\rm h}}$$
(2.54)

由于机器在可逆状况下工作,应有:

$$\delta Q_h = T_h dS, \quad \delta Q_c = -T_c dS$$
 (2.55)

这里 dS 是循环过程中的一小段熵的变化. 注意在这里 dS \neq 0, 虽然工作物都处于平衡态, 但工作物不是孤立的. (2.55)式中的符号与图中一致. 由于 $\Delta W < 0$ (对外作功), 我们有

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_{\rm h}} = \frac{T_{\rm h} - T_{\rm c}}{T_{\rm h}} \tag{2.56}$$

由于效率 $\eta \le 1$. 假如能避免热的损失(废热),热才能全部变成功. 然而只有冷源的温度 $T_c = 0$ 才有可能. 从(2.56)式可以清楚地看到,不仅仅是热源的温度(燃烧器燃烧的温度)重要,放废热的冷源温度也很重要(排出气体的温度). 为了得到较高的效率,冷源的温度越低越好. 有一点非常重要,(2.56)式的成立与工作物以及如何实现机器的技术无关. 若有两个可逆循环具有不同的效率,则人们可以做第二种永动机了.

人们可以把两个过程连在一起如图 2.9 所示. 机器 A 现在以相反的方向运行, 也就是说, 作为一个冷机, 消耗功 W_A , 从冷源取热 Q_{cA} , 放热 Q_{hA} 到热源. 功 W_A 由机器 B 过程提供, 我们假定该过程具有较高的效率. 因而还有多余的功 $W_B - W_A$ 输出. 若以 η_A 及 η_B 表示两个机器的效率, $(\eta_B > \eta_A)$ 假如只考虑绝对值且采用如图所示的方向, 则有

$$W_A = \eta_A Q_{hA}$$

$$W_B = \eta_B Q_{hB}$$

$$Q_{cA} = Q_{hA} - W_A$$

$$Q_{cB} = Q_{hB} - W_B$$
(2.57)

现在我们调整机器使得 $Q_{hA} = Q_{hB} = Q_h$, 这样在长时间内热源没有变化, 因取出的热与放回的热相同. 然后有

$$Q_{cA}=(1-\eta_A)Q_h>Q_{cB}=(1-\eta_B)Q_h$$
 (2.58)
由于 $\eta_B>\eta_A$,则从冷源取热为:

$$\Delta Q_{c} = Q_{cA} - Q_{cB} = (\eta_{B} - \eta_{A})Q_{h}$$
 (2.59) T

因此机器作功

$$W_B - W_A = (\eta_B - \eta_A) Q_h \qquad (2.60)$$

而同时让冷源冷却. 这恰巧是第二种永动机,它只从一个热源取热而永远作功. 做这种永动机的无效的努力延持了好几世纪. 它不违反能量守恒定律, 但却违背熵定律. 结论是 $\Delta Q_c = W_B - W_A = 0$ 或所有运行在 T_h 和 T_c 上的可逆过程的效率相同为:

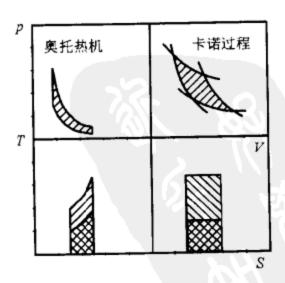


图 2.10 两种机器的工作图

$$\eta_A = \eta_B = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$
 (2.61)

让我们现在来考虑某些过程的工作图. 在图 2.10 中, 描画了卡诺循环的 p-V 图及 T-S 图. 每一个循环完成的功用阴影面积标出

$$\Delta A = -\oint p \, \mathrm{d}V = \oint T \, \mathrm{d}S \tag{2.62}$$

恰好等于热 $\Delta Q_h = T_h \Delta S$ 和 $\Delta Q_c = T_c \Delta S$ 的差(见图中标出的面积). 实际的过程, 例如奥托 (Otto)循环机器, 与图中所画的或多或少有些偏离. 工作物的行为不是理想的, 而且在很多情况下过程是极不可逆的. 再者, 在这种机器中, 工作物一个循环后就要更换. 由于不可逆性, 在实际机器中, 热力学平衡不可能达到, 过程伴随着强烈的扰动和压强梯度(尤其在燃烧阶段). 因而这图形只是描述了其平均性质(平均温度、压强等).

当我们说到奥托循环机器的图形时,我们必须注意,活塞要循环两次相当一个工作循环(上静点,吸气,下静点,压缩,上静点,点火,作功,下静点,放废气,上静点).

练习 2.6 混合温度

计算系统平衡后的温度 T_f ,设系统由两分系统 A 与 B 所组成, A 与 B 的初始温度分别为 T_A 与 T_B ,热容量为 C_v^A 与 C_v^B ,与温度无关.

为此目的, 考虑两种极限情况, 完全不可逆($\delta W = 0$)与完全可逆(δW_{max}). 计算系统能做的最大功以及不可逆过程系统熵的变化.

解: 第一种情况, 完全不可逆过程, $\delta W=0$, $\mathrm{d} U=\delta Q_A+\delta Q_B=0$. 分系统温度的变化与它们之间热交换的关系为

$$\delta Q_A = C_A dT_A$$

$$\delta Q_B = C_B dT_B$$

$$\delta Q_A = -\delta Q_B$$

对最后的温度 T_f 有

$$\int_{T_A}^{T_f} C_A dT_A = -\int_{T_B}^{T_f} C_B dT_B$$

由于 C_A 与 C_B 为与温度无关的常数,得

$$C_A(T_f - T_A) = -C_B(T_f - T_B)$$

或

$$T_f = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B}$$

这里 T_f 就是不可逆过程"混合温度",即两不同温度的流体倾倒在一起的最后温度. 熵的变化为:

$$\Delta S_A = \int \frac{\delta Q_A}{T} = \int_{T_A}^{T_f} C_A \frac{dT}{T} = C_A \ln \frac{T_f}{T_A}$$

$$\Delta S_B = \int \frac{\delta Q_B}{T} = \int_{T_B}^{T_f} C_B \, \frac{\mathrm{d}T}{T} = C_B \ln \frac{T_f}{T_B}$$

若 $T_A > T_B$,则 $T_f < T_A$,且 $\Delta S_A < 0$, $T_f > T_B$ 及 $\Delta S_B > 0$. 然而,

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_A + \Delta S_B = C_A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_B \ln \frac{T_f}{T_B} \geqslant 0$$

第二种情况,用一热机放在 A 与 B 之间的可逆情况,这种情况,有

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 0$$
$$dS = \frac{\delta Q_A}{T_A} + \frac{\delta Q_B}{T_B} = 0$$

从上式立刻可以得到

$$\int_{T_A}^{T_f} C_A \frac{\mathrm{d}T_A}{T_A} + \int_{T_B}^{T_f} C_B \frac{\mathrm{d}T_B}{T_B} = 0$$

或

$$C_A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_B \ln \frac{T_f}{T_B} = 0 \Rightarrow \left(\frac{T_f}{T_A}\right)^{C_A} \left(\frac{T_f}{T_B}\right)^{C_B} = 1$$

即

$$T_f = T_A^{\frac{C_A}{C_A + C_B}} T_B^{\frac{C_B}{C_A + C_B}} = \sqrt[C_A + C_B]{T_A^{C_A} T_B^{C_B}}$$

对一可逆过程, 我们得到权重为 C_A 与 C_B 的 T_A 与 T_B 的几何平均值; 对一不可逆过程, 我们得到权重为 C_A 与 C_B 的算术平均值. 通常是 $T_f^{rev} < T_f^{tr}$. 可逆过程机器做的功为 $\delta A = \Delta U = C_A (T_f - T_A) + C_B (T_f - T_B)$. (练习 2.6 完)

练习 2.7 室内散热片

设室内温度为 21℃, 而门外的温度为 0℃. 计算以下两种加热方法与消耗热量的关系:

- a. 电加热(效率 100%)
- b. 在温度 T_1 与 T_2 之间加一个热泵,热泵损失能量百分比为 ϵ .
- **解**:如图所示, Q_1 是从门外吸取的热流(每单位时间), 加上热泵的功率 A(单位时间所作的功), 给室内的热流为 Q_2 (每单位时间).

热流 Q_3 为由于绝热不好从室内流向外界的热. Q_3 与温度差 $T_2 - T_1(T_2 > T_1)$ 成正比,即

$$Q_3 = \gamma (T_2 - T_1)$$

这里系数 γ 与房间的绝热状况有关,为热辐射系数.根据第一定律, 能量流(相对于热泵)为:

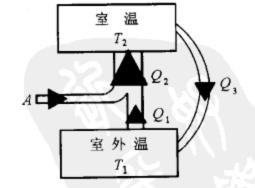


图 2.11 用热泵作用下的热流

(2.63)

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

对可逆工作的热泵有:

根据方程(2.63)有:

$$W + Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = 0 {(2.64)}$$

若室内外温度相同,则热泵不需要作功. 然而,若 $T_1 < T_2$,则根据(2.64)式必须作功 W. 在稳定情况下,提供的热 Q_2 恰好补上损失的热 Q_3 ,即 $Q_2 = Q_3$,我们有:

$$W = -Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = Q_3 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$$
$$= \gamma (T_1 - T_2) \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$$

若我们考虑热泵也要损失热,则供应给热泵的功率 Aeff为补偿损失要更大一些

$$A = A_{\text{eff}}(1 - \epsilon) = \gamma (T_1 - T_2) \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$$

因此,用一热泵提供热需要功率为:

$$W_{\text{eff}}^{\text{hp}} = \gamma \frac{T_1 - T_2}{1 - \epsilon} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$$

若直接用电流加热,则功率只要补赏损失的热流 Q3,因此有:

$$W^{\rm el} = \gamma (T_1 - T_2)$$

两种功率之比为:

$$\frac{W_{\text{eff}}^{\text{hp}}}{W^{\text{el}}} = \frac{1}{1 - \epsilon} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \tag{2.65}$$

可以看到,对温差较小时,用热泵加热要比电流加热有利. 然而,关系式(2.65)并不很有意义,由于温差小时热流 Q3 也变成很小. 因方程(2.65)实际上不提供贮藏的能量. 为此目的,研究两者的差别

$$W^{\rm el} - W_{\rm eff}^{\rm hp} = \gamma (T_1 - T_2) \left(1 - \frac{1}{1 - \epsilon} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \right)$$

更有意义,可以看到,在稳定的情况下对一绝热的房子,有 γ=0,则达到一定温度后就不需要在加热. 按题目中假设的温度,有

$$\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \approx 0.07$$

热泵的损失率为 $\varepsilon = 93\%$,则热泵的加热效率与电流加热差不多.(练习 2.7 完)

欧拉方程与吉布斯-杜哈姆关系

我们从第一定律出发,考虑对一尽可能普遍的系统作一可逆变化.假定系统具有 K 种粒子 (不同化学成分),当然,每一种有各自的粒子数与化学势.则有:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{K} \mu_i dN_i$$
 (2.66)

假如还有其它形式的功,例如电或磁场的功,则可加入类似形式的项.因此,广延量内能 U 可以作为广延量 S, V, N_1, \dots, N_K 的函数.一般讲,一个广延量是与系统的大小成正比的.也就是说,若把状态变量加倍,则所有的广延量都加倍.若 α 为放大倍数,则对于内能意味着有

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_K)$$
 (2.67)

我们称具有这样性质的函数为一级均匀函数, 所有的广延量都是其它广延量的一级均匀函数, 另一方面,强度量可以认为是广延变量的零级均匀函数.

$$T(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_k) = T(S, V, N_1, \dots, N_k)$$
(2.68)

即当我们分割或加倍我们的系统时它们不会改变.

方程(2.67)是一个范围广泛的结果. 若我们考虑系统作一无限小的变化($\alpha = 1 + \epsilon$,且 $\epsilon \ll 1$)可以把等式左边展开为泰勒级数:

$$U((1+\epsilon)S,\cdots) = U + \frac{\partial U}{\partial S} \epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \epsilon V + \cdots + \frac{\partial U}{\partial N_K} \epsilon N_K$$
 (2.69)

代入(2.67)式并根据(2.66)式得:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T$$
, $\frac{\partial U}{\partial V} = -p$, $\frac{\partial U}{\partial N_1} = \mu_1$, ..., $\frac{\partial U}{\partial N_K} = \mu_K$ (2.70)

即得

$$U((1+\epsilon)S,\cdots) = U + \epsilon U = U + \epsilon \left(TS - pV + \sum_{i} \mu_{i} N_{i}\right)$$
 (2.71)

即得到欧拉(Euler)方程

$$U = TS - pV + \sum_{i} \mu_i N_i \qquad (2.72)$$

换句话说,从方程(2.67),方程(2.66)可以被轻易地积分了.这决不是明显的,由于根据方程(2.70),T, ρ 和 μ ,都是V,S和N,的函数.若我们计算欧拉(Euler)方程的全微分,就有:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dN_{i} + SdT - Vdp + \sum_{i} N_{i} d\mu_{i}$$
 (2.73)

与(2.66)式比较,则条件

$$0 = SdT - Vdp + \sum N_i d\mu_i \qquad (2.74)$$

必须满足(若有其它状态参量,则要加上相应项).人们把(2.74)式称为吉布斯-杜哈姆(Gibbs-Duhem)关系.它的意思是强度变量 T,p, μ_1 \cdots μ_K ,配合着相应的广延量 V,S, N_1 \cdots N_K ,并不是完全彼此独立的.在原则上我们能很快理解这一点,从三个广延量,例如 V,S,和 N,我们只能得到两个独立的强度变量,即 S/N 和 V/N.所有其它的组合都可以用它们来表示.在(2.74)中,当然 V,S, N_1 \cdots N_K 是变量 T,p, μ_1 \cdots μ_K 的函数,而该关系式提供了消去一个变量的可能性.

例 2.8 理想气体的化学势

让我们在一个例子的帮助下来证明:用吉布斯-杜哈姆关系式(2.74)可以计算作为 T 和 P 的函数的理想气体的化学势,只有一种粒子时,吉布斯-杜哈姆关系式为:

$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu$$

或

$$\mathrm{d}\mu(p,T) = -\frac{S(p,T)}{N}\mathrm{d}T + \frac{V(p,T)}{N}\mathrm{d}p$$

若在这里用方程(2.40)来代替 S(T, p), 应用 V(T, p) = NkT/p, 我们得

$$d\mu(p,T) = -\left(s_0k + k\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}\right)dT + kT\frac{dp}{p}$$
 (2.75)

由于 μ 是一个状态量,因此上式为完全微分(可以用条件(2.50)来验证). 我们可以通过一任意途径来对(2.75)从(T_0 , p_0)到(T,p)积分,我们选如图 2.12 所示的途径.

然后得:

$$\mu(p,T) - \mu_0(p_0,T_0) = -\int_{T_0}^T \left(s_0 k + \frac{5}{2} k \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) dT + kT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p}$$
 (2.76)

其中在第一部分, $p = p_0$ 及 dp = 0, 而在第二部分 dT = 0, 由于

 $\int dx \ln x = x \ln x - x$,我们可以将方程(2.76)积出并得到结果

图 2.12 积分途径

$$\mu(p,T) = \mu(p_0, T_0) - s_0 k (T - T_0) - \frac{5}{2} k T \ln \frac{T}{T_0} + \frac{5}{2} k (T - T_0) + k T \ln \frac{p}{p_0}$$

$$= \mu(p_0, T_0) - k T \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\}$$

$$+ \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) k (T - T_0). \tag{2.77}$$

与通常一样,在热力学中我们只能获得与初态(T_0 , p_0)的差别. 化学势主要依赖于粒子的平均动能,而平均动能与 kT 成正比. 在温度 T 与压强 p 平衡时的理想气体中加入一个粒子,根据(2.77)就增加能量 $\mu(p,T)$,与在这以前有多少粒子没有关系.(例 2.8 完)

练习 2.9 理想气体的欧拉方程

证明对于理想气体, 只要附加的化学势及熵的不定常数 $\mu(p_0,T_0)$ 及 $s(p_0,T_0)$ 满足一定条件, 欧拉方程

$$U = TS - pV + \mu N \tag{2.78}$$

普遍成立.

解:我们首先对于这些特殊项写出前面得到的结果。用N,p及T作为独立变量。

$$U = \frac{3}{2}NkT$$

$$TS = NkTs_0 + NkT\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}$$

$$pV = NkT$$
(2.79)

在方程(2.79)中,我们用了方程(2.40).应用方程(2.77)可得:

$$N\mu = N\mu_0 + \left(\frac{5}{2} - s_0\right) Nk(T - T_0) - NkT \ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}$$

因而方程(2.78)成为:

$$\begin{split} \frac{3}{2}NkT &= NkTs_0 + NkT\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\} - NkT + N\mu_0 \\ &+ \frac{5}{2}Nk(T - T_0) - s_0Nk(T - T_0) - NkT\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}. \end{split}$$

经过整理得

$$\mu_0 \equiv \mu(p_0, T_0) = \left(\frac{5}{2} - s_0\right) kT_0 \tag{2.80}$$

由于这式子不再与p, T 有关, 若关系式(2.80)作为附加常数,则欧拉方程对理想气体永远成立.这里初态(p_0 , T_0)是完全任意的. 若将(2.80)代入(2.77), 我们可得更紧凑的理想气体的化学势的表达式

$$\mu(p,T) = kT \left[\frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right]$$

(练习 2.9 完)



第 3 章

相变和化学反应

吉布斯相律

我们现在又回到这一重要的问题,即需要多少个状态变量才足够惟一地确定某一系统的状态.为了这个目的,我们从一具有 K 种粒子(化学组成)P 种相的孤立系统出发.每一种相可以被看作总系统的一个分系统,对分系统都可以有第一定律,对第 i 种相用上标 $i=1\cdots P$ 表示.对状态作一可逆变化时,我们有:

$$dU^{(i)} = T^{(i)}dS^{(i)} - p^{(i)}dV^{(i)} + \sum_{l=1}^{K} \mu_l^{(i)}dN_l^{(i)}, \quad i = 1, 2, \dots, P$$
 (3.1)

若电或磁效应也参与活动,则还可以加上其它相应的项。由于那些项具有相似的形式,故方程 (3.1)已经够一般的了。在这种形式的第一定律中,i 相的 U(i)是广延变量 $S^{(i)}$, $V^{(i)}$, $N_{K}^{(i)}$ 的函数,即有 K+2 个变量((3.1)式中若还有其它相,则变量还要多)。总共有 P(K+2) 个广延变量。若总系统处在平衡状态,则有以下一些关于强度量的条件,参考公式(2.45)-(2.48)

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \cdots = T^{(P)}$$
 热平衡 $p^{(1)} = p^{(2)} = \cdots = p^{(P)}$ 力学平衡 $\mu_l^{(1)} = \mu_l^{(2)} = \cdots = \mu_l^{(P)} \quad l = 1, \dots, K$ 化学平衡

每一行有 P-1 个方程, 故(3.2)式共有(P-1)(K+2)个方程. 由于 $T^{(i)}$, $p^{(i)}$, $\mu^{(i)}$ 是 $S^{(i)}$, $V^{(i)}$, 及 $N_{+}^{(i)}$ 的函数, 我们可以用每一个方程消去一个变量, 因此得到

$$(K+2)P - (K+2)(P-1) = K+2$$
 (3.3)

个广延变量决定总系统的平衡态. 我们看到, 这数目与相的数目无关. 若我们考虑到刚好有 P个广延变量(例如, $V^{(i)}$, $i=1,\cdots,P$)决定了相的大小(相占有的体积). 就需要

$$F = K + 2 - P \tag{3.4}$$

个强度量. (3.4)式用吉布斯的名字命名,被称为吉布斯相律. 可以通过具体的例子来理解相律. 让我们想象一个闭合容器内装蒸汽. 则 K=1, 需要 $3 \land (=K+2)$ 广延变量来完全描述这系统,即 S,V 及 N, 其中的一个(例如 V)只决定系统的大小. 用 F=1+2-1=2 个强度量就能完全描述系统的强度性质,例如压强与温度. 然后 U/S, S/V, N/V 等均可确定,若指定了体积 V,则所有广延量都得到了.

若容器里有液体与气体平衡,则我们只能指定一个强度量,F=1+2-2=1,例如温度.蒸汽压强自动达到其平衡值.所有各相的其它强度性质都已经确定.若愿意进一步去描写广延性质,可以指定如 V_{li} 和 V_{v} (液态和气态的体积),即每个相的一个广延性质,它们确定相的大小(当然也可以选 N_{ti} 和 N_{v} 等).

最后,若是蒸汽、水和冰一起在容器中平衡,我们有 F = 1 + 2 - 3 = 0. 这意思是所有强度量都已经被固定,压强、温度都有固定值.只有各相的大小可以变化,分别用 V_{li} , V_{s} 和 V_{v} (液,固,气体积)表示.这个点称为系统的三相点.若我们有不同的化学组分(例如空气和水)或(3.1)式中有其它项,则相应的 K 就比较大.

若系统具有不同的粒子种类(化学组分),粒子之间常常可能发生化学反应,使得粒子从一种变为另一种.则像在化学中常用的那样,确定的化学反应式是有用的,例如

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O \tag{3.5}$$

一般讲, 可以写出这样一个化学反应方程

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \cdots \Longrightarrow b_1B_1 + b_2B_2 + \cdots$$
 (3.6)

这里有 a_1 个粒子的 A_1 与有 a_2 个粒子的 A_2 反应后生成有 b_1 个粒子的 B_1 等等. 数目 a_1 和 b_1 等为化学计量系数. 方程 (3.6)是 N_{A_1} , N_{A_2} …与 N_{B_1} , N_{B_2} … 粒子数之间的条件, 由于粒子数的变化由化学反应式互相联系. 例如, 让粒子数变化一个数目 dN, 则必须有

$$dN_{A_1} = -a_1 dN$$

$$dN_{A_2} = -a_2 dN$$

$$\vdots$$

$$dN_{B_1} = b_1 dN$$

$$dN_{B_2} = b_2 dN$$

$$\vdots$$

符号表示在反应中, A_1 元素的 a_1 个粒子与 A_2 元素的 a_2 个粒子在反应中消失了,而 B_1 元素的 b_1 个粒子产生了等等. 正如我们已经知道的那样,孤立系统平衡的条件为

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T}\sum_{i}\mu_{i}dN_{i} = 0$$
(3.8)

然而,若U与V在这样的系统里是常数,我们从上式得条件

$$\sum_{i} \mu_{i} dN_{i} = 0 \tag{3.9}$$

将(3.7)式中的 dN_i 代入(3.9)式,除以常数因子 dN 得

$$\sum_{i} a_i \mu_i = \sum_{j} b_j \mu_j \tag{3.10}$$

这是化学势的约束条件,它依赖于化学反应式.每一个化学反应式都能消去一个强度量.若有 R 个化学反应式,则我们能得到推广的吉布斯相律为:

$$F = K + 2 - P - R \tag{3.11}$$

同样, 广延量的总数现在变小为 (K+2-R). 理由是对每一相只有 K-R 个组分具有独立的粒子数, 而其它的粒子数可以借助于化学反应式计算出来.

例 3.1 克劳修斯-克拉珀龙方程

我们要推导一个普遍的方程式去确定液体与其蒸汽平衡时的蒸汽压.对两个可以交换能量、体积和粒子数的分系统具有以下平衡条件:

$$T_{ii} = T_{v}$$
, $p_{ii} = p_{v}$, $\mu_{ii} = \mu_{v}$

由于吉布斯-杜哈姆关系式的存在,这些条件彼此不是独立的.若状态方程已经知道而且假定 T 与 p 已经给定,我们可以计算 μ_{li} 与 μ_{v} .由方程

$$\mu_{\bar{h}}(p,T) = \mu_{v}(p,T)$$
 (3.12)

得到 T 与 p 之间的一个关系式,即给定了温度后我们可以计算蒸汽压.若我们在方程(3.12)中变化温度 dT,蒸汽压相应地变化 dp 以保持平衡.相应的化学势变化为 $d\mu_{li}$ 和 $d\mu_{v}$,必须有

$$d\mu_{li}(p,T) = d\mu_{v}(p,T)$$

这可以用吉布斯-杜哈姆关系式 $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$ 表达为如下形式:

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{li}}(p,T) = -\frac{S_{\mathrm{li}}}{N_{\mathrm{li}}}\mathrm{d}T + \frac{V_{\mathrm{li}}}{N_{\mathrm{li}}}\mathrm{d}p$$

$$d\mu_{v}(p,T) = -\frac{S_{v}}{N_{v}}dT + \frac{V_{v}}{N_{v}}dp$$

或用 $s_{li} = S_{li}/N_{li}$, $v_{li} = V_{li}/N_{li}$, 上式可以表为

$$dp(v_{ii} - v_{v}) = dT(s_{ii} - s_{v})$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{ii} - s_{v}}{v_{ii} - v_{v}}$$

这就是克劳修斯-克拉珀龙(Clapeyron)方程. 这是蒸汽压 p(T)的一个微分方程, 若一个粒子的熵和容积作为 p 与 T 的函数是已知的话。现在 S_v – S_{li} = $\Delta Q_{li+v}/T$ 是液相与气相的熵的差别. 在给定汽化温度时, 熵的差别相当于所有粒子从液相转化成气相时所吸的热 ΔQ_{li+v} . 这个量与蒸发的液体量有关. 变成相应的强度量可以变成每个粒子或每摩尔的值, 如

$$s_{v} - s_{li} = \frac{S_{v}}{N_{v}} - \frac{S_{li}}{N_{li}} = \frac{\Delta Q_{li+v}}{T}$$

符号根据液体到蒸汽的方向选择. 现在 $\Delta Q_{i\rightarrow v} = Q_v/N_v - Q_{ii}/N_{ii}$ 是蒸发一个粒子所需要的热. 这个量也可以是压强与温度的函数. 然而, 在很多情况下, 而且在温度差不是很大时, 蒸发热可以被看作常

数. 同样,强度量 v_v 与 v_{li} ,即每个粒子在蒸汽中与在液体中所占的体积,也是压强与温度的函数. 用每个粒子的蒸发热 $\Delta Q_{livv}^{'}$,我们得到

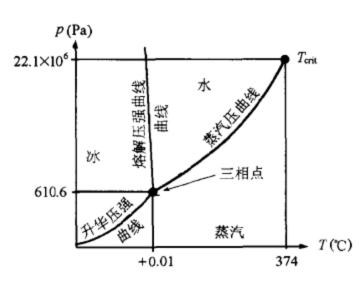


图 3.1 水的相图

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta Q'_{\mathrm{li}\to\nu}}{T(v_{\nu} - v_{\mathrm{li}})} \tag{3.13}$$

由于等式右边可以写为蒸汽压 p 与蒸发温度 T 的复杂函数,我们得到一个微分方程 dp/dT = f(p,T),其中蒸汽压为温度的函数 p(T).

对于理想气体, N_A 个粒子在室温和一个大气压下的容积为 22,400 cm³, 而同样条件下如水的体积只有 18cm^3 , 因此有 $v_v \gg v_{li}$, 故有

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \approx \frac{\Delta Q'}{Tv_{y}} \tag{3.14}$$

当然上式中的强度量 $\Delta Q'$ 与 v_v 都以每摩尔代替每粒子. 然而,在临界点附近,近似关系 $v_v \gg v_{li}$ 变得很差. 这时 $v_v \approx v_{li}$ 且 $\Delta Q'_{li} \rightarrow v \approx 0$. 分数 $\Delta Q'_{li} \rightarrow v' = v_{li}$)不再是常数 (参考第 17 章). (例 3.1 完)

练习3.2 液体的蒸汽压

试确定一液体的平衡蒸汽压. 假定每粒子的蒸发热与压强及温度无关, 而且蒸汽的行为接近理想气体.

解:最好的出发点是(3.14)式

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta Q'}{Tv_{\mathrm{v}}}$$

由 $v_v = V_v/N$, 我们获得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{p}{kT^2} \Delta Q'$$

用分离变量法后可以从初始温度 T_0 和蒸汽压 p_0 积分到最后的温度 T 与蒸汽压 p.

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

或

$$p(T) = p_0(T_0) \exp\left\{-\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\}$$
 (3.15)

因此蒸汽压随着温度强烈地增加($\delta Q'>0$). 注意方程(3.15)在相同的条件下也适用于固体上的升华压强, $v_v\gg v_{solid}$ 是对的, 但升华热比较大. 因此升华压强曲线要比蒸汽压曲线陡. 两曲线相交于三相点.(练习 3.2 完)

现在我们已经了解物质的相图的重要性质. 除蒸汽压曲线和升华压强曲线以外, 还有熔解压强曲线也通过三相点, 在这一点固体、液体和气体同时存在. 熔解压强曲线可以从(3.13)式

计算,但现在 $v_{\text{solid}} \approx v_{\text{li}}$. 因此熔解压强曲线在 pT 图上非常陡(若 $v_{\text{solid}} = v_{\text{li}}$, 就为垂直线). 对水,固相的密度比液相要小, $v_{\text{solid}} > v_{\text{li}}$,但熔解热 ΔQ_{solid} —ii是正的,因此熔解压强曲线以负的斜率随着温度的增加很陡地下降. 对很多其它物质,具有 $v_{\text{solid}} < v_{\text{li}}$ 且 ΔQ_{solid} —ii>0,因此熔解压强曲线具有正的斜率. 人们把水的这种反常行为称为"水异常". 对实际物质,方程(3.15)不是一个很好的近似. 由于只有强度量进入 pT 图,关于有多少物质在各凝聚态的问题就不能得到回答.

相平衡与麦克斯韦等面积法则

当我们引进范德瓦耳斯方程时,我们已经提到过该方程的某些矛盾. 范德瓦耳斯方程的等温线(如图 3.2 所示) p↑

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT$$
 (3.16)

显示了具有负压强和压强随容积增加而增加 $\partial p/\partial V > 0$ 的力学上不稳定的区域,这区域气体会自动压缩.这两种情况都是无物理意义的.现在我们证明,这些矛盾在考虑了从气态到液态的相变后就能解决.多数气体,若我们在临界点以下作等温压缩,在一定的容积 V_1 下就会开始液化.

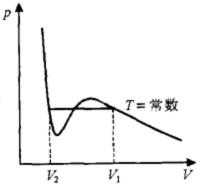


图 3.2 范德瓦耳斯气体的等温线

在蒸汽和液体平衡时,达到了一定大小的蒸汽压 p_v ,在练习 3.2 中我们已经对于理想气体从平衡条件计算得:

$$p_{li} = p_{v}, \quad T_{li} = T_{v}, \quad \mu_{li}(p, T) = \mu_{v}(p, T)$$
 (3.17)

蒸汽压 $p_v(T)$ 只是温度的函数与蒸汽的体积 V 无关,因此在 pV 图上得到一段水平的等温线. 等温压缩到液化点 V_1 后,蒸汽不断地转化为液体,一直到点 V_2 ,全部蒸汽液化了. 若我们再压缩,由于液体很小的压缩性压强就会激烈地增加.

这是很明显的, 无论液体的密度(以 N/V_2 给出), 还是蒸汽的密度(以 N/V_1 给出)在相变时都没有发生变化. 从 V_1 到 V_2 的过程中密度的增加是由于液体的不断产生气相体积的不断减小.

若蒸汽与液体的温度与化学势都知道的话,从(3.17)式可以计算压强 p_v . 现在,想提供一个方法,即所谓的麦克斯韦结构:在固定粒子数时,内能 U(V,T)是一个状态函数,在温度已经给定时只是体积的函数,因而在给定温度时能量在 V_1 与 V_2 两体积时的差别为:

$$\Delta U = -\int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \qquad (3.18)$$

另外一项 $\int (\partial U/\partial T)_V dT = \int C_V dT$ 因 dT = 0(等温)而没有贡献. 由于 U 具有全微分,因而不管 ΔU 的计算是沿着压强为常数的直线还是沿着范德瓦耳斯等温线积分结果都一样. 从范德瓦耳斯方程有:

$$p(V) = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$
 (3.19)

在等压情况简单地得

$$\Delta U_1 = -p_{\nu}(V_2 - V_1) \tag{3.20}$$

沿范德瓦耳斯等温线积分有:

$$\Delta U_2 = -NkT \ln \frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} - N^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$
 (3.21)

两者相等得

$$\Delta U_1 = \Delta U_2$$

$$\Leftrightarrow - p_{v}(V_{2} - V_{1}) = -NkT \ln \frac{V_{2} - Nb}{V_{1} - Nb} - N^{2}a \left(\frac{1}{V_{2}} - \frac{1}{V_{1}}\right)$$
 (3.22)

原则上,若我们解范德瓦耳斯方程求 $V_1(p_v,T)$ 与 $V_2(p_v,T)$, 可以确定未知的 p_v , 以及未知的容积 V_1 与 V_2 . (注意,对给定的 p_v 与 T, 范德瓦耳斯方程在 C 点还有第三个不稳定的解 (图 3.3). 然而, (3.22)式能够很容易地被理解,它告诉我们在 V_1 与 V_2 之间未知蒸汽压下的矩形面积 $p_v(V_1-V_2)$ 与范德瓦耳斯等温线下的面积是相等的.

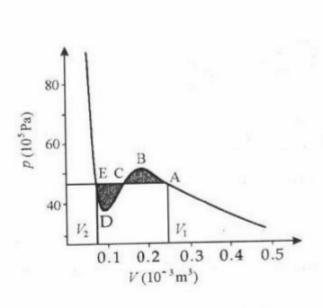


图 3.3 麦克斯韦等面积法则

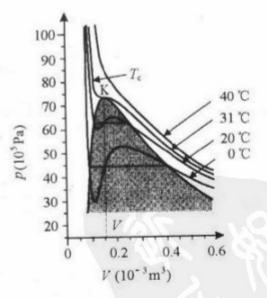


图 3.4 临界点与临界等温线

或者,换句话说,在蒸汽压直线与范德瓦耳斯等温线构成的面积 ABC 与 CDE 是相等的(见图 3.3). 这就是著名的麦克斯韦等面积法则. 从方程(3.22)直接计算与麦克斯韦等面积法则是等价的. 若把一系列的等温线的 A 与 E 点连在一起,可以得到两相共存区域的边界(图 3.4).在这个区域内,范德瓦耳斯等温线用蒸汽压直线来代替. 共存曲线的极大值,是所谓的临界点 K.

在等温线中它只是一个转折点(代替了极值 D 与 B). 在临界温度以上,麦克斯韦等面积法则不再有用,液体与气体不再能区分.

借助于图 3.5 可以了解另一现象. 若在临界温度以下等温压缩一实际气体直到气体全部液化, 然后保持容积 V_2 , 增加温度到临界温度以上, 再保持温度不变膨胀气体到初始容积 V_1 , 可以得到初始的状态(气态)没有明显的第二次相变(在等容下降温).

这意味着在临界温度(临界等温线)以上,气体与液体的差别不再有意义. 这差别只有在临界温度以下才可能,因液体与气体具有很不同的密度,因此在两相之间存在着一相分界面. 在临界点液体与气体的密度具有相同的数值,在临界温度以上两相不再可能有差别.

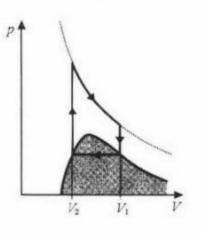


图 3.5 考虑的路程图

由于临界点的重要性,我们将从范德瓦耳斯方程计算临界量 T_{er} , p_{er} ,和 V_{er} . 临界点是以下面导数为零所表征(鞍点):

$$\frac{\partial p}{\partial V}\Big|_{T_{\alpha}, V_{\alpha}} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\Big|_{T_{\alpha}, V_{\alpha}} = 0 \tag{3.23}$$

或

$$-\frac{NkT_{\rm cr}}{(V_{\rm cr}-Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V_{\rm cr}^3} = 0, \quad 2\frac{NkT_{\rm cr}}{(V_{\rm cr}-Nb)^3} - 6\frac{aN^2}{V_{\rm cr}^4} = 0$$
 (3.24)

若将负的项移到等式另一面, 然后两式相除, 就可得到 $V_{cr} - N_b = 2V_{cr}/3$, 因此

$$V_{cr} = 3Nb \tag{3.25}$$

将其代入(3.24)式得

$$T_{\rm cr} = \frac{2aN}{kV_{\rm cr}^3} (V_{\rm cr} - Nb)^2 = \frac{2aN}{kV_{\rm cr}^3} \frac{4}{9} V_{\rm cr}^2 = \frac{8a}{27kb}$$
 (3.26)

从 V c,和 T cr, 并最后用范德瓦耳斯方程得

$$p_{\rm cr} = \frac{Nk8a}{2bN27kb} - \frac{aN^2}{9b^2N^2} = \frac{a}{27b^2}$$
 (3.27)

这个临界量被参数 a 与b 惟一地确定. 因此, 对所有气体, 具有

$$\frac{p_{\rm cr}V_{\rm cr}}{NkT_{\rm cr}} = \frac{a3bN27kb}{27b^2Nk8a} = \frac{3}{8} = 0.375$$
 (3.28)

实验得到(3.28)式的值在 0.25 与 0.35 之间, 这又一次证明了范德瓦耳斯方程的定性上的有效性. 另一方面, 气体临界量的测量对确定 a 与b 是一个方便的方法.

另外,也可以在实验上找到范德瓦耳斯等温线的 AB 与 DE 非平衡状态(暂稳态). 若气体在等温下被很小心地压缩(避免震动和无凝结核心),则可以随着等温线从 A 一直上升到接近 B. 同样的处理可以从 E 等温膨胀到 D. 分别被称为延迟凝结和延迟沸腾. 在这些区域系统处在暂稳态而且只要有一很小的扰动就会回到两相共存的稳定态. 同样的现象也可以在等容地变化温度中看到. 这里分别称为过饱和蒸汽与过热液体. 同样的现象在液体与固体相变时也会发生.

质量作用定律

让我们考虑一容器内含混合理想气体,相互间可以发生如(3.6)式所示的反应.作为一具体例子,我们考虑如下反应

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$
, $\Delta U = -92.3 \frac{kJ}{mol(HCl)}$ (3.29)

这里,孤立系统中每摩尔盐酸释放的能量为 – 92.3 kJ/mol. 首先我们可以推广前面的理想气体公式. N 个粒子在温度 T 时的纯粹热能为 U = 3NkT/2. 然而,这个能量不包含反映不同粒子的内部结构、不同质量等的附加的内能. 例如,两个分子, H_2 与 Cl_2 ,和两个 HCl 分子在反应中释放的化学结合能是不同的. 因此,我们必须在内能中考虑附加的能量,把第 i 种粒子的附加内能写成第 i 种粒子的粒子数 N_i 、温度 T 及分压强 p_i 的函数如下:

$$U_i(N_i, T, p_i) = N_i \varepsilon_i + \frac{3}{2} N_i k T, \quad p_i V = N_i k T \qquad (3.30)$$

能量 ϵ_i 表示相应粒子的能量零点. 其差 $2\epsilon_{HCl} - \epsilon_{H_2} - \epsilon_{Cl_2}$, 为两 HCl 分子与一个 H_2 和一个 Cl_2 之间的结合能之差. 因此,由于彼此的化学势能量标度有偏离,常数 ϵ_i 也出现在理想气体的化学势中(参考例 2.8 和练习 2.9),

$$\mu_i(p_i, T) = \varepsilon_i + kT \left(\frac{\mu_{i0}(p_0, T_0)}{kT_0} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p_i} \right) \right\} \right)$$
(3.31)

若将内能的新的定义代入,则上面式子与练习 2.9 中一样. 当然,在化学势中必须代入每种组分的分压强,因为每一种组分都单独满足 N_i 个相同粒子在压强 p_i 与温度 T 时的热力学关系式. 然后,系统的总压强 $p = \sum_i p_i$,并满足 pV = NkT,其中 $N = \sum_i N_i$. 特别是,比值 $p_i/p = N_i/N = X_i$ 是 i 组分的摩尔分数,因而是 i 类粒子的浓度的度量. 我们可以用 $p_0/p_i = (p_0/p)(p/p_i)$ 把化学势 $\mu_i(p_i, T)$ 方程重写如下:

$$\mu_{i}(p_{i}, T) = \varepsilon_{i} + kT \left(\frac{\mu_{i}(p_{0}, T_{0})}{kT_{0}} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_{0}} \right)^{5/2} \left(\frac{p_{0}}{p} \frac{1}{X_{i}} \right) \right\} \right)$$

$$= \varepsilon_{i} + kT \left(\frac{\mu_{i}(p_{0}, T_{0})}{kT_{0}} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_{0}} \right)^{5/2} \left(\frac{p_{0}}{p} \right) \right\} \right) + kT \ln X_{i}$$

$$= \mu_{i}(p, T) + kT \ln X_{i}$$
(3.32)

上式表示, 若引进附加的与浓度有关的项时, 在总压强 p 中具有分压 p_i 或混合物中具有浓度 X_i 的 i 组分的化学势, 可以用纯 i 类粒子的具有总压强 p 中的化学势来计算. 这样方便的是现在所有化学势都与相同的总压强有关, 而不同的分压体现在浓度 X_i 中.(注意当 X_i = 1 时, $\ln X_i$ = 0, 为纯组分 i). 对浓度的依赖关系不仅仅对于理想气体, 也可以用于在溶剂中有不同组分的稀薄溶液. 化学势对浓度的依赖关系满足(3.32)式的溶液称为理想溶液. 现在我们把

(3.32)式代入平衡条件(3.10)式, 得到普遍的关系式如下:

$$\sum_{i} a_{i} \mu_{i}(p_{i}, T) = \sum_{j} b_{j} \mu_{j}(p_{j}, T)$$

$$\sum_{i} a_{i} \mu_{i}(p, T) - \sum_{j} b_{j} \mu_{j}(p, T) = kT \Big(\sum_{j} b_{j} \ln X_{j} - \sum_{i} a_{i} \ln X_{i} \Big)$$

$$\exp \Big\{ \frac{1}{kT} \Big(\sum_{i} a_{i} \mu_{i}(p, T) - \sum_{j} b_{j} \mu_{j}(p, T) \Big) \Big\} = \frac{X_{B_{1}}^{b_{1}} X_{B_{2}}^{b_{2}} \cdots}{X_{A_{1}}^{a_{1}} X_{A_{2}}^{a_{2}} \cdots}$$
(3.33)

在最后一步已经除以 kT, 并利用对数的性质取了指数. (3.33)式就是质量作用定律, 它确定了根据(3.6)化学反应式的化学反应达到平衡时生成物的浓度 X_{B_1} , X_{B_2} , …与反应物的浓度 X_{A_1} , X_{A_2} , … 我们常常把 (3.33)式左边的式子写成:

$$K(p,T) = \exp\left\{-\frac{1}{kT}\left(\sum_{j} b_{j} \mu_{j}(p,T) - \sum_{i} a_{i} \mu_{i}(p,T)\right)\right\}$$
(3.34)

这是在总压强为 p, 温度为 T 时的反应平衡常数. 由于我们知道了对所有压强与温度的化学势 (见式(3.31)), 只要已经确定了某一标准压强 p_0 与标准温度 T_0 下的化学势, 对理想气体就能够对不同的压强及温度重新计算这一常数. 为了这目的, 我们取 K(p,T)与 $K(p_0,T_0)$ 的比, 并用式(3.31)得

$$K(p,T) = K(p_0,T_0) \exp\left\{-\Delta \varepsilon \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}\right)\right\} \times \left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right)\right]^{\sum_i b_i \sum_i a_i}$$
(3.35)

这里 $\Delta \varepsilon = \sum_j b_j \varepsilon_j - \sum_j a_j \varepsilon_j$,表示每次反应所得到或要求的能量(生成物与反应物的结合能的差). 我们首先考虑平衡常数 K(p,T)对压强的依赖. 这依赖在于究竟 $\sum_j b_j - \sum_j a_j$ 是大于零,小于零还是等于零. 例如,如(3.29)式所举的例子, $a_{H_2} = a_{Cl_2} = 1$,而 $b_{HCl} = 2$,即 $a_{H_2} + a_{Cl_2} - b_{HCl} = 0$. 这样理想的情况下,其反应与压强没有任何关系;而对反应 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 式,有 $\sum_j b_j - \sum_j a_j = -2$. 这种反应的 $K(p,T_0) = K(p_0,T_0)(p/p_0)^2$. 因此平衡常数随着压强的增加而增加. 根据式(3.33),生成物的浓度相对于反应物应该增加. 因此氨的合成在高压时要比一个大气压下要有利得多. 因该反应的 $\Delta \varepsilon < 0$,且平衡常数 $K(p_0,T) = K(p_0,T_0)$ exp $\{-\Delta \varepsilon (1/kT - 1/kT_0)\}\{(T_0/T)^5$ 随着温度的增加而减小. 要得到氨的高产额就必须在低温下进行. 然而,在实际中由于技术上的重要性,氨的合成(肥料的生产)是在温度 500℃ (压强108 Pa)下完成的. 从技术的观点看,比在室温下要方便得多. 从平衡的考虑,不能告诉我们系统达到平衡的快慢. 一般讲,温度越低达到平衡所需的弛豫时间越长. 在低温时,化学反应的速率也很慢. 在一反应生成物不断被取走的连续反应中,单位时间氨的产量就在高温时比较高,虽然高温对平衡不利. 我们现在不再去详细讨论这个问题,因其属于反应动力学范畴. 在这里只是指出一点,催化剂可以增加反应速度,它本身不会被反应所改变. 这里可以这样来解释催化剂的作用,参加反应的物质,被吸附在一定的金属表面时,即粘在催化剂的表面上,其

化学势就会改变. 因此, 催化剂主要是多孔物质, 尽可能具有较大的表面.

下面我们将第 i 组分的化学势对浓度的依赖关系用于理想溶液.

$$\mu_i(p, T, X_i) = \mu_i(p, T, X_i = 1) + kT \ln X_i \tag{3.36}$$

这里, $\mu_i(p,T,X_i)$ 为第 i 组分作为一个系统在压强 p、温度 T 以及浓度 X_i 下的化学势. 根据 (3.36)式可以从纯组分 $i(X_i=1)$ 在相同的压强 p 与温度 T 下的化学势 $\mu_i(p,T,1)$ 计算而得. 这是一个像理想气体定律一样的唯象方程,只能靠实验来证实. (3.36)式对非理想溶液不适用. 然而,对非理想溶液可以保持(3.36)式的形式,而只要以 $kT\ln f_iX_i$ 代替 $kT\ln X_i$,即若引进一个有效浓度 f_iX_i . f_i 是一个唯象的参量,它描述了与理想溶液的偏离,也是压强、温度与浓度的函数. 质量作用定律的形式保持不变,只是用有效浓度 f_iX_i 代替 X_i 而已.

练习3.3 拉乌尔定律,沸点的增加

计算溶剂的蒸汽压随一溶解物(不易挥发的)的浓度的变化,并得到沸点随浓度升高的结果. 蒸汽与溶液均可看作是理想的.

解:与计算克劳修斯-克拉珀龙方程一样,从平衡条件开始

$$\mu_{\mathbf{v}}(p,T) = \mu_{\mathbf{i}}(p,T,X_{\mathbf{i}})$$

这里化学势随着溶质的溶解而变化. 浓度 $X_{li} = N_{li}/(N_{li} + N_{sub})$. 从(3.36)式已经知道化学势随浓度的变化:

$$\mu_{li}(p, t, X_{li}) = \mu_{li}(p, T, 1) + kT \ln X_{li}$$
 (3.37)

这里 $\mu_{li}(p,T,1)$ 是纯溶剂的化学势. 在一给定的温度下, 变化浓度 $\mathrm{d}X_{li}$ 使蒸汽压变化(减小) $\mathrm{d}p$. 我们得到关系式

$$\frac{\partial \mu_{\mathbf{v}}(p,T)}{\partial p}\bigg|_{T} \mathrm{d}p = \frac{\partial \mu_{\mathbf{i}}(p,T,1)}{\partial p}\bigg|_{T} \mathrm{d}p + kT \frac{\mathrm{d}X_{\mathbf{i}}}{X_{\mathbf{i}}}$$

吉布斯-杜哈姆关系为

$$\mathrm{d}\mu = -\frac{S}{N}\mathrm{d}T + \frac{V}{N}\mathrm{d}p$$

然后得普遍的联系

$$\frac{\partial \mu}{\partial p}\Big|_{T} = \frac{V}{N} = v$$

因此有:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}X_{li}} = \frac{kT}{(v_{v} - v_{li})X_{li}} \tag{3.38}$$

这个方程确定了蒸汽压随浓度的变化.

若我们将 $v_v\gg v_{li}$ 及 $v_v=V/N_v=kT/p$ 代入,能立刻将(3.38)式积分得

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{\mathrm{d}X_{\mathrm{li}}}{X_{\mathrm{li}}} \Rightarrow \frac{p}{p_0} = \frac{X_{\mathrm{li}}}{1}$$

若我们具有温度 T 时的纯粹溶剂的蒸汽压 p(T, X = 1) ,则溶液的蒸汽压 p(T, X) 在相同的温度及浓度 X_{li} 下就由下式给出:

$$p(T, X) = p(T)X_{li} = p(T)(1 - X_{sub})$$

这里 p(T)是已经知道的纯液体的蒸汽压, X_{sub} 是溶质的浓度. 令 $p(T) - p(T, X) = \Delta p$,因此蒸汽压的减少正比于溶质的摩尔分数:

$$\frac{\Delta p}{p(T)} = X_{\text{sub}} \tag{3.39}$$

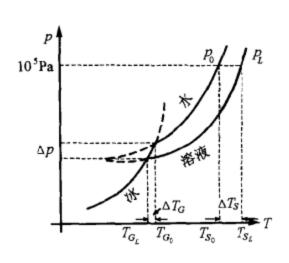


图 3.6 沸点的增加与冰点的降低

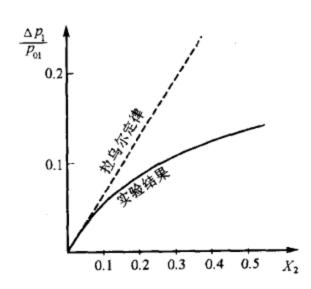


图 3.7 拉乌尔定律与实验结果的比较

这就是拉乌尔(Raoult)定律(1890). 然而从图 3.7 可以看出,这不是一个很好的近似. 即使是适度的浓度下,测量的蒸汽压也比计算值小得多. 然而,可以保持(3.39)式不变,而以一个折合的有效的浓度 $a_{\text{sub}} = fX_{\text{sub}}$,所谓的活度来代替真正的溶质浓度 X_{sub} . 蒸汽压的测量用活度来计算,活度在化学中是一个很重要的量.

从图 3.6 可见, 水溶液在一个大气压下的沸点要比纯水高一些, 相同温度下蒸汽压要比纯水低. 这就是说沸点升高了. 同样三相点(蒸汽压曲线与升华曲线的交点)偏向了较低的温度, 相当于冰点的降低(任意压强下).

我们比较溶液与纯溶剂的压强,立刻可以计算其温度变化 ΔT :

$$p(t + \Delta T, X_{li}) = p(T, 1)$$

$$(p_0 - \Delta p) \exp\left\{-\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} = p_0 \exp\left\{-\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\}$$

这里 Δp 是在给定的温度下溶液与纯溶剂的蒸汽压差别. 在这里应用了式(3.15). 因 $1-\Delta p/p_0=1-X_{\text{sub}}$,以及(3.39)式,则有:

$$\ln(1-X_{\text{sub}}) = \frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T+\Delta T} - \frac{1}{T} \right)$$

对小浓度, $X_{\text{sub}} \ll 1$ 时, 以及对沸点增加 $\Delta T/T$, 我们有

$$\ln(1-X_{\rm sub}) \approx -X_{\rm sub}, \quad \frac{1}{T+\Delta T} \approx \frac{1}{T} \Big(1-\frac{\Delta T}{T}\Big)$$

因而

$$\Delta T \approx \frac{k}{\Delta Q'} T^2 X_{\text{sub}} \tag{3.40}$$

这里 $\Delta Q'$ 为每个粒子的汽化潜热,T 是纯溶剂的沸点, X_{sub} 为溶质的摩尔分数.

式(3.40)对很快确定化合物的分子质量是很重要的. 若在已知浓度(用单位 kg/m^3)和每粒子的汽化潜热的情况下, 测量了沸点的增加, 就可以确定 X_{sub} . 同时从已知粒子数 N_{li} 和 N_{sub} ,马上可以计算粒子的质量.(练习 3.3 完)

练习 3.4 蒸汽压

计算一液体的蒸汽压, 若蒸汽中有不可溶的气体混合在里面.

解:气相的总压强 p 由蒸汽压强 p_v 与气体压强 p_g 两分压所组成. 化学势依赖于气相的总压强. 与纯蒸汽比较, 其化学势可以表示为下式,

$$\mu_{v}^{+\text{gas}}(p,T) = \mu_{v}(p,T) + kT \ln \frac{p_{v}}{p}$$

即化学势由纯蒸汽的化学势加上与浓度有关的项,这一项在这里用分压 $(X = p_v/p)$ 来表示.平衡条件为

$$\mu_{v}^{+gas}(p,T) = \mu_{li}(p,T)$$

若我们在温度保持常数下用增加气体来增加总压强, $p = p_v + p_g$,则得

$$\frac{\partial \mu_{li}}{\partial p}\Big|_{T} = v_{li}$$

$$\frac{\partial \mu_{v}}{\partial p}\Big|_{T} = v_{v} = \frac{V}{N_{v}} = \frac{kT}{p}$$

$$v_{li}dp = \frac{kT}{p}dP + kTd\Big(\ln\frac{p_{v}}{p}\Big)$$

$$= \frac{kT}{p}dp + kTd(\ln p_{v}) - kT\frac{dp}{p}$$

$$\frac{d \ln p_{v}}{dp} = \frac{v_{li}}{kT}$$
(3.41)

式(3.41)描述了加上气体后, 蒸汽压 p_v 随着总压强 p 变化的关系. 若我们将(3.41)式从 $p = p_v^{(0)}$ 及 $p_g = 0$ 积分到 $p = p_v + p_g$, 得

$$\ln \frac{p_{v}}{p_{v}^{(0)}} = \int_{p=p_{v}^{(0)}}^{p} dp \, \frac{v_{li}}{kT} \approx \frac{v_{li}}{kT} (p - p_{v}^{(0)})$$

该积分在液体压缩性很小时(v_{li} ~常数)可以积出. 若我们代入数据,例如对 H_2O ,在 $p=1.01325 \times 10^5$ Pa, T=293 K, $v_{li}=1.8\times 10^{-5}$ m³/mol, 水蒸汽的蒸汽压 $p_v^{(0)}=607.95$ Pa, 我们发现对具有"气体"空气的总的压强 $p=1.01325\times 10^5$ Pa 而言,加上的 $p_v^{(0)}\ll p$,可忽略,并假定 $kT/p=v_v\approx 22.4\times 10^{-3}$ m³/mol,可得:

$$\ln \frac{p_{\rm v}}{p_{\rm v}^{(0)}} \approx \frac{0.018 \times 10^{-3} {\rm m}^3/{\rm mol}}{22.4 \times 10^{-3} {\rm m}^3/{\rm mol}} \approx 8 \times 10^{-4}$$

故水的蒸汽压实际上与空气无关. 因此可以将对数在1附近展开, 得

$$\ln \frac{p_{v}}{p_{v}^{(0)}} = \ln \left(1 + \frac{\Delta p_{v}}{p_{v}^{(0)}} \right) \approx \frac{\Delta p_{v}}{p_{v}^{(0)}} = \frac{v_{li}}{kT} (p - p_{v}^{(0)})$$
 (3.42)

然而,实际上,与上面简单的式子的偏离是存在的,这偏离产生于这样的事实,即不能忽略气体在液相中的溶解以及蒸汽与其它气体之间的相互作用.在图 3.8 中,画出了不同气体在蒸汽中的饱和浓度 C_s (代替蒸汽压 p_v).浓度 200 g/m³ 相当于没有气体的纯水的蒸汽压.可以看到,只有 H_2 的行为接近理想气体(虚线).然而,我们也可以把(3.42)式用于其它气体,只要用一有效压强(称为逸度)来代替压强,正像用活度代替浓度那样.(练习 3.4 完)

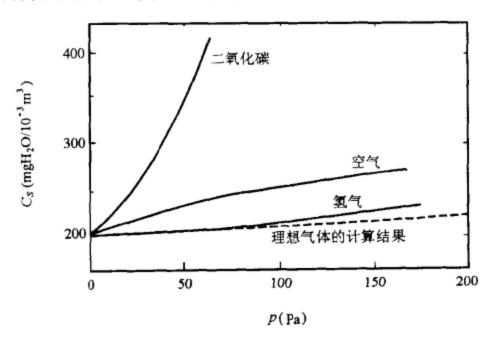


图 3.8 不同气体在水中的饱和浓度

练习 3.5 亨利与道尔顿定律

计算在一不挥发的溶剂上的气体的压强与溶解在溶剂中的气体的浓度之间的关系.

解: 若溶剂是不挥发的, 则可以忽略它的蒸汽压并假定在平衡时有

$$\mu_{\text{gas}}(p,T) = \mu_{\text{gas}}^{\text{dissolved}}(p,T,X) \tag{3.43}$$

其中 X 表示溶解在溶剂中的气体的摩尔分数. 若代入化学势与浓度有关的形式, 则有

$$\mu_{\text{gas}}^{\text{dissolved}}(p, T, X) = \mu_{\text{gas}}^{\text{dissolved}}(p, T, X_0) + kT \ln \frac{X}{X_0}$$

若 X_0 为标准溶液的浓度. 现在气体压强变化 $\mathrm{d}p$, 浓度变化 $\mathrm{d}X$, 由于 $\partial\mu/\partial p=v$, 则(3.43)式成为

$$v_{\text{gas}} dp = v_{\text{gas}, X_0}^{\text{dissolved}} dp + kT d \ln \frac{X}{X_0}$$

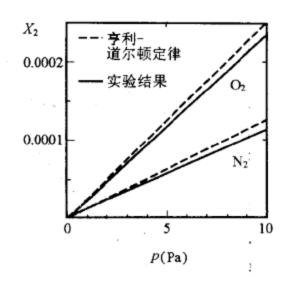
或

$$\frac{\mathrm{d} \ln \frac{X}{X_0}}{\mathrm{d} p} = \frac{v_{\mathrm{gas}} - v_{\mathrm{gas}, X_0}^{\mathrm{dissolved}}}{kT}$$

在上式的右边是每个气体分子在气相与溶液中的体积的差别. 由于 $v_{gas, X_0}^{dissoived} \ll v_{gas} \approx kT/p$, 经积分后可得

$$\ln \frac{X}{X_0} = \ln \frac{p}{p_0} \quad \vec{x} \quad X = X_0 \frac{p}{p_0}$$

这就是亨利-道尔顿(Henry-Dalton)定律. 它告诉我们在一溶液中气体的浓度与溶液上气体的压强成正比地增加. 这个定律对几种气体的分压也是很好的近似(见图 3.9).



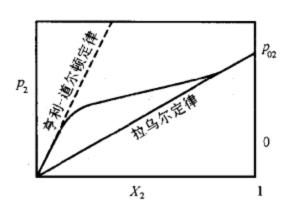


图 3.9 亨利-道尔顿定律与实验的比较

图 3.10 亨利-道尔顿定律与拉乌尔定律的比较

我们可以把亨利-道尔顿定律与蒸汽压降低情况下的拉乌尔定律(图 3.10)

$$\frac{\Delta p}{p_0'} = 1 - X$$

或

$$p = Xp_0',$$

作为特殊情况下的极限, 假如将拉乌尔定律用于不挥发的溶剂与不挥发的溶质的话. 即若以 X 表示溶解气体的浓度, 对小的 X(低压气体)亨利-道尔顿定律成立;对 $X \rightarrow 1$, 即纯蒸汽压, 压强等于气体蒸汽的蒸汽压 p_0' . 然而, 这仅仅对气体能在给定温度下液化才成立. 若不是这种情况, 则可以用克劳修斯-克拉珀龙方程对 X=1 的情况确定一极限压强 p_0' . (练习 3.5 完)

练习 3.6 混合物的蒸汽压

求两种溶剂的混合物的蒸汽压对于溶剂 1 的摩尔分数的函数关系. 假定拉乌尔定律对分压是成立的.

解:拉乌尔定律描述了蒸汽压对溶质浓度的依赖关系,即

$$\frac{\Delta p_1}{p_{10}} = X_2 \quad \vec{\boxtimes} \quad \frac{\Delta p_2}{p_{20}} = X_1 \tag{3.44}$$

这里 p_{10} 是纯溶剂 1, p_{20} 是纯溶剂 2 的蒸汽压. 注意在推导拉乌尔定律时, 我们假定溶质是不挥发的, 因此我们不能期望与实验很好符合. 我们将(3.44)式作为 X_1 的函数画出. 由于 $X_2=1-X_1$, 对于总压强 p 有

$$p_{10} - p_1 = X_2 p_{10} = (1 - X_1)$$

$$p_{20} - p_2 = X_1 p_{20}$$

$$\Rightarrow p_1 + p_2 = p = p_{20} + X_1 (p_{10} - p_{20})$$
(3.45)

从图 3.11 可见, 实际的混合物与简单的理论预测或多或少有差别. 若应用逸度, 则可以保留(3.45)



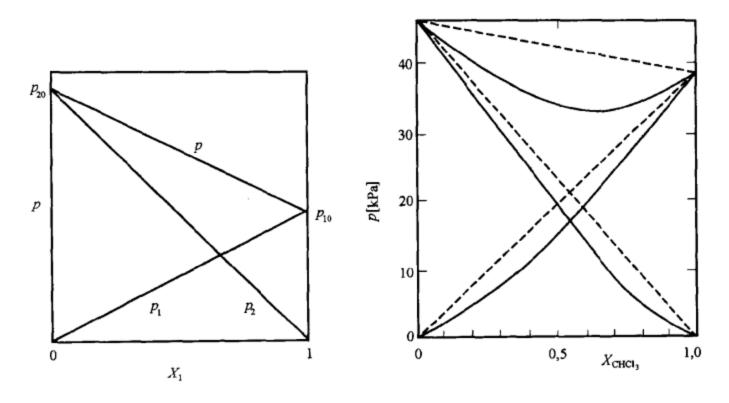


图 3.11 理想混合物的蒸汽压图以及三氯甲烷在丙酮中的实验结果

练习3.7 渗透压

一具有溶质的溶液用一薄膜与纯溶剂分开,该薄膜只能让溶剂通过(如图 3.12). 计算薄膜两边作为溶质浓度 X_m 的函数的压强差. 假定溶液是理想的.

解:由于分系统之间可以交换能量和粒子,平衡时必须有

$$T_1 = T_2$$
, $\mu_1^{\text{pure}} = \mu_2^{\text{solution}}$

然而,由于薄膜是刚性的,容积不能变化,因而一般讲 $p_1 \neq p_2$. 我们将要计算这压强差.如上所知,化学势与压强及浓度有关,有:

$$\mu_1^{\text{pure}}(p_1, T) = \mu_2^{\text{solution}}(p_2, T, X_s)$$
 (3.46)

对一给定的溶剂浓度 X_s 和溶质浓度 X_m , 有 $X_s = 1 - X_m$, 用方程 (3.37) 可以写成

$$\mu_2^{\text{solution}}(p_2, T, X_s) = \mu_2^{\text{pure}}(p_2, T) + kT \ln X_s$$
 (3.47)

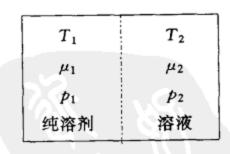


图 3.12 考虑的系统

这里 μ_2^{pure} 表示纯溶剂压强 p_2 下的化学势. 由于 $\partial \mu/\partial p|_T = v$, 我们可以计算其它压强下的化学势如下:

$$\mu(p_2, T) = \mu(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} v(p, T) dp$$

将它代入(3.47)式,并把整个表达式代入(3.46)式,得到

$$\mu_1^{\text{pure}}(p_1, T) = \mu_2^{\text{pure}}(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} v(p, T) dp + kT \ln X_s$$

由于液体的压缩性很小(viì~常数),我们可以把积分积出并得到:

$$0 = v(p_2 - p_1) + kT \ln X_s$$

或用 $\pi = p_2 - p_1$, 得

$$\pi v = - kT \ln(1 - X_m)$$

在 $X_m \ll 1$ 时,可以将其做对数展开而得到范霍夫(van't Hoff)定律,它与理想气体定律非常相似.

$$\pi v = X_m k T \tag{3.48}$$

这里 π 是渗透压, v 是溶剂的一个粒子所占的容积, 渗透压可以具有相当大的值. 例如, 加入一摩尔盐的水溶液, 其渗透压为 $\pi \approx 24 \times 10^5$ Pa.

式(3.48)的重要性在于可以用比较容易测量的渗透压来计算溶质的分子量, 假定以 kg/m³ 为单位的浓度与溶剂的分子量已经知道.(练习 3.7 完)

热力学定律的应用

我们现在来计算实际气体的内能 U(V,T). 其全微分为

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V} dT + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{V} dV$$
 (3.49)

我们已经证明 $\partial U/\partial T|_{V}=C_{V}(T,V)$,由于 V 等于常数时有 $\partial Q=dU=C_{V}dT$. 因此若知道了 $C_{V}(T,V)$,我们就确定了容积为常数时内能随温度的变化. 内能对容积的依赖关系可以表达为比较容易确定的状态量. 在很多情况下,我们有物态方程 f(T,p,V,N)=0,我们希望将 $\partial U/\partial V|_{T}$ 代之以这样一些量(热力学里典型的应用办法),即将 $\partial U/\partial V|_{T}$ 用 T 及 p 以及这些强度量的导数来代替.

为此目的,我们用熵 S(V,T)的全微分:

$$dS(V, T) = \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V} dT + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{V} dV \qquad (3.50)$$

该全微分从另一方面可以写成

$$dS = \frac{\partial Q_{rev}}{T} = \frac{dU + p dU}{T} = \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_T + \frac{p}{T} \right) dV$$
 (3.51)

比较系数可得

$$\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{V} = \frac{1}{T}C_{V} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{V} \quad \mathcal{R} \quad \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{T} + \frac{p}{T} \tag{3.52}$$

由于 S 是一个全微分, 故必须有

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V} \right) \Big|_{T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{T} + \frac{p}{T} \right) \Big|_{V}$$
(3.53)

应用偏微分规律

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \tag{3.54}$$

得结果

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$$
 (3.55)

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T} = \left. T \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V} - p \tag{3.56}$$

因此达到了我们的目的. 由于对实际气体 p = p(N, T, V) 已经知道, $\partial U/\partial V|_T$ 可以用状态方程的导数表达出来了. 将(3.56)代入(3.49) 得

$$dU = C_V(V, T)dT + \left(T\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V} - p\right)dV$$
 (3.57)

在下一章我们将看到,应用对多元函数的变换变量很容易推导这些关系式。在这里,我们不得不清楚地完成所有每一个步骤。不必要知道 $C_V(T,V)$,只要知道 $C_V(T,V)$ 常数)就够了。由于 dU 是一个全微分,有

$$\frac{\partial C_V}{\partial V}\bigg|_T = \frac{\partial}{\partial T}\bigg(T\frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V - p\bigg)\bigg|_V \tag{3.58}$$

然而,等式右边可以从物态方程确定,因而我们可以计算热容量与容积的关系.例如,对理想 气体,有

$$p(N, V, T) = \frac{NkT}{V}$$
 (3.59)

因此

$$T\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V} - p = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_{V}}{\partial V}\Big|_{T} = 0 \tag{3.60}$$

因而理想气体的热容量与容积无关. 正如我们已经知道的, 是一个绝对的常数.

练习 3.8 范德瓦耳斯气体的内能

计算粒子数一定时范德瓦耳斯气体的内能与温度和容积的函数关系.

解: 范德瓦耳斯的状态方程为

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

现在来推导表达式 $T(\partial p/\partial T)|_{v} - p$.

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

$$\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V} = \frac{Nk}{V - Nb}$$

$$T\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V} - p = \left(\frac{N}{V}\right)^{2} a \tag{3.61}$$

像理想气体那样, 范德瓦耳斯气体的热容量与容积无关, 因为

$$\frac{\partial C_V(T, V)}{\partial V}\bigg|_T = \frac{\partial}{\partial T}\bigg(\frac{N}{V}\bigg)^2 a\bigg|_V = 0$$

因此根据(3.57)式

$$dU = C_V(T)dT + \left(\frac{N}{V}\right)^2 a dV$$

我们将其从初态 T_0 和 p_0 , 并具有内能 U_0 开始积分, 得

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

在温度范围不是很大时, $C_v(T)$ 可以近似地看作常数, 因而得

$$U(V,T) = U_0(V_0, T_0) + C_V(T - T_0) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right)$$
 (3.62)

内能随着容积增加. 这从微观观点是很清楚的, 因为粒子平均相距远了, 而粒子间的相互作用是吸引力. 对很大的容积(即小的粒子密度), (3.62)式变成理想气体的结果, 即容积 V 越大, U 随 V 的增加越小. (练习 3.8 完)

练习 3.9 范德瓦耳斯气体的熵

在一定的粒子数下计算范德瓦耳斯气体的熵与温度和容积的函数关系.

解:根据(3.50)(3.51)以及(3.56)等式,有

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V} dT + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{T} dV$$

$$= \frac{1}{T} C_{V}(T) dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{T} + p \right) dV$$

$$= \frac{1}{T} C_{V}(T) dT + \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{V} dV$$

范德瓦耳斯气体的 $\partial p/\partial T|_V$ 已经在上一个练习里计算了,将(3.61)式代入,得

$$dS = \frac{1}{T}C_V(T)dT + \frac{Nk}{V - Nb}dV$$

从初态 T_0 , V_0 及熵 S_0 对上式积分,得

$$S(V, T) - S_0(V_0, T_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT + Nk \ln \frac{V - Nb}{V_0 - Nb}$$

在温度差不是很大时(≈ 100 K),可以把 $C_{\rm V}$ \approx 常数,因而得

$$S(V, T) = S_0(V_0, T_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V - Nb}{V_0 - Nb}$$

若将容积中减去粒子的体积 Nb, 范德瓦耳斯气体的熵与理想气体的熵几乎是相同的. (练习 3.9 完)

第 4 章

热力学势

熵极大原理

热力学第二定律断言,一孤立系统达到平衡时熵达到极大.从微观角度看,是达到最概然的状态,即微观状态数最大的状态.

在一孤立系统中, 所有自发的过程(不可逆过程)都使熵增加, 一直到平衡态达到熵极大:

$$dS = 0, \quad S = S_{max} \tag{4.1}$$

在另一方面,我们从力学、电动力学以及量子力学知道,一个不孤立的系统总趋向于减少它的能量.例如,力学系统趋向势能小的状态.雨滴掉到地上,从最初的势能变成动能再变成热能.同样的论证可以用于单摆,最后由于摩擦的作用达到了静止(平衡)点,即势能最小点.然而,上面两个例子若把热能也计算入内,则总能量是不变的.只是以热能的形式统计地分布在更大

数目粒子(地球,支架)中而已.在这些过程中,孤立的总系统(地球+空气+雨滴,或单摆+空气+支架)的熵是增加了.这使我们推测,能量的趋于极小可以追溯到熵的趋于极大.这一点可以借助于热力学定律得到理解.为了此目的,我们考虑一包含了两个分系统的孤立系统(参见图 4.1). 让系统 1 作一定量的功, δA_1 <0,例如由于有不同的势能.

$$\begin{vmatrix} dU_1 = \delta A_1 \\ \delta Q_1 = 0 \\ S_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} dU_2 \\ \delta A_2 + \delta Q_2 \\ S_2 \end{vmatrix}$$

图 4.1 所考虑的系统

在变化过程中, 分系统 1 与外界没有交换任何热量. 对可逆过程我们有

$$\delta Q_1 = T dS_1 = 0 \tag{4.2}$$

因此熵 S_1 保持常数. 若我们让 δA_1 的 ϵ 比例部分作为热, $(1-\epsilon)$ 比例部分作为功给分系统 2, 则有

$$dU_2 = \delta Q_2 + \delta A_2 = -dU_1 = -\delta A_1 > 0$$
 (4.3)

$$\delta Q_2 = -\varepsilon \delta A_1 > 0, \quad \delta A_2 = -(1-\varepsilon)\delta A_1 \tag{4.4}$$

若热传给分系统2时保持温度不变,则有:

$$\delta Q_2 = T dS_2 > 0 \tag{4.5}$$

由于 S_1 =常数,而 $dS_2>0$,则孤立系统经过系统 1 作功转化成热给系统 2 后熵是增加了,系统 1 的内能是减少了.我们进一步可以注意到,只要系统 1 可以作功这过程就是自发的,一直到总系统的熵达到极大.功转变成热常常是一不可逆过程,而且一直进行到没有更多的功能完成为止(单摆).

这个结果可以表达的更一般:一个非孤立的系统,在熵为常数时($\delta Q = 0$),朝着能量极小前进.这里已经假定至少功 δA_1 的一部分转化成热.然而,若相反 $\epsilon = 0$, $\delta A_1 = -\delta A_2$,则 $S_1 = 常数$, $S_2 = 常数.(因为 <math>\delta Q_2 = 0$).则过程是可逆的,不能自发发生.如上所述,能量极小原理可以从熵极大原理推导而来.

熵和内能作为热力学势的函数

在很多例子中我们已经看到, 熵或内能分别是主要的状态量. 若它们作为孤立系统的自然变量(U, S, V, N, \cdots)的函数已经知道, 则所有其它热力学量就都知道了. 例如, 若知道 $U(S, V, N, \cdots)$, 则

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \cdots$$
 (4.6)

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V, N, \dots}, \quad -p = \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{S, N, \dots}, \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N}\Big|_{S, V, \dots}, \quad \dots$$
 (4.7)

温度、压强以及化学势作为自然变量的函数都知道了. 同样的结果可以从熵 $S(U, V, N, \cdots)$ 获得, 若我们将(4.6)式整理一下得:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN - \cdots$$
 (4.8)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{V, N, \dots}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{U, N, \dots}, \quad -\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{U, V, \dots}, \quad \dots$$
 (4.9)

(4.7)与(4.9)式分别为系统的状态方程. 另一方面, 若所有的状态方程都知道了, 则熵与内能作为自然变量的函数,可以通过积分分别计算.

例 4.1 理想气体的熵

我们将通过例子来证明以上的论点. 让我们考虑理想气体的熵, 由(2.40)式给出,

$$S(N,T,p) = Nk \left[s_0(T_0,p_0) + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right]$$

若把它重新以独立变量 U, N, 和 V 的函数形式写出, 用 U = 3NkT/2 和 pV = NkT 代替原来的变量 (以及 $U_0 = 3N_0kT_0/2$ 和 $p_0V_0 = N_0kT_0$),我们得到:

$$S(N, V, U) = Nk \left[s_0(N_0, V_0, U_0) + \ln \left\{ \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right]$$
(4.10)

根据式(4.9), 所有理想气体的状态方程都可以从已知的(4.10)式通过求偏导数得到,

$$\frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{N,V} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2}Nk \frac{1}{U} \Rightarrow U = \frac{3}{2}NkT \tag{4.11}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{N=U} = \frac{p}{T} = Nk \frac{1}{V} \Rightarrow pV = NkT$$
 (4.12)

$$\frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{U,V} = -\frac{\mu}{T} = k \left[s_0 + \ln \left\{ \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right] - \frac{5}{2}k \tag{4.13}$$

将(4.11)和(4.12)代入(4.13), 得化学势为:

$$\mu(p,T) = kT\left(\frac{5}{2} - s_0\right) - kT\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}$$
 (4.14)

这与(2.77)相符,只差一个常数.

比较两式可以得到 $\mu_0 = (5/2 - s_0)kT_0$. 要记住, 根据(4.14)化学势没有独立的状态方程, 只是通过吉布斯-杜哈姆关系式与T 及p 联系而已.(例 4.1 完)

然而,对状态函数(基本关系式) $S(U,N,V,\cdots)$ 的了解提供了更多的信息. 若熵在 U,N, V,\cdots 变化时增大,则相应的过程是自发和不可逆的. 系统的平衡态最后是熵作为变量(U,N, V,\cdots)的函数达到极大值. 由于熵的这种性质,故它被称为所谓的热力学势(后面我们将熟悉具有类似性质的其它的"势"). 正如力学中的势能一样,熵告诉我们系统最稳定(平衡)状态的信息. 正如力学中的势能差一样,熵差在一孤立系统中是过程发生的原因. 总之,状态函数 $S(U,N,V,\cdots)$ 或其等价的 $U(S,N,V,\cdots)$ 包括了系统最主要的状态方程的知识.

广延量 U, S, N, V, \cdots 对一孤立系统是很有用的,它们在平衡时均是常数. 但是实际上,例如对一个热源,这些状态变量就常常不适用了. 例如,实验上更容易控制的不是熵,而是相应的强度量,如温度. 同样的,在很多情况下优先选压强(例如大气压)作为变量而不是体积等等. 因此有理由去找另外的热力学势,它们的作用与熵和内能类似,但是依赖于强度量. 因此,我们的目的是,例如,在内能 $U(S, N, V, \cdots)$ 中做一个从熵 S 到强度量 $T = (\partial U/\partial S)|_{V, N}$ 的转换.

我们需要的变换是在经典力学中熟知的勒让德(Legendre)变换。应用该变换时,把拉格朗日函数 $L(q_v,q_v)$ 中的广义速度 q_v 用新变量,广义动量 $p_v=\partial L/\partial q_v$ 来代替。由于

$$H(q_{\nu}, p_{\nu}) = \sum_{\nu} q'_{\nu} p_{\nu} - L(q_{\nu}, q'_{\nu}) \qquad (4.15)$$

可以得到 $H(q_v, p_v)$, 它与 $L(q_v, q_v)$ 等价但它与新变量 p_v 有关. 证明是简单的, 从微分可得:

$$dH = \sum_{\nu} \left\{ p_{\nu} d\dot{q}_{\nu} + \dot{q}_{\nu} dp_{\nu} - \frac{\partial L}{\partial q_{\nu}} dq_{\nu} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\nu}} d\dot{q}_{\nu} \right\}$$

$$= \sum_{\nu} \left\{ \dot{q}_{\nu} dp_{\nu} - \frac{\partial L}{\partial q_{\nu}} dq_{\nu} \right\}$$
 (4.16)

这里只有 $\mathrm{d}p_{\nu}$ 与 $\mathrm{d}q_{\nu}$ 出现. 现在我们要在热力学中更广泛地考虑勒让德变换.

勒让德变换

首先,我们限制在一个变量的情况. 结果很容易推广到几个变量. 设 f(x)是变量 x 的函数,其全微分为

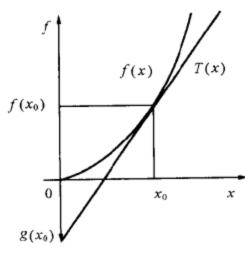


图 4.2 勒让德变换关系图

 $df = \frac{\partial f}{\partial x} dx = p(x) dx \tag{4.17}$

函数 p(x) = f'(x)给出曲线 f(x)在每一点的斜率(假定函数在每一点上都是可微的). 勒让德变换的任务是找到一个新变量 p(x) = f'(x)的函数 g(p), 它与函数 f(x) 是等价的,即包含了同样的信息. 因此,我们必须能单值地从函数 f(x)计算 g(p) 或反之. 新的函数 g(p)用图 4.2 就可说明,变量 p是函数 f(x)的斜率. 为此目的,我们考虑在点 $(x_0, f(x_0))$ 函数 f 的切线与f 轴的截点. 切线方程为:

$$T(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0)$$
 (4.18)

因而与 y 轴的交点 g = T(0) 为

$$g(x_0) = f(x_0) - x_0 f'(x_0) \tag{4.19}$$

是点 x_0 的函数. 我们称任意点 x 的函数 g(x)为 f(x)的勒让德变换. 即

$$g = f - xp \quad \sharp \Phi \quad p = \frac{\partial f}{\partial x} \tag{4.20}$$

换句话说, g(x)是 f 在点(x, f(x))的切线与 y 轴相交的交点的值.

我们现在要证明 g 只依赖于斜率 p = f'(x). 为此目的, 我们对(4.20)式微分:

$$dg = df - p dx - x dp (4.21)$$

将(4.17)代入,得

$$dg = -xdp (4.22)$$

因此, g 只与变量 p 有关. 要明确计算 g(p), 我们必须在(4.20)式中消去 x,

$$g(x) = f(x) - xf'(x)$$
 (4.23)

其中,用到下式

$$p = f'(x) \tag{4.24}$$

然而, 若(4.24)式能单一地解出 x 来, 即存在 f'的反函数 f'^{-1} . 则可以将下式

$$x = f'^{-1}(p) (4.25)$$

代入(4.23)式而得到显函数

$$g(p) = f(f'^{-1}(p)) - f'^{-1}(p)p \tag{4.26}$$

例 4.2 $f(x) = x^2$,

$$f(x) = x^2, \quad f'(x) = p = 2x$$
 (4.27)

其勒让德变换为

$$g(x) = x^2 - px (4.28)$$

其反函数 f'^{-1} 是存在的, 从(4.27)式可以计算得

$$f'^{-1}(p) = x = \frac{1}{2}p$$

将其代入(4.28) 式, 得

$$g(p) = \frac{1}{4}p^2 - \frac{1}{2}p^2 = -\frac{1}{4}p^2$$

其微分为

$$dg = -\frac{1}{2}pdp = -xdp$$

与(4.22)的结果相同.(例 4.2 完)

因此很清楚,要让单值的勒让德变换存在,必须方程(2.24)表现为双向单值映射,即每一个x值惟一地得到一个具有确定值的斜率p,并且反过来也一样.从数学上知道,若(4.24)式能反过来,则函数 f'(x)严格单值.因此只有 f'(x)严格单值,勒让德变换才存在.若 f'(x)不是严格单值,有几个x值属于同一斜率p,则变换就不再惟一.

例 4.3 f(x) = x

$$f(x) = x$$
, $f'(x) = 1 = p$

最后一个等式不能解出 x. 特别是, 勒让德变换得

$$g(x) = x - px = x - x = 0$$

即它不可能保持与 f(x)同样的信息. (例 4.3 完)

下面我们证明, 从勒让德变换可以单一地重新构造原始函数 f(x). 根据(4.20)式, 有

$$f(p) = g(p) + xp \tag{4.29}$$

在这方程中,我们可以惟一地以x代替p.根据(4.22)式,有

$$x = -g'(p) \tag{4.30}$$

由于 f'(x) 严格单值,则反函数(4.25)也是严格单值.因此从(4.30)式能够惟一地解出p(x). 把它代入(4.29)式,我们重新得到惟一的 f(x).

练习 4.4 反变换

让我们再一次考虑例 4.2.

$$g(p) = -\frac{1}{4}p^2$$

若计算

$$-x = g'(p) = -\frac{1}{2}p$$

则可以解出 p(x). 在这情况下, (4.29)式成为

$$f(p) = -\frac{1}{4}p^2 + xp$$

若代入 p(x), 就成为

$$f(x) = -x^2 + 2x^2 = x^2$$

这与初始函数完全相同. (练习 4.4 完)

把勒让德变换推广到多变量函数是显然的. 例如, 给出函数 f(x, y)后,其全微分为

$$df = p(x, y)dx + q(x, y)dy$$
 (4.31)

这里有

$$p(x,y) = \frac{\partial f}{\partial x} \bigg|_{y} \quad \text{fit} \quad q(x,y) = \frac{\partial f}{\partial y} \bigg|_{x} \tag{4.32}$$

若变量 x 被 p 所代替, 得到

$$g(x,y) = f(x,y) - xp$$
 (4.33)

其全微分为

$$dg = df - pdx - xdp$$

$$= -xdp + qdy$$
(4.34)

这里 g 只是 p 与 y 的函数. (4.32)的第一式必须对所有的 y 值都有反函数,才能明显地计算出 g(p,y). 然后可以计算函数 x(p,y)并且将其代入(4.33)式,因此函数 g(p,y)就已知了. 同样,我们可以同时以 p 和 q 代替 x 和 y,为此目的,我们计算

$$h(x,y) = f(x,y) - px - py$$
 (4.35)

要明显地得出 h(p,q), 必须能解出(4.32)方程组的 x(p,q)和 y(p,q). 然后把这函数代入(4.35)式中, 并明显地获得新函数 h(p,q), 它完全等价于原来的函数 x(p,q).

由于可解的条件的限制,勒让德变换的存在要求很强的假定.我们必须对每一个特殊的情况都要判别是不是可解的.然而,我们可以将变量限制在这些假定满足的某些范围内,相当于可以分段地定义勒让德变换,在下一节我们将研究勒让德变换在热力学中的广泛用途.

自由能

我们从作为自然变量的函数内能 $U(S,V,N,\cdots)$ 出发,变量 S, 熵,将用温度 $T=\partial U/\partial S|_{V,N}\cdots$ 来代替.为此目的,用勒让德变换

$$F = U - TS = - pV + \mu N \tag{4.36}$$

F 被称为自由能,或亥姆霍兹(Helmholtz)势.这里,我们已经用了欧拉方程(2.72)式.U 的全微分为

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \cdots$$
 (4.37)

F的全微分相应地为

$$dF = dU - SdT - TdS$$

$$= -SdT - pdV + \mu dV + \cdots$$
(4.38)

因此,自由能为T,V,N,…的函数,与内能包含了完全相同的信息,但它依赖于温度而不是依赖于熵.从 (4.38)式可以得到状态方程

$$-S = \frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V, N, \dots}, \quad -p = \frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T, N, \dots}, \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T, V, \dots}, \quad \dots$$
 (4.39)

为了了解自由能的重要性,我们考虑一个在一恒温 T 的热源中的非孤立的系统(如图 4.3). 总系统(包括热源)必须是孤立的. 因此,第二定律可以直接用于总系统. 在总系统中,不可逆过程发生了,一直到达到平衡,熵达到极大再也不变为止.



$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{beth} \geqslant 0 \tag{4.40}$$

这里, 我们已经把总熵分成热源的与系统的两部分.

由于系统与热源相互接触,它们之间可以交换热量,同时也可能作功. 图 4.3 等温系统根据第一定律,这些会导致系统的内能的变化.设 $\delta Q_{\rm sys}$ 为系统与热源交换的热(系统吸热), $\delta W_{\rm sys}$ 为系统与热源交换的功(热源给系统作功).根据第一定律,两分系统内能的变化为:

$$dU_{\text{sys}} = \delta Q_{\text{sys}} + \delta W_{\text{sys}}, \quad dU_{\text{bath}} = \delta Q_{\text{bath}} + \delta W_{\text{bath}}$$
 (4.41)

由于总系统是孤立的, 对可逆过程, 必须有

$$\delta Q_{\rm sys} = -\delta Q_{\rm bath} \quad \text{fl} \quad \delta W_{\rm sys} = -\delta W_{\rm bath}$$
 (4.42)

当学习第二定律时我们讨论了下列不等式,这些不等式对分系统也成立:

$$T dS = \delta Q_{rev} \geqslant \delta Q_{irr} \quad \text{fil} \quad \delta W_{rev} \leqslant \delta W_{irr}$$
 (4.43)

这些关系式在(2.50)式中已经碰到过了, 我们注意到系统就有:

$$dU_{\text{sys}} - TdS_{\text{sys}} = \delta W_{\text{sys}}^{\text{rev}} \leqslant \delta W_{\text{sys}}^{\text{irr}}$$
 (4.44)

当温度为常数时,可以写成如下形式:

$$dF_{sys} = d(U_{sys} - TS_{sys}) = \delta W_{sys}^{rev} \leq \delta W_{sys}^{irr}$$
 (4.45)

在等温下,系统自由能的变化表示系统在可逆过程所作的功.这功常常比不可逆过程所作的功要小(包括符号).

对可逆过程, (4.40)式的等号成立, 因此有 $dU_{sys} = TdS_{sys} + \delta W_{sys}^{rev}$:

$$dS_{\text{bath}} = -dS_{\text{sys}} = -\frac{\delta Q_{\text{sys}}}{T} = -\frac{1}{T} (dU_{\text{sys}} - \delta W_{\text{sys}}^{\text{rev}})$$
(4.46)

若将此式代入(4.40),则得对孤立的等温可逆过程($dS_{tot}=0$)有

$$T dS_{tot} = T dS_{sys} - dU_{sys} + \delta W_{sys}^{rev}$$

$$= - dF_{sys} + \delta W_{sys}^{rev} = 0$$
(4.47)

或对不可逆过程有

$$T dS_{tot} = -dF_{sys} + \delta W_{sys}^{irr} \geqslant 0$$
 (4.48)

很清楚,对一个等温系统,自由能的重要性与熵对孤立系统一样.让功 $\delta W_{sys} = 0$,则总孤立系统的熵达到极大,恰巧是等温的分系统的自由能达到极小.尤其是,在等温系统中,减少自由能的过程是自发且不可逆地发生的.因为

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS \leq 0, \quad \exists \ \delta W = 0 \ D \ T = 常数$$
 (4.49)

自由能提供了熵极大与能量极小原理的综合.一个等温系统,如果它与外界只能交换热,不能对外界作功,总是趋向减小它的自由能,即只能减小能量同时增加熵.例如,还可以有这样的结果,一等温过程可以增加内能,即有能量输入,这并不妨碍过程自发地发生,只要在给定的温度下, TdS 项比 dU 项(从热源获得的能量)大.

一般讲, 等温系统若与外界不能交换功, 则必然努力减少自由能, 不可逆过程将发生, 一直到自由能达到极小.

$$dF = 0, \quad F = F_{\min} \tag{4.50}$$

例 4.5 从溶液中沉淀

碳酸镁在一混合有镁离子和碳酸根离子的含水的溶液中沉淀是自动发生的,

$$Mg_{sq}^{2+} + CO_{3sq}^{2-} \longrightarrow MgCO_{3solid}$$

因为能量的增加 $\Delta U \approx 25.1$ kJ/mol 比熵增加的有关项 $T\Delta S \approx 71.1$ kJ/mol(在室温下)要小得多. 这例子说明了对熵的概率说法必须非常小心. Mg 与 CO₃ 离子结合成固态而沉淀看起来似乎比离子均匀分布在溶液中的熵要小, 然而测量 ΔU 与 ΔS 的结果说明并非如此. 理由是:离子在水溶液中被水分子有规则的水化外壳所包围. 把这个很有序的水外壳打破增加的熵, 要比离子凝聚成固态减少的熵要多. (例 4.5 完)

同样,在一等温过程,若内能的减少比熵的减少大,也会自动地发生.当然,增加熵同时又减少能量的过程必然自动发生.

对自由能的应用不限于等温系统. 只是对等温系统的说明特别清楚. 在原则上自由能可以从内能经过勒让德变换而得到. 它与内能是等价的. 尤其是, 可以从自由能计算内能, 以及所

有状态方程. 因而它是一个热力学势.

例 4.6 理想气体的自由能

我们下面计算理想气体的自由能.为此目的,我们解方程(4.10)而得到内能 U(S,V,N)

$$U(S, V, N) = U_0 \left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} \exp\left\{\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\}$$
(4.51)

现在自由能的形式为

$$F = U - TS \tag{4.52}$$

要得到 F(T, V, N), 必须把(4.52)式中的 S 用 T 明确表达. 由于

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{N_1 V_2 \dots} = U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right) \frac{2}{3Nk}$$

从上式可以解得 S(T, V, N):

$$S(T, V, N) = Nk \left[s_0 + \ln \left\{ \left(\frac{3}{2} \frac{NkT}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right]$$

将此 S 代入(4.52), 得

$$F(T,V,N) = \frac{3}{2}NkT - NkT\left[s_0 + \ln\left\{\left(\frac{3}{2}\frac{NkT}{U_0}\right)^{3/2}\left(\frac{N_0}{N}\right)^{5/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\right]\right]$$

代入 $U_0 = 3N_0kT_0/2$, 得

$$F(T, V, N) = NkT \left[\frac{3}{2} - s_0 - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right]$$
(4.53)

这里 s_0 是确定熵标度的常数. 它与 T_0 , N_0 及 V_0 一起提供了在参考状态下的自由能 F_0 (T_0 , V_0 , N_0). 因而与热力学通常所作那样, (4.53)式只是表示了与参考态的差.

现在我们证明 F(T, V, N) 与 U(S, V, N)或 S(U, V, N)一样,包含了所有的状态方程.为此目的,我们只要去计算 F 关于相应变量的偏导数就可以了:

$$S(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V, N} = Nk \left[s_0 + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right]$$
(4.54)

$$p(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T, N} = \frac{NkT}{V}$$
 (4.55)

$$\mu(T, V, N) = \frac{\partial F}{\partial N} \bigg|_{T, V} = kT \left[\frac{5}{2} - s_0 - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right]$$
(4.56)

与其反变换

$$U(T, V, N) = F(T, V, N) + TS = \frac{3}{2}NkT$$
 (4.57)

在一起,自由能就完全与 U(S,V,N)或 S(U,V,N) 等价,后者只要在式(4.54—4.56)中消去相应的变量就行了.(例 4.6 完)

在这一节的最后,我们将从本质上解释内能与自由能之间的差别. 当然,我们可以借助于理想气体的状态方程,把理想气体的内能 U(S,V,N)直接用其它变量写出. 例如,我们熟知

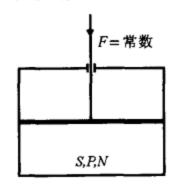
的 U(T,V,N),

$$U(T, V, N) = \frac{3}{2}NkT$$
 (4.58)

注意,无论如何,U(T,V,N)与F(T,V,N)是不同的物理量,当我们与(4.57)式比较就会很快坚信这一点.例如,对一等温系统,在平衡时自由能达到极小,但内能却并不一定.不同点还在于F(T,V,N)包含了热力学的全部信息,与U(S,V,N)一样.相反,在U(T,V,N)中,信息被丢失了.若没有其它状态方程的帮助,不可能从U(T,V,N)确定熵,而自由能却可以通过 $-S=\partial F/\partial T|_{V,N}$ 得到熵.

焓

在彻底地讨论了自由能与一对变量 T 与 S 的勒让德变换原理以后,将这一方法用于另外



一对变量就不困难了. 在化学中过程中,对在等压(大气压)下进行的反应特别感兴趣,因为通常化学反应总是在敞开的容器中进行,即直接在大气压的影响下进行(见图 4.4). 因此,我们将把内能 $U(T,V,N\cdots)$ 中的变量 V 变换成变量 p. 由于项 – pdV 在内能的微分中出现负号,因而我们在勒让德变换中也变化符号:

$$H = U + pV = TS + \mu N$$
 (4.59)

(4.59)式定义了焓,它也是一个热力学势,变量为S,p和N.焓的全微分为

图 4.4 等压系统(p=常数) 若禁止与周围交换热,则系 统也是绝热的.

$$dH = dU + p dV + V dp$$

$$= T dS + V dp + \mu dN + \cdots$$
(4.60)

若焓 $H(S, p, N, \dots)$ 已知,则其它热力学量可以从焓的偏导数而得到,与内能与自由能一样.

$$T = \frac{\partial H}{\partial S}\Big|_{p, N, \dots}, \quad V = \frac{\partial H}{\partial p}\Big|_{S, N, \dots}, \quad \mu = \frac{\partial H}{\partial N}\Big|_{S, p, \dots}, \quad \dots$$
 (4.61)

与所有其它热力学势一样,原则上任何系统的焓都可以计算. 然而,对等压(p=常数,dp=0)与绝热(δQ =0)的系统,焓特别有用. 这样的系统与外界不交换热,但是可以反抗外压强膨胀体积完成体积功($\delta W_{vol}^{rev} = - p dV$),也可以用其它的方式与外界交换功(如: $\delta W_{other}^{rev} = \mu dN$ 等). 因此,与外界交换的可逆功为 $\delta W_{vol}^{rev} = \delta W_{vol}^{rev} + \delta W_{other}^{rev}$.

特别对等压系统(p=常数, dp=0), 在第一定律 $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + \delta W_{other} - p dV$ 的帮助下, 我们发现, 对在等压下的可逆变化, 得

$$dH|_{p} = d(U + pV)|_{p} = (dU + pdV + Vdp)_{p} = dU|_{p} + pdV|_{p}$$

$$dH|_{p} = \delta Q|_{p} + \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}|_{p}$$
(4.62)

对一等压系统, 焓的变化刚好等于与外界交换的热量和可利用功, 后者不是简单地反抗外压强作的体积功. 若系统在变化时不对外作可利用功(外界也不对系统作这样的功), 则有dH_p = δQ _p. 在这种情况下, 焓的变化给出了与外界交换的热. 换句话说, 测量热可以确定焓的变化. 这方法非常像系统在等容时与外界没有功的交换, 有dU_v = δQ _v. 因 dU = δQ + δW , δW = 0, 故热的交换与内能的变化等量.

让我们特别考虑等压并绝热的系统,由于 p=常数和 $\delta Q=0$.根据(4.62)式有

$$dH|_{p, ad} = \delta W_{other}^{rev}|_{p, ad}$$
 (4.63)

(下标 ad 表示绝热过程)对一等压以及绝热的过程,焓的变化是除了体积功以外的系统对外(或外界对系统)作的有用功.这种说法与(4.45)式对等温系统的自由能变化情况相当.另外,对不可逆过程, $\delta W_{other}^{rev} \leq \delta W_{other}$ 成立,因而有

$$dH|_{p, ad} = \delta W_{other}^{rev}|_{p, ad} \leq \delta W_{other}^{irr}|_{p, ad}$$
 (4.64)

对不可逆过程不可能完成最大的有用功,即所谓的可逆功.尤其对在一等压并绝热系统的不可逆过程,如果 $\delta W_{other}^{irr} = 0$,即没有完成任何有用功,则我们有

$$dH \leqslant 0 \tag{4.65}$$

在一个绝热的和等压的系统中,留给我们的只有发生不可逆过程,这过程使焓减小,一直到焓达到极小值.

$$dH = 0, \quad H = H_{\min} \tag{4.66}$$

焓与内能非常相似. 在等压下的一个系统, 状态变化的很多情况是作体积功, 这时用焓来考虑是明确的.

例 4.7 理想气体的焓

我们再一次从(4.51)式和下式出发

$$H = U + pV \tag{4.67}$$

要明确地计算 H(S, p, N), 必须用(4.51)式消去 V, 根据

$$-p = \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{S_1, N_2, \dots} = -\frac{2}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/3} \frac{V_0^{2/3}}{V^{5/3}} \exp\left\{\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\}$$
(4.68)

从(4.68)式解出 V 后代入(4.67). 首先, 我们有

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{2}{3} \frac{U_0}{pV_0}\right)^{3/5} \left(\frac{N}{N_0}\right) \exp\left(\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right)$$

将此式代入 (4.67), 得

$$H(S, p, N) = U_0 \left(\frac{N}{N_0}\right) \left(\frac{2}{3} \frac{U_0}{pV_0}\right)^{-2/5} \exp\left\{\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\} + pV_0 \left(\frac{2}{3} \frac{U_0}{pV_0}\right)^{3/5} \left(\frac{N}{N_0}\right) \exp\left\{\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\}$$

若将两项合并, 得

$$H(S, p, N) = \frac{5}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{2}{3} \frac{U_0}{p V_0} \right)^{-2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\}$$

利用 $U_0 = 3N_0kT_0/2 = 3p_0V_0$,我们可以把常数写成如下形式:

$$H(S, p, N) = \frac{5}{3} U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/5} \exp \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\}$$
(4.69)

和通常一样, 焓准确到一附加常数, 该常数通过选择 $S=Nks_0$, $N=N_0$ 以及 $p=p_0$ 而得到 $H_0=5U_0/3$. (例 4.7 完)

练习 4.8 从焓计算状态方程

证明将(4.61)式用于理想气体,从(4.69)式得到理想气体状态方程.

解:由

$$T(S, p, N) = \frac{\partial H}{\partial S} \Big|_{p, N}$$

$$= \frac{2U_0}{3N_0 k} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \exp\left\{\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\}$$
(4.70)

$$V(S, p, N) = \frac{\partial H}{\partial p} \Big|_{S, N}$$

$$= \frac{2U_0}{3p_0} \left(\frac{N}{N_0}\right) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-3/5} \exp\left\{\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\}$$
(4.71)

将两式相除,从(4.70)和(4.71) 中消去 S, 马上得

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

这就是理想气体定律. 同样可以用反变换

$$U = H - pV$$

得到内能. 将(4.71)式乘以 p 并从(4.69)减去, 可得

$$U(S, p, N) = U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)\left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\}$$

比较上式和(4.70)最后两因子可得

$$U(T, V, N) = U_0 \frac{N}{N_0} \frac{3}{2} \frac{N_0 kT}{U_0} = \frac{3}{2} N kT$$

即为理想气体的内能, 当然也可以重写成 U(S,V,N). 最后, 化学势为

$$\mu = \frac{\partial H}{\partial N}\Big|_{S, p} = \frac{5U_0}{3N_0} \left(1 - \frac{2S}{5Nk}\right) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \exp\left\{\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right\}$$

利用(4.70)式把最后两个因子消去得:

$$\mu = \frac{5}{2}kT\left(1 - \frac{2S}{5Nk}\right) \tag{4.72}$$

若从(4.70)式解出 S(N,p,T)并代入(4.72)式,并由 $U_0 = 3N_0kT_0/2$,得

$$\mu(p,T) = kT \left[\frac{5}{2} - s_0 - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right]$$

若将 $\mu(p_0, T_0) = kT_0(5/2 - s_0)$ 代人,则与前面计算的理想气体化学势一致.(练习 4.8 完)

在焓的帮助下,很多特殊系统的各种热力学势是很有用的. 若我们对一等容系统加热 δQ ,由于 $\mathrm{d} W = 0$,

$$dU = \delta Q|_V \tag{4.73}$$

热直接增加了内能. 因而等容比热为

$$C_V = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} \bigg|_V = \frac{\partial U}{\partial T} \bigg|_V \tag{4.74}$$

然而, 若增加热是在等压下, 系统的体积一般要变化, 并作一定量的功. 则:

$$dU = \delta Q |_{p} - p dV \tag{4.75}$$

用内能来描述这一过程就不太方便,因为不但温度要变,体积也要变.但在等压下,(4.75)式可以简化为

$$dH = d(U + pV) = \delta Q|_{p}$$
 (4.76)

与(4.73)类似. 因此, 等压时的比热为

$$C_{p} = \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial T} \bigg|_{p} = \frac{\partial H}{\partial T} \bigg|_{p} \tag{4.77}$$

若将(4.69)在(4.70)式的帮助下重新写成 H(T,p,N),则对理想气体有

$$H(T, p, N) = \frac{5}{2}NKT$$
 (4.78)

这也可以直接从 $H = U + pV = \frac{3}{2} NkT + NkT$ 得到. 因此对理想气体有

$$C_p = \frac{5}{2}Nk \tag{4.79}$$

同时有

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \tag{4.80}$$

定压比热比定容比热要大 Nk, 这是由于部分热 δQ , 转换成反抗外压强 p 的所作功.

在等压下发生一反应, 若焓被释放, 称为放热反应; 若反应增加焓(只有在对系统作功时才会发生), 则为吸热反应.

图 4.5 是一个典型的放热反应(即 H_2 与 O_2 化合成 H_2 O),显示了焓随质量反应坐标(即产物浓度)变化的典型过程.要破坏分子 H_2 与 O_2 ,活化能是必须的.这里,释放了焓 ΔH .在化学中,反应焓的测量是很简单的,利

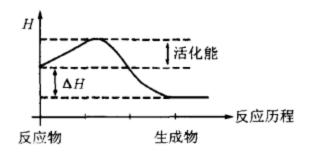


图 4.5 化学反应时的焓

用一个量热计测量反应释放的热就行了. 因为 $dH = \delta Q_p$;因此,假如在等压下将热加到一个已知热容量的水槽中,则测量水槽升高的温度就可以测得反应的焓的变化. 由于焓是状态量,一种反应所得的焓的差别是一样的,与得到反应产物的途径没有关系.

例 4.9 反应焓

例如碳与氧气反应生成二氧化碳, 反应式如下

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad \Delta H = -394 \text{ kJ/mol}$$

然而, 这反应也可由两个分步骤完成:

$$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$$
 $\Delta H = -111 \text{ kJ/mol}$
 $CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$ $\Delta H = -283 \text{ kJ/mol}.$

这里,在第一步先产生一氧化碳.总的焓在两种方法都一样.生成物与反应物之间的焓的差别与 反应的过程无关的结论,有时称为赫斯(Hess)原理.

自由焓

对一个温度与压强都给定的系统,我们可以从内能 $U(S,V,N,\cdots)$ 对两个变量 S 与 V 作勒让德变换:

$$G = U - TS + pV \tag{4.81}$$

相应的热力学势称为自由焓,它在1875年由吉布斯引入,因而又称为吉布斯势.自由焓的全微分为

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$= -SdT + Vdp + \mu dN + \cdots$$
(4.82)

因此, G 仅仅依赖于 T, p 和 N. 若 G(T, p, N)知道了, 我们可以通过偏导得到所有其它的量,

$$-S = \frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{p,N,\dots}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}\Big|_{T,N,\dots}, \quad \mu = \frac{\partial G}{\partial N}\Big|_{T,p,\dots}, \quad \dots$$
 (4.83)

上式再一次提供了系统的状态方程. 应用在任何情况下都成立的欧拉方程, 我们可以更清楚地认识吉布斯自由焓的意义. 欧拉方程对不再作其它功的单一组分的系统, 有

$$U = TS - pV + \mu N \tag{4.84}$$

与(4.81)式比较很快就得到

$$G = U - TS + pV = \mu N \tag{4.85}$$

方程(4.83)中的第三式对自由焓明显满足,即 $\mu = \partial G/\partial N|_{T,p} = G/N$.因而, G 直接与粒子数成正比,而且每个粒子的自由焓与化学势一致.这种说法,只有在系统只包含一种类型粒子而且与外界不能交换其它形式能量(如电能)时才正确.若不是这种情况,其它项将出现在欧拉方程中.

自由焓对一个给定温度与给定压强的系统来说尤其方便. 这个量代表了自由能(以T代替S)与焓(以p代替V)的综合, 这点也表现在它的命名上.

为了了解自由焓的意义,如图 4.6 所示,我们把一个等温等压的系统与它的周围(热源)组成一个孤立总系统.然后有

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{bath} \geqslant 0 \tag{4.86}$$

等号对应于可逆过程,大于或等于对应于不可逆过程.我们对热源没有更多兴趣,可以在可逆过程的第一定律的帮助下将它括出去.对可逆过 图 4.6 等温与等压系统程有

$$dS_{\text{bath}} = -dS_{\text{sys}} = -\frac{1}{T}(dU_{\text{sys}} + pdV_{\text{sys}} - \delta A_{\text{other}}^{\text{rev}})$$
 (4.87)

对不可逆过程,根据(4.86)式有

$$T dS_{tot} = T dS_{sys} - dU_{sys} - p dV_{sys} + \delta A_{other}^{rev} \ge 0$$
 (4.88)

该式也可以被写成为如下形式 (下标 sys 被忽略),

$$dG = d(U - TS + pV) = \delta A_{\text{other}}^{\text{rev}} \leq \delta A_{\text{other}}^{\text{irr}}$$
 (4.89)

自由焓的变化等于系统在等温等压的可逆过程下对系统所作的功,但其中不包括反抗外压强的体积功.若重点放在可逆过程,则(4.86)和(4.88)式中用等号,从而得到 $\delta G = \delta A_{\text{other}}^{\text{rev}}$.对一不可逆过程,对外作较少的功,而外界对系统则要作更多的功.这在(4.89)中用不等式表示.

因此,一个等温等压系统,让系统自己变化,则不可逆过程将发生一直到自由焓达到极小.

$$dG = 0, \quad G = G_{\min} \tag{4.90}$$

热力学势 G(T, p, N)仍完全等价于我们熟知的 U(S, V, N)或 S(U, V, N),也与 F(T, V, N)及 H(S, p, N)一样,包含了同样的信息.

与焓一样,自由焓对化学是很重要的. 若化学反应在等压(大气压)下进行得很慢,则实际上热力学平衡随时存在,即 T=常数. 很多燃料电池与蓄电池都是这种情况. 因而从电池的初

态与末态的自由焓的差别就可以直接计算从电池获得的电功.一个反应,若自由焓减少,即自 发地发生而且供应能量,称为效能反应;而自由焓增加的反应为吸能反应.

例 4.10 理想气体的自由焓

原则上,我们不需要再计算什么了,因为有

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p)$$

而且 $\mu(T, p)$ 已经知道(参考例 2.8). 然而, 从勒让德变换来计算自由焓并得到同样的结果还是有意义的. 不过我们不需要做全部的变换

$$G = U - TS + pV$$

而只要用自由能变换就足够了

$$G = F + pV$$

在理想气体的情况下, 这个变换特别简单, 根据(4.53)与(4.55)式得

$$G = NkT \left[\frac{3}{2} - s_0 - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right] + NkT$$

$$= NkT \left[\frac{5}{2} - s_0 - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right]$$

若让 $\mu_0(p_0, T_0) = kT_0(5/2 - s_0)$, 则与例 2.8 的结果完全一致, 差别就是多一个因子 N. (例 4.10 完)

练习 4.11 吉布斯-亥姆霍兹方程

证明自由焓与其对温度的偏导数,可以通过吉布斯-亥姆霍兹方程与系统的焓联系起来.

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p} = - T^{2} \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_{p}$$

解:我们从焓 H(S, p, N)与自由焓 G(T, p, N)的定义出发. 应用(4.89)式

$$H = U + pV = TS + \mu N$$
 (4.91)

和

$$G = U + pV - TS \tag{4.92}$$

从(4.91)和(4.92)式立刻可以得到

$$H = G + TS \tag{4.93}$$

(4.92)的全微分为

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

由于 $dU = TdS - pdV + \mu dN$, 有

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

另外由于

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{p,N} dT + \frac{\partial G}{\partial p} \Big|_{T,N} dp + \frac{\partial G}{\partial N} \Big|_{T,p} dN$$

比较系数得

$$S = -\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N}$$

将其代入(4.93)式得

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{p,N} \tag{4.94}$$

又由于

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \Big|_{P, N} = \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{P, N} - \frac{G}{T^2} = -\frac{1}{T^2} \left[G - T \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{P, N} \right]$$

(4.94)式又可写为

$$H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \Big|_{p,N}$$

(练习 4.11 完)

若一等温等压系统包含了几种化学组分(粒子种类),则根据推广的欧拉方程(2.72)式,有

$$G = \sum_{i} \mu_i N_i \tag{4.95}$$

若粒子之间具有以下反应

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \cdots \Rightarrow b_1B_1 + b_2B_2 + \cdots$$
 (4.96)

则 A_i 类粒子数的变化 dN_{A_i} 与 B_i 类粒子数的变化 dN_{B_i} 之间有关系 $dN_{A_i} = -a_i dN$ 及 $dN_{B_i} = b_i dN$,这里 dN 是一共同因子(例如变化一个粒子). 因此,我们可以把一个等温等压系统的平衡条件写成:

$$dG = \sum \mu_i dN_i = 0 \tag{4.97}$$

也可以写成

$$dG = \left(-\sum_{i} \mu_{A_{i}} a_{i} + \sum_{i} \mu_{B_{j}} b_{j}\right) dN = 0$$
 (4.98)

由于因子 dN 是任意的, 因此必须有

$$\sum_{i} \mu_{A_i} a_i = \sum_{i} \mu_{B_j} b_j \tag{4.99}$$

这是我们从另外的考虑早已得到的(参考(3.10)式)关系式. 我们已经知道在稀溶液或气体中的 化学势与浓度的关系为

$$\mu_i(p, T, X_i) = \mu_i^0(p, T) + kT \ln X_i \tag{4.100}$$

这里 X_i 是组分 i 的摩尔分数, μ_i^0 是组分 i 在参考状态(例如 $X_i = 1$)的化学势. 若将其代入 (4.98) 式可得:

$$dG = \left(\sum_{i} \mu_{B_{i}}^{0} b_{j} - \sum_{i} \mu_{A_{i}}^{0} a_{i}\right) dN + kT \ln \left\{\frac{(X_{B_{1}})^{b_{1}} (X_{B_{2}})^{b_{2} \cdots}}{(X_{A_{1}})^{a_{1}} (X_{A_{2}})^{a_{2} \cdots}}\right\} dN$$
(4.101)

由于 $\partial G/\partial N = G/N$,即它与粒子数的变化 dN 无关,我们可以让 dN = 1,则得

$$\Delta G(p, T, X_{A_1}, \dots, X_{B_1}, \dots) = \Delta G^0(p, T) + kT \ln \left\{ \frac{(X_{B_1})^{b_1} (X_{B_2})^{b_2} \dots}{(X_{A_1})^{a_1} (X_{A_2})^{a_2} \dots} \right\}$$
(4.102)

量 $\Delta G^0(p, T)$ 是反应(4.96)的特征常数,它与压强和温度有关.平衡时必须有 $\Delta G = 0$,或

$$\frac{(X_{B_1})^{b_1}(X_{B_2})^{b_2}\cdots}{(X_{A_1})^{a_1}(X_{A_2})^{a_2}\cdots} = \exp\left\{-\frac{\Delta G^0(p,T)}{kT}\right\}$$
(4.103)

我们看到,对一等温等压系统,平衡条件 $\Delta G = 0$ 直接导致质量作用定律.尤其是,现在我们对平衡常数的认识更清楚了,它由生成物与反应物在标准浓度下的自由焓的差 ΔG^0 所确定.

对放能的反应,有 ΔG^0 <0,生成物的浓度在平衡时将更大一些.若在这种情况下增加温度,则 $\Delta G^0/kT$ 的绝对值变小,平衡向反应物有利的方向偏移.同样,增加压强平衡向体积较小的方面偏移.因此方程(4.103)也包含了勒夏忒列原理(Le Chatelier)的严格形式,根据此原理平衡态的变化是在力(温度变化,压强变化,或浓度变化)的作用下系统屈服于力的表现.

我们定义在(4.103)中表现出的平衡常数为

$$K(p,T) = \exp\left\{-\frac{\Delta G^{0}(p,T)}{kT}\right\} \tag{4.104}$$

我们可以很普遍地计算平衡常数与压强及温度的关系, 由每个粒子自由焓的变化

$$\Delta G^{0}(p,T) = \sum_{i} \mu_{i}^{0} b_{i} - \sum_{i} \mu_{i}^{0} a_{i}$$
 (4.105)

我们得到

$$\frac{\partial \ln K(p,T)}{\partial p}\bigg|_{T} = -\frac{\Delta v}{kT} \tag{4.106}$$

条件是我们把在给定的 p 与 T 下的每粒子的容积变化用下式表示

$$\Delta v = \frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_{j} \mu_{j}^{0} b_{j} - \sum_{i} \mu_{i}^{0} a_{i} \right) \Big|_{T}$$

$$= \sum_{j} v_{j}^{0} b_{j} - \sum_{i} v_{i}^{0} a_{i}$$

$$(4.107)$$

例如,对理想气体有 v=kT/p. 若在反应中产生比反应前更多的粒子,则因有更多的粒子在给定的 T 与 p 下占据体积,故有 $\Delta v > 0$. 因而(4.106)式的右边是负的,并且在增加压强时平衡常数减小. 这样,因反应物所占体积较小,平衡偏向反应物. 方程(4.106)首先由普朗克(M. Planck)与凡拉(van Lear)提出. 当然,可以乘以摩尔粒子数 1 摩尔= N_A 以及用 $\Delta v \cdot N_A$ 表示变化的摩尔体积. 在分母中就出现了气体常数 $N_{Ak} = R$.

用相同的方法可以找出平衡常数对温度的依赖:

$$\frac{\partial \ln K(p,T)}{\partial T}\bigg|_{p} = \frac{\Delta h}{kT^{2}} \tag{4.108}$$

这里 Δh 为每个粒子的反应焓. 我们有

$$\Delta h = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_j b_j \frac{\mu_j^0}{T} - \sum_i a_i \frac{\mu_i^0}{T} \right) \bigg|_{p}$$
 (4.109)

根据吉布斯-杜亥姆关系, 这是普遍成立的, 由于 $\partial \mu/\partial T|_p = -s = -S/N$, 而且 H = U + pV = $\mu N + TS$, 所以

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \bigg|_{p} = -\frac{\mu}{T^2} - \frac{s}{T} \tag{4.110}$$

因此 $h = H/N = \mu + Ts$ 是每个粒子的焓. (4.108)式由凡霍夫得出. 只要每粒子(或每摩尔)反应焓已知, 平衡常数随温度的变化就知道了. 例如, 若 $\Delta h > 0$, 即在等压与等熵(没有热交换)下该反应要吸收能量,则(4.108)式右边是正的,且平衡常数随着温度的增加而增加. 因此,由于反应物消耗能量,温度增加,平衡偏向生成物. 对 $\Delta h < 0$ 时可以作类似的考虑.

在我们现在的考虑中,比较集中于化学.然而,若我们考虑在热的星球里或等离子体中的基本粒子的反应,则基本原理是相同的,只是符号与状态方程不同而已.

巨位势

为了完善对热力学势的综述,我们现在考虑这样的系统,用化学势代替粒子数 N 作为一个状态参量.正如用一热源将系统固定在一定的温度上类似,可以通过一粒子源把系统的化学势固定.恰如与热源交换热量使得系统平衡时具有一定的温度一样,与粒子源交换粒子使得系统具有一定的化学势.由于在很多情况粒子的交换也伴随着热量的交换,因而粒子源的作用也具有热源的性质.我们把内能的变量 S 与 N 转变成新的变量 T 及 μ ,

$$\Phi = U - TS - \mu N \tag{4.111}$$

这相应的势称为巨位势, 它对热力学问题的统计处理非常重要, 其全微分为

$$d\Phi = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu$$

$$= -SdT - \mu dV - Nd\mu \qquad (4.112)$$

其它的热力学量可以通过对巨位势计算导数而得:

$$-S = \frac{\partial \Phi}{\partial T}\Big|_{V,\mu}, \quad -p = \frac{\partial \Phi}{\partial V}\Big|_{T,\mu}, \quad -N = \frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\Big|_{T,V} \quad (4.113)$$

由于欧拉方程

$$U = TS - pV + \mu N \tag{4.114}$$

巨位势与 - pV 相同.

$$\Phi = - pV \tag{4.115}$$

这个势尤其适合具有固定化学势的等温系统(如图 4.7 所示). 若我们把热源 以及所考虑的系统组成一个总孤立系统, 必然有

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{bath} \ge 0$$
 (4.116) 图 4.7 具有固定

分别对应于可逆或不可逆过程. 对可逆过程, 我们可以把 dS_{bath}表达为系统 化学势的等温系统



的量:

$$TdS_{\text{bath}} = -TdS_{\text{sys}} = -\left(dU_{\text{sys}} - \mu dN_{\text{sys}} - \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}\right) \tag{4.117}$$

若将此代入(4.116)式而且考虑到对系统可逆地所作的功 $\delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}$ (没有明显地考虑化学能),我们有 $\delta W_{\text{other}}^{\text{rev}} \leq \delta W_{\text{other}}^{\text{irr}}$,并得到

$$dU_{\text{sys}} - TdS_{\text{sys}} - \mu dN_{\text{sys}} = \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}} \leqslant \delta W_{\text{other}}^{\text{irr}}$$
 (4.118)

在等温与等化学势的情况下,上式等于

$$d\Phi = d(U - TS - \mu N) = \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}} \leqslant \delta W_{\text{other}}^{\text{irr}}$$
 (4.119)

若我们让系统没有作功、 $\delta A = 0$,则系统将趋向于巨位势达到极小。

$$\mathrm{d}\Phi \leqslant 0 \tag{4.120}$$

平衡时

$$d\Phi = 0, \quad \Phi = \Phi_{\min} \tag{4.121}$$

所有变量的变换

下面我们考虑把内能中所有变量都变成新变量 T, p, μ . 其勒让德变换为

$$\Psi = U - TS + pV - \mu N \tag{4.122}$$

若系统包含几种化学成分或还要求别的变量描述,则还可以加上其它项.然而根据欧拉方程, 必须满足

$$U = TS - pV + \mu N \tag{4.123}$$

则该定义的位势为零, $\Psi=0$. 我们记得,方程(4.123)是吉布斯-杜哈姆关系式的一个结果,而吉布斯-杜哈姆关系式是强度量T, p 以及 μ 之间的联系. 根据这点是不可能相互独立地固定T, p 和 μ 的 . 我们已经明确地计算了理想气体的 $\mu(p,T)$. 因此,对一给定的压强和温度,化学势已经确定,我们至少要固定一个别的广延变量. 这个变量决定系统的大小. 这些说明同时变换所有的变量是不适当的.

麦克斯韦关系式

热力学状态变量之间的联系的多样性,可以从热力学势 U, F, H 和 G 以及 Φ 都是状态函数,即它们都有全微分推导而得.

内能的全微分为(我们现在只考虑由三个变量就完全确定的系统):

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

$$= \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N} dS + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} dV + \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V} dN$$
(4.124)

由于

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V, N} \right)_{S, N} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S, N} \right)_{V, N} \tag{4.125}$$

立刻就可得到, 例如

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} = -\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_{V,N} \tag{4.126}$$

在这种形式下的关系式,表现出可以从已知量来计算未知量.我们将把他们表达为系统化的形式.首先从(4.124)式有

$$\frac{\partial T}{\partial V}\Big|_{S,N} = -\frac{\partial p}{\partial S}\Big|_{V,N}, \qquad \frac{\partial T}{\partial N}\Big|_{S,V} = \frac{\partial \mu}{\partial S}\Big|_{V,N} \\
-\frac{\partial p}{\partial N}\Big|_{S,V} = \frac{\partial \mu}{\partial V}\Big|_{S,N} \tag{4.127}$$

在(4.124)中,系数 T,p 和 μ 当然被考虑为S,V 和N 的函数.相应的关系式也存在于自由能中:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \tag{4.128}$$

$$-\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{T,N} = -\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V,N}, \qquad -\frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{T,V} = \frac{\partial \mu}{\partial T}\Big|_{V,N}$$

$$-\frac{\partial p}{\partial N}\Big|_{T,V} = \frac{\partial \mu}{\partial V}\Big|_{T,N} \tag{4.129}$$

这里, 系数 S, p 和 μ 为变量 T, V 和 N 的函数. 同样对焓 H(S, p, N), 有:

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \tag{4.130}$$

$$\frac{\partial T}{\partial p}\Big|_{S,N} = \frac{\partial V}{\partial S}\Big|_{p,N}, \qquad \frac{\partial T}{\partial N}\Big|_{S,p} = \frac{\partial \mu}{\partial S}\Big|_{p,N}, \qquad \frac{\partial V}{\partial N}\Big|_{S,p} = \frac{\partial \mu}{\partial p}\Big|_{S,N}$$
 (4.131)

系数 T, V 和 μ 为变量 S, p 和 N 的函数. 对自由焓 G(T, p, N) 有:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \tag{4.132}$$

$$-\frac{\partial S}{\partial p}\Big|_{T,N} = \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{p,N}, \qquad -\frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{T,p} = \frac{\partial \mu}{\partial T}\Big|_{p,N}, \qquad \frac{\partial V}{\partial N}\Big|_{T,p} = \frac{\partial \mu}{\partial p}\Big|_{T,N} \quad (4.133)$$

最后,对巨位势 $\Phi(T, V, \mu)$, 我们有:

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu \tag{4.134}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{T,\mu} = \frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V,\mu}, \qquad \frac{\partial S}{\partial \mu}\Big|_{T,V} = \frac{\partial N}{\partial T}\Big|_{V,\mu}, \qquad \frac{\partial p}{\partial \mu}\Big|_{T,V} = \frac{\partial N}{\partial V}\Big|_{T,\mu}$$
 (4.135)

关系式(4.127)(4.129)(4.131)(4.133)以及(4.135)被称为麦克斯韦关系式.在一些著作里,常常考虑粒子数不变的系统 (dN=0),因而这些关系式就明显地减少了.然而,若有更多的变

量,例如磁场和磁偶极矩,则更多的关系式将会增加. 热力学势和麦克斯韦关系式的多种多样,初看起来似乎很难.然而,存在着一个简单的处理方法,能使热力 学势和它们的变量以及由此得出的麦克斯韦关系式一 目了然.这种处理是热力学矩形,如图 4.8 所示.

热力学矩形特别是为粒子数为常数以及没有其它状态变量的系统设计的. 变量 V, T, P 和 S 是一个粒子数为常数的系统仅有的量,居四边形的四角.沿着边写上以角上的量为变量的相应的热力学势,例如 F (V, T). 用这办法表示,热力学势的偏导数结果很容

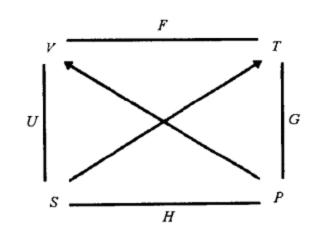


图 4.8 N=常数时的热力学矩形

易就得出了. 热力学势对某个角的变量的偏导数就是从该变量出发的对角线所指的那个量, 对角线的箭头表示符号.

例如, $\partial F/\partial V = -p$. 负号源于从 V 到 p 的方向与图上的箭头方向相反. 同样有 $\partial G/\partial p = +V$. 连麦克斯韦关系式(现在没有粒子数出现)也很容易从图上读出. 沿着边两角上的量求导 (如 $\partial V/\partial S$)保持以该边为底边的三角形的顶点的量(如 p)为常数,恰好等于对面边的同样的偏导数,在这里即 $\partial T/\partial p|_{S}$. 符号必须根据斜边的方向选择,例如从 V 到 p 得一个负号,从 T 到 S 也一样.

· 通过一些例子我们将立即清楚麦克斯韦关系式的用处.

例 4.12 热容量

在 C_V 与 C_p 之间可以建立一普遍联系,并尽可能地用容易测量的量表达. C_V 与 C_p 的定义为(N= 常数)

$$C_{V} = \frac{\delta Q}{dT}\Big|_{V} = \left. T \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V}$$

$$C_{p} = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{p} = \left. T \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p}$$

在第一式中 T 与 V 为独立变量, 第二式中 T 与 p 为独立变量. 我们可以用 S(T, V)及 S(T, p)分别写出两个方程如下:

$$\delta Q = T dS = C_V dT + T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{T} dV \qquad (4.136)$$

$$\delta Q = T dS = C_p dT + T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_{T} dp \qquad (4.137)$$

式(4.137)中的压强 p 可以看作 T 与 V 的函数. 在 N = 常数时, T 与 V 两变量已经足够确定系统的状态. 利用 p(T,V)可以消去式(4.137)中的 dp,从而得到

$$\delta Q = T dS = C_{p} dT + T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_{T} \Big(\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{V} dT + \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T} dV \Big)$$
(4.138)

由于 dS 是一个全微分,式(4.137)与(4.138)中 dT 的系数应该相等.即

$$C_{V} = C_{p} + T \frac{\partial S}{\partial p} \left|_{T} \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V}$$
 (4.139)

顺便说一下,dV 的系数相等证明了偏导数的关系 $\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_{T} \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T} = \partial S/\partial V \Big|_{T}$. 然而,由于 $\partial S/\partial p \Big|_{T}$ 很难测量,式(4.139)表达的 C_V 与 C_p 之间的关系式在实际上并没有很多用处。量 $\partial p/\partial T \Big|_{V}$ 对于气体是容易测量的,但对于液体与固体,保持体积不变关系着很大的压强。因此,若可能的话,我们将把这两个量用比较容易测量的量表达出来。由麦克斯韦关系式(4.133)有

$$\frac{\partial S}{\partial p}\Big|_{T} = -\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{p} \tag{4.140}$$

右边是等压膨胀系数 α,

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\mathfrak{p}} = \alpha V \tag{4.141}$$

另外,因子 $\partial p/\partial T|_V$ 可以用常用的方法由另外的量表达出来. 为此目的,我们把 V 作为 T 与 p 的函数,因为这些变量与 V 及 T 一样也确定了系统的状态. 然后我们有

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p} dT + \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T} dp$$

对等容过程(dV=0)得

$$\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V} = -\frac{\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{P}}{\frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T}} \tag{4.142}$$

右边分子是膨胀系数 αV , 分母是等温压缩系数 κV 表为:

$$\frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_{T} = -V\kappa \tag{4.143}$$

将式(4.140)—(4.143)代入(4.139), 最后得

$$C_p = C_V + TV \frac{\alpha^2}{\kappa}$$

在这式子中只有容易测量的量出现. (例 4.12 完)

例 4.13 焦耳-汤姆孙实验

从日常经验中我们知道,一容器在高压下装满气体,当气体向外逃逸(例如喷射)时就会变冷.由于在膨胀过程中,外界没作功($\delta A=0$),并且由于过程发生很快,与外界来不及交换热量($\delta Q=0$).这是一个实际气体的不可逆过程.由于 $\delta A=0$, $\delta Q=0$,则必然有 $\mathrm{d} U=0$.对理想气体或范德瓦耳斯气体我们可以确定其温度的变化.对后者我们在式(3.62)中已经计算了其内能 $\mathrm{U}(V,T)$ 为:

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

对理想气体, 只要让 a=0 就是了. 当 $\Delta U=0$, 就得

$$\Delta T = \frac{N^2 a}{C_n} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \, .$$

当膨胀到最大的体积(V→∞)时温度变化最大,为

$$\Delta T = -\frac{N^2 a}{C_V V_0}$$

对理想气体,有 $\Delta T = 0$,对范德瓦耳斯气体(a > 0)温度的变化是负的.理由是膨胀的内部功是反抗分子的吸引力的,而吸引力的强度通过常数 a 表现出来. 我们将更详细地研究一任意的实际气体的不可逆膨胀. 为了要确定膨胀的每一瞬间的热力学条件,我们作一处理,让气体的不可逆膨胀进行得很慢,使得在膨胀的每一瞬间都有确切的压强. 为此目的,利用一个多孔塞(节流)使得每一瞬间只允许很少气体通过,同时在多孔塞两边保持压强为常数.

一种可能的装置如图 4.9 所示.每一瞬间,活塞 1 及 2 提供了从压强 p_1 到略低的压强 p_2 的稳定的气流,从而使体积 V_2 增加.必须把整个装置很好地孤立起来而保持绝热($\delta Q=0$).在这个膨胀过程中,左边的活塞 1 作功

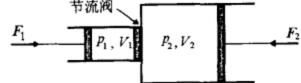


图 4.9 焦耳-汤姆孙实验

 $-p_1\Delta V_1(\Delta V_1<0)$, 内能增加 ΔU_1 ;同时右边活塞作功 $-p_2\Delta V_2(\Delta V_2>0)$, 内能减少 ΔU_2 , 于是有:

$$\Delta U_1 = -p_1 \Delta V_1 = \Delta A_1$$
$$\Delta U_2 = -p_2 \Delta V_2 = \Delta A_2$$

若写成 $\Delta U_1 = U_1^{(1)} - U_1^{(0)}$ 与 $\Delta U_2 = U_2^{(1)} - U_2^{(0)}$,以及 $\Delta V_1 = V_1^{(1)} - V_1^{(0)}$ 及 $\Delta V_2 = V_2^{(1)} - V_2^{(0)}$,则得 $U_1^{(1)} + p_1 V_1^{(1)} = U_1^{(0)} + p_1 V_1^{(0)}$

$$U_2^{(1)} + p_2 V_2^{(1)} = U_1^{(0)} + p_2 V_2^{(0)}$$

两边的焓 U + pV 保持不变,我们称为等焓过程. 现在我们来计算在等焓情况下,压强变化 dp 时其温度的变化 dT. 为此目的,我们让焓表示为 T 与 p 的函数,则:

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{p} dT + \frac{\partial H}{\partial p} \Big|_{T} dp$$

对 H = 常数,有 dH = 0,则压强变化时温度的变化为

$$\frac{\partial T}{\partial p}\Big|_{H} = -\frac{\frac{\partial H}{\partial p}\Big|_{T}}{\frac{\partial H}{\partial T}\Big|_{p}}$$

这里简单地有 $\partial H/\partial T|_{\rho}=C_{\rho}$. 我们也可把 $\partial H/\partial \rho|_{T}$ 表达为可测量的量. 从(N=常数)

$$dH = TdS + Vdp$$

我们有

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{T} = \left. T \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T} + V = V - \left. T \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p}$$

这里我们已经用到了麦克斯韦关系式 $\partial S/\partial p|_{T} = -\partial V/\partial T|_{p}$. 最后, 焦耳-汤姆孙(Joule-Thomson)系数 δ 可以表达为:

$$\frac{\partial T}{\partial p}\Big|_{H} = \delta = \frac{1}{C_{p}} \left(\left. T \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p} - V \right)
= \frac{V}{C_{p}} (T\alpha - 1)$$
(4.144)

这里 $\alpha V = \partial V/\partial T|_{\rho}$ 是等压膨胀系数,对理想气体有 $\alpha = 1/T$,故对理想气体 $\delta = 0$.现在我们把方程

(4.144)用实际气体的特殊状态方程代入. 为此目的, 我们用范德瓦耳斯方程的近似形式(因为由其解出 V 比较困难)代入:

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

$$\iff V = \frac{NkT}{p} - \frac{N^{2} a}{pV} + Nb + \left(\frac{N}{V}\right)^{2} \frac{Nab}{p}$$

现在我们把 V 用零级近似 NkT/p 代入右边. 并且假定用的气体量为 1 摩尔, 即 $N=N_A$, Nk=R. 常数 a 和 b 也将相应于 1 摩尔, 即 $N_A^2a \rightarrow a$ 和 $N_Bb \rightarrow b$. 然后体积等于摩尔体积 v, 则其近似展开式为

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abp}{R^2T^2}$$

从而我们计算所需的导数如下

$$T\frac{\partial v}{\partial T}\Big|_{p} = \frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} - 2\frac{abp}{R^2T^2}$$

其差 $T(\partial v/\partial T)$, -v很容易给出,因此根据(4.144)式得

$$\delta = \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_{H} = \frac{1}{C_{p}} \left(\frac{2a}{RT} - b - 3 \frac{abp}{R^{2}T^{2}} \right) \tag{4.145}$$

例如对氮,有 $a=0.141~\text{m}^6\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-2}$, $b=0.03913\times10^{-3}~\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$,在室温下以及压强 $p=10^7\text{Pa}$ 时,从式(4.145)得到理论结果 $\delta_{\text{theo}}=0.188\mathbb{C}/10^5\text{Pa}$,而测量量所得的结果为 $\delta_{\text{exp}}=0.141\mathbb{C}/10^5\text{Pa}$.

式(4.145)预言了不但在膨胀时气体会变冷(δ>0),而且在一定的范围内膨胀时气体会变热.把δ 刚好为零的温度-压强曲线称为反转曲线.若在一定的压强下,初始温度低于反转温度,则气体节流膨胀时气体变冷,在其它情况下气体变热.从式(4.145)可以计算反转曲线如下:

$$\delta = 0 \iff T_i^2 - \frac{2a}{Rb}T_i + \frac{3ap}{R^2} = 0$$

可以看到,在低于一定的临界反转压强 p_{max} 以下,每一压强都存在两个反转温度.反转曲线在图上是一条抛物线,如图 4.10,它把趋冷的区域与趋热区域分开.图上的实线是等焓曲线(H(p,T)=常数),根据式(1.144),这曲线的斜率就是焦耳-汤姆孙系数.反转曲线是等焓曲线的极大点所在处连成的曲线.

若气体的弛豫发生在一个较大的压强范围内,则可以把焦耳-汤姆孙系数 δ 对压强积分(这里撤消代替 $N_{Aa}^2 \rightarrow a$ 和 $N_{Bb} \rightarrow b$):

$$\Delta T = \int_{p_0}^{p_1} \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_{H} dp$$

$$\Delta T = \int_{p_0}^{p_1} \frac{N}{C_p} \left(\frac{2a}{kT} - b - 3 \frac{ABP}{(kT)^2} \right) dp$$

这里的 T 与p 当然不是独立变量. 对每一微小的压强的变化, 温度以一固定的方式变化. 变量 T 与p 因 H(p,T) = 常数而相互有关, 弛豫在图中沿等焓线发生.

实际气体的不可逆膨胀对获得低温且同时把气体液化是一很重要的技术.例如,在林特(Linde)液化过程(如图 4.11)中,为了使温度的降低更有效,让经过膨胀的已经冷却的气体经过一个热交换器,使得高压缩的气体更进一步冷却.

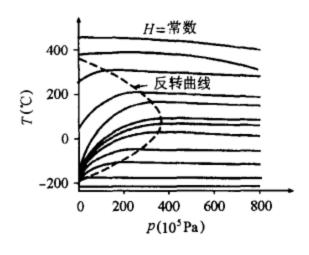


图 4.10 氮的实验反转曲线与等焓线

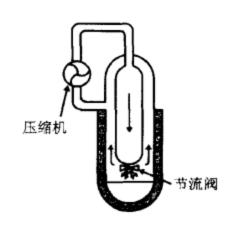


图 4.11 林特液化过程(示意)

然而,这工作过程只适用于反转温度(在一定的压强下)高于室温的气体(例如,空气,CO₂,N₂,…). 对氢气,由于其反转温度(~-80℃)比室温低,预先冷却是必要的.

一实际气体作可逆膨胀时,由于要对外作功,温度也常常降低.但是实现这样的过程比较困难,因而也没有技术上的重要性.(例 4.13 完)

雅可比变换

在热力学中经常碰到的问题是状态函数中变量的变换. 这种变换不要和勒让德变换混淆起来. 后者不是简单地把内能中的一个变量用另一个代替, 而是定义一个新的物理量, 这个物理量对某一确定的系统更方便一些. 下面我们将研究同一物理量中纯粹的变量变换.

例 4.14 从熵计算 C,

应用雅可比(Jacobi)变换的一个很好的例子是固定一个"错误"变量时计算导数. 给出熵 S(U,V,N), 计算

$$C_p = \left. T \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\mathfrak{g}} \tag{4.146}$$

显然,由于需要用 S(T, p, N)代替 S(U, V, N),这种计算很不方便.现在的问题是如何用对 U 和 V 的导数去代替导数 $\partial/\partial T|_{p}$.首先,我们考虑 S(U, V, N)的全微分

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$
 (4.147)

从这里我们有

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{U,N} \tag{4.148}$$

由于总是有 N=常数, 故可以省去 N 这个变量. 因 S(U,V)已知, 则从式(4.148), T(U,V)与 p(U,V)

也已知. 原则上可以解出 U(T,P)与 V(T,P)代入 S(U,V), 从而获得 S(T,P). 但这一方法是繁琐的, 一般讲是不现实的. 下面的处理更清楚.

由于从式(4.148)已经知道 T(U, V)与 P(U, V), 我们计算其全微分

$$dT = \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_{U} dV + \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_{V} dU \tag{4.149}$$

$$dp = \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{U} dV + \frac{\partial p}{\partial U} \Big|_{V} dU \tag{4.150}$$

 $\mathrm{d}V$ 与 $\mathrm{d}U$ 的系数假定已经知道. 计算式(4.146)的方法如下:从(4.149)与(4.150) 解出 $\mathrm{d}V$ 与 $\mathrm{d}U$,并作为 $\mathrm{d}T$ 与 $\mathrm{d}p$ 的函数代入(4.147). $\mathrm{d}T$ 的系数为 $\partial S/\partial T|_p$, $\mathrm{d}p$ 的系数为 $\partial S/\partial p|_T$,我们可以使之具体化. 方程组(4.149)与(4.150)的解在行列式规律的帮助下将变得简单. 要方程组有解必须系数的行列式

$$J(U, V) = \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_{U} & \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_{V} \\ \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{U} & \frac{\partial p}{\partial U} \Big|_{V} \end{vmatrix} = \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_{U} \frac{\partial p}{\partial U} \Big|_{V} - \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_{V} \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{U}$$
(4.151)

不为零.

J(U,V)是变换(U,V) \rightarrow (T,P) 的雅可比行列式,是变换前的变量的函数. 若式(4.151) 所表示的行列式为零,则变换(U,V) \rightarrow (T,P) 不是惟一的. 根据行列式规律,有

$$x_i = \frac{\det_{A_i}}{\det_{A}}$$
 $\forall t$ $Ax = b \text{ fill } \det A \neq 0$, (4.152)

这里 x_i 是方程组的未知数,而 A_i 是系数矩阵,其中第 i 列用非齐次的矢量 b 代入. 在我们的情况式(4.152)下,非齐次矢量是(dT, dp),

$$dU = \frac{1}{J(U, V)} \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{U} dT + \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_{U} dp \right)$$
 (4.153)

$$dV = \frac{1}{I(U, V)} \left(+ \frac{\partial p}{\partial U} \Big|_{V} dT - \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_{V} dp \right)$$
 (4.154)

若我们将方程(4.153)与(4.154)代入(4.147),则得(dN=0)

$$dS = \frac{1}{TJ(U,V)} \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{U} dT + \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{U} dp \right) + \frac{p}{TJ(U,V)} \left(+\frac{\partial p}{\partial U} \Big|_{V} dT - \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_{V} dp \right)$$

$$= \frac{1}{TJ} \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{U} + p \frac{\partial p}{\partial U} \Big|_{V} \right) dT + \frac{1}{TJ} \left(-p \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_{V} + \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_{U} \right) dp$$

从这里, 马上得到

$$\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{p} = \frac{1}{TJ(U,V)} \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{U} + p \frac{\partial p}{\partial U} \Big|_{V} \right) \tag{4.155}$$

量 $\partial p/\partial V|_U$ 与 $\partial p/\partial U|_V$ 可以由计算得到,p(U,V) 已经知道. 然而,式(4.155)所得的量 $\partial S/\partial T|_p$ 不是变量 T 与p 的函数,而是原来变量 U 与V 的函数.利用式(4.148)仍然可以把 $\partial p/\partial V|_U$ 与 $\partial p/\partial U|_V$ 重写成新变量 T 与p 的函数. (例 4.14 完)

从上面的例子,我们已经可以看出雅可比行列式概念的用处。一般讲,从变量 (x_1, x_2, \dots, x_n) 变换到 (u_1, u_2, \dots, u_n) 的雅可比行列式定义为

$$J(x_{1}, \dots, x_{n}) = \begin{vmatrix} \frac{\partial u_{1}}{\partial x_{1}} & \frac{\partial u_{1}}{\partial x_{2}} & \dots & \frac{\partial u_{1}}{\partial x_{n}} \\ \frac{\partial u_{2}}{\partial x_{1}} & \frac{\partial u_{2}}{\partial x_{2}} & \dots & \frac{\partial u_{2}}{\partial x_{n}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial u_{n}}{\partial x_{1}} & \frac{\partial u_{n}}{\partial x_{2}} & \dots & \frac{\partial u_{n}}{\partial x_{n}} \end{vmatrix}$$

$$(4.156)$$

常常简单表示为

$$J(x_1, \dots, x_n) = \frac{\partial(u_1, \dots, u_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)}$$
(4.157)

根据行列式相乘规则,有

$$\frac{\partial(u_1, \dots, u_n)}{\partial(w_1, \dots, w_n)} \frac{\partial(\omega_1, \dots, \omega_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} = \frac{\partial(u_1, \dots, u_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)}$$
(4.158)

这实际上就是普遍的链规则. 对 n=1 的情况,方程(4.158)就简化为

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}w}\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} \tag{4.159}$$

交换列或行, 雅可比行列式加一负号. 从(4.158)可得反变换的雅可比行列式为

$$\frac{\partial(x_1,\cdots,x_n)}{\partial(u_1,\cdots,u_n)} = \left(\frac{\partial(u_1,\cdots,u_n)}{\partial(x_1,\cdots,x_n)}\right)^{-1} \tag{4.160}$$

正好是原行列式的逆转.

尤其有用的是, 求导可以用雅可比行列式方式表达

$$\frac{\partial u}{\partial x_1}\Big|_{x_2, x_3, \dots, x_n} = \frac{\partial(u, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x_1, x_1, \dots, x_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x_1} & 0 \\ & 1 & \\ & & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{vmatrix}$$
(4.161)

因为 u 只依赖于x1.

例 4.15 焦耳-汤姆孙系数

讨论焦耳-汤姆孙实验时我们要计算焦耳 汤姆孙系数

$$\delta = \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_{H}$$

若已经知道焓 H(T, p), 则 δ 可以获得如下

$$\frac{\partial T}{\partial p}\Big|_{H} = \frac{\partial (T, H)}{\partial (p, H)} = \frac{\partial (T, H)}{\partial (p, H)} \frac{\partial (p, T)}{\partial (p, H)}$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{H} = -\left. \frac{\partial (T, H)}{\partial (p, T)} \right/ \left. \frac{\partial (p, H)}{\partial (p, T)} \right. = -\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{T} \left/ \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p}$$

当然结果与前面一致. (例 4.15 完)

热力学稳定性

在前面的章节里我们已经了解,热力学平衡态是以熵达到极大或其它一些热力学势达到极小来表征的.我们立即可以得到一些关系式,所谓的热力学稳定条件,它们由这些热力学势的二级导数得到.

例如, 等温压缩必须有

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T} \geqslant 0 \tag{4.162}$$

这意味着在平衡时, 自发地减小体积($\partial V < 0$)导致压强增加($\partial p > 0$), 因此系统将自己回到平衡态.

同样比热必须有 C_p 和 $C_V \ge 0$,即自发增加温度将导致相应增加能量,因此自发地增加温度——相当于增加能量——是不可能发生的.这两个条件是布劳恩(Braun)-勒夏忒列原理的特殊要求.该原理是:

若系统处于稳定平衡,则所有自发地变化参量必须引起一过程使系统回到平衡态,即,反 抗自发变化.



第二部分

统计力学





第 5 章

微观状态数 Ω 与熵S

基础

一直到现在,我们用从经验中获得的状态方程来唯象地描述物质的宏观性质.对热力学,状态方程如何得来并不重要.这是热力学有很大普遍性的原因;然而从物理学观点看来,这还是不能令人满意的.我们已经看到,很多状态量(温度、熵)以及状态方程(理想气体,范德瓦耳斯气体)能在微观的考虑的下得到很好的理解.

宏观量是微观性质平均的结果.例如,气体的压强来源于分子对表面的碰撞,而温度则直接是分子的平均动能.

统计力学的任务是要定义取平均值过程的严格的方法,该方法从微观量(动量、坐标)通向了宏观状态量,因此提供了物质的原子的微观理论与宏观热力学之间的联系.这种联系的关键是熵(在第二章中已经强调了),这是一个很简单而且马上能理解的微观概念:我们已经把熵与给定了宏观态(U,V,N)的可能的微观状态数 Ω 惟一地相联系起来了, $S \approx \ln \Omega$.这关系式提供了宏观热力学(熵)与微观统计物理(状态数)联系的基础.

现在我们首先把微观状态数这个概念定义得更准确,然后给出一个如何去计算它的规定. 有了这些,在一些条件下就可以从微观计算某些具体物理系统的状态方程.

统计力学的优越性在近代系综理论形成以前并不很明显. 在系综理论中, 宏观量被定义为以概率密度为权重的微观量的平均值.

相空间

首先,我们要更详细地分析在微观态的概念下必须了解什么.对一经典的系统,知道了 t 时刻所有广义坐标 $q_{\nu}(t)$ 与广义动量 $p_{\nu}(t)$ 就已经足够了,这些广义坐标与广义动量惟一地确定了系统的状态.因此,对一力学系统,可以把一组 $(q_{\nu},p_{\nu})_{\nu}=1,\cdots,3N$ 理解为系统的微观态,这里我们简单地对坐标与动量从 1 到 3N 记数,只要对坐标与动量没有限制.一组 (q_{ν},p_{ν}) 可以理解为 6N 维空间中的一个点,这空间称为经典的和空间.

相空间的一个确定点严格对应于整个系统运动的一个微观态. 同样, 可以把每个粒子与 6 维的相空间(一个粒子相空间)联系起来. 在一个粒子相空间中, 系统的运动状态用 N 个点来描述. 若没有明确的说明, 我们理解的相空间常常是整个系统的高维的空间.

系统随时间的演变对应于相空间的一条曲线 $(q_v(t), p_v(t))$,称为相空间轨迹. 它被哈密顿运动方程所确定:

$$\dot{q}_{\nu} = \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}}, \quad \dot{p}_{\nu} = -\frac{\partial H}{\partial q_{\nu}}$$
(5.1)

哈密顿量 $H(q_v(t), p_v(t))$ 对应于(也可能与时间有关)系统的总能量. 它是相空间点(q_v , p_v)和时间的函数,方程(5.1)决定系统随时间的演变. 对一哈密顿量不明显依赖时间的闭合的大系统,其总能量

$$E = H(q_{\nu}(t), p_{\nu}(t))$$
 (5.2)

是一个守恒量,它通常假定在沿着相空间轨迹 $(q_v(t), p_v(t))$ 上,有相同的与时间无关的值 E. 一般讲,一个与时间有关的量 $A(q_v(t), p_v(t), t)$ 有

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_{\nu}} \dot{q_{\nu}} + \frac{\partial A}{\partial q_{\nu}} \dot{p_{\nu}} \right) \tag{5.3}$$

利用(5.1), 可以改写为:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} - \frac{\partial A}{\partial p_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} \right)$$

$$= \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\}$$
(5.4)

此处我们用泊松(Poisson)括号 $\{A, H\}$ 表达简化的求和. 尤其是对 A = H, 当 $\partial H/\partial t = 0$, 以及 $\{H, H\} = 0$, 刚好包括了式(5.2). 方程(5.4)描述了一个(6N-1)维的相空间超曲面. 对一个只有一维运动的粒子, 我们可以很容易地阐明这一引进的概念.

例 5.1 谐振子

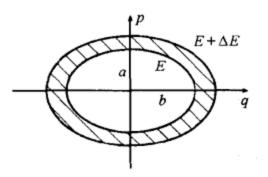
谐振子的一维的哈密顿为:

$$H(q,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq^2 \tag{5.5}$$

其中m为粒子的质量,K为振动常数. (5.5)式对应于两维的相空间,如图 5.1 所示. 由于H不显含时间(以后也这样假定),则总能量是一守恒量. 能量超面积

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq^2 = #$$

为一粒子相空间的由 E 的值确定椭圆. 椭圆的两半轴为 $a=(2mE)^{1/2}$ 和 $b=(2E/K)^{1/2}$. 椭圆的面积为 $\sigma=\pi ab=2\pi E/\omega$,



 $\omega = (K/m)^{1/2}$ 为谐振子的固定频率. 随着时间的演变,系统的相 图 5.1 一维谐振子的相空间空间点(q(t), p(t))只能沿着椭圆运动. 在图中,我们画了两个能量相差一点的椭圆. 在两椭圆间的每一点对应于每一瞬间振子能量在 E 与 $E + \Delta E$ 之间的一具体运动状态(一个快照). 每一相空间点,可以被认为是实际振子的一定的运动状态的复写. 这意思是该超面积也反映了很多相同的系统在某一时刻的相空间分布. 这种被一定的宏观性质(这里是总能量在 E 与 $E + \Delta E$ 之间)所限制的相空间点(很多系统)的集合,称为系综. 原则上,即使在一个椭圆上,相空间点是连续的,但是作为一种表达,我们常常选择一些有限的代表点. (例 5.1 完)

类似于通常的三维空间,我们也可以把高维相空间再分割成体积元 $d^{3N}qd^{3N}p$. 两维的相空间(一维为坐标,一维为动量)的相空间元如图 5.2 所示.

可以把具有一定大小的相空间元 $d^{3N}q d^{3N}p$ 称为相格. 因此我们可以把相空间的一定范围与体积联系起来(例如,在椭圆 E 与 E + ΔE 之间).

通常,相空间体积用 ω (不要和频率混淆)表示.因而相格 d^{3N} $q d^{3N} p$ 简单地用 $d\omega$ 代替.例如,在椭圆 E 与 $E + \Delta E$ 之间的相体 积可以有

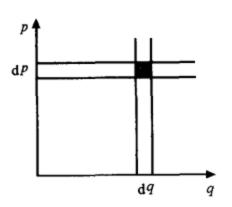


图 5.2 相空间的再分割

$$\Delta \omega = \int_{E \leqslant H(q,p) \leqslant E + \Delta E} \mathrm{d}q \,\mathrm{d}p = \int_{E \leqslant H(q,p) \leqslant E + \Delta E} \mathrm{d}\omega \tag{5.6}$$

同样方法, 根据式(5.2), 可以将面积

$$\sigma(E) = \int_{E=H(a,b)} d\sigma \tag{5.7}$$

和能量超曲面联系起来, 这里 do 表示面积元. 在例子 5.1 中能量曲面的概念不能太拘于形式, 因为对一维的情况下曲面对应于椭圆.

让我们现在考虑一个闭合系统,根据热力学,这样一个系统可以用自然的状态变量 E, V 和 N 来表征. 给定的容器的体积限制了粒子可能的坐标,由于总能量已经给定,只有在能量曲面上的相空间点是被允许的. 尽管如此,对于给定的宏观态有着大量的微观状态数 $\Omega(E,V,N)$ 和对应. 严格讲,由于在热力学极限($V,N\rightarrow\infty$)下相空间点具有任意的密度,故微观状态数可以是无限的. 然而作为微观状态数的测量,我们应用已经掌握的能量曲面的面积,并假定

 $\Omega(E, V, N)$ 与这面积成正比:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} \quad \sharp \psi \quad \sigma(E, V, N) = \int_{E = H(q_u, p_u)} d\sigma \qquad (5.8)$$

这里 σ_0^{-1} 是比例常数. 我们马上可以看到,系统主要的热力学性质不依赖于常数 σ_0^{-1} ,因为对于不同的宏观态 1 与 2,只需要比值 Ω_1/Ω_2 . 这相当于在热力学中只出现热力学势的差而没有绝对值那样.

然而,因为要对很高维的空间作复杂的曲面积分,根据(5.8)直接计算 Ω 在很多情况下是很不方便的.在很多情况下,对这样空间计算体积还相对容易些.根据卡伐里尔(Cavalier)原理,这对于所需的计算已经足够了.

 $\omega(E, V, N)$ 为总的相空间体积, 其边界被能量曲面 $E = H(q_{\nu}, p_{\nu})$ 和容器的空间坐标所给出. 然后我们有

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(q_v, p_v) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p$$
 (5.9)

对小的 ΔE , 在两能量曲面 E 与 $E + \Delta E$ 之间的体积为:

$$\Delta \omega = \omega (E + \Delta E) - \omega (E) = \frac{\partial \omega}{\partial E} \Big|_{V,N} \Delta E$$
 (5.10)

另一方面,根据卡伐里尔原理,在两相邻的曲面间的体积为(曲面面积 $\sigma(E)$,两曲面距离 ΔE):

$$\Delta \omega = \sigma(E) \Delta E \tag{5.11}$$

与(5.10)比较得

$$\sigma(E) = \frac{\partial \omega}{\partial E} \tag{5.12}$$

利用三维情况下的一个球的例子(图 5.3))可以更容易地弄清楚式(5.12). 半径为 R 的球的体积为 $\omega(R)=(4\pi/3)R^3$, 其面积为 $\sigma(R)=\partial\omega/\partial R=4\pi R^2$. 因此式(5.8) 可以被计算如下

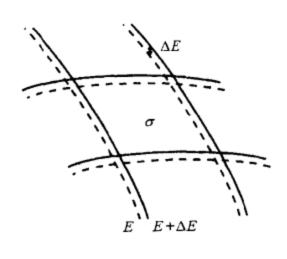


图 5.3 关于卡伐里尔原理

熵的统计定义

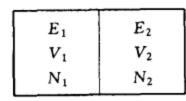
如第二章已经看到那样,在热力学平衡时,概率最大的宏观态是对应于包含微观态最大数目的状态.这里加入基本假定,即具有相同的总能量的所有微观态都以相同的概率出现.

让我们考虑一个由两个分系统所组成的闭合系统,变量分别 Ei, Vi 和 Ni, i=1, 2, 因而有

$$E = E_1 + E_2 = 常数 dE_1 = -dE_2$$

 $V = V_1 + V_2 = 常数 dV_1 = -dV_2$
 $N = N_1 + N_2 = 常数 dN_1 = -dN_2$ (5.14)

即分系统可以交换能量与粒子,或改变它们的体积.然而,在平衡时, E_i , V_i 和 N_i 将有确定的平均值.若分系统被考虑为统计独立,则总系统的微观状态数 $\Omega(E,V,N)$ 为分系统的微观状态数的乘积:



 $\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$ (5.15) 图 5.4 两分系统组成的系统

概率最大的状态,即平衡态,是微观态数目最大的状态,即 $\Omega = \Omega_{max}$ 以及 $d\Omega = 0$. 若我们将(5.15)表示为全微分,则有

$$d\Omega = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2 \tag{5.16}$$

再用(5.15)除,得

$$d \ln \Omega = d \ln \Omega_1 + d \ln \Omega_2 \tag{5.17}$$

平衡条件为:

$$d \ln \Omega = 0 \qquad \ln \Omega = \ln \Omega_{\text{max}} \tag{5.18}$$

从纯粹热力学观点来考虑同样的系统, 当闭合系统的内能 U 与总能量E 一致时, 熵由下式给出。

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$
 (5.19)

全微分为

$$dS = dS_1 + dS_2 (5.20)$$

若熵达到极大,系统严格处于平衡态:

$$dS = 0 \quad S = S_{\text{max}} \tag{5.21}$$

比较式(5.17)与(5.20),以及式(5.18)与(5.21),显示出 $\ln\Omega$ 与熵的完全相似.因此两个量必须具有正比关系,我们定义

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N)$$
 (5.22)

这里 k 是一个具有熵量纲的常数. 在下面一个例子中我们把它作为玻尔兹曼常数.

注意:一般讲,必须有

$$S = k \ln \Omega(E, V, N) + 3$$
(5.23)

然而, 由于熵 S 只准确到一相对值, 这个常数也就被吸收到熵里去了.

式 (5.22) 对统计力学具有基本性的意义. 它至少在原则上提供了应用哈密顿 $H(p_v, q_v)$ 去 计算一多体系统的所有热力学性质. 由于热力学势 S(E, V, N) 作为自然变量的函数, 通过以下公式可以计算各状态方程:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}\Big|_{V,N}, \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{E,N}, \quad -\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{E,V}$$
 (5.24)

不幸的是,实际上计算 Ω 决不是轻而易举的,只有在下一章中我们将处理的系综理论,将给我们一个计算更复杂系统的方法.式(5.24)也说明了为什么(5.8)式中的比例系数 σ_0 没有实际效果.它给熵一个附加常数,但在热力学中,只有熵差才能测量.

尽管如此,常数 σ_0 还是值得更详细地研究. 原则上,它具有一微观态所假定的能量曲面的面积元的意义. 从经典考虑没有多大的意义,由于微观态有任意的密度,而可以用任意的单位面积. 然而,在量子力学中,由于测不准关系,每一微观态至少占据一体积 $\Delta p \Delta q \ge h$,或 $\Delta^{3N} p \Delta^{3N} q \ge h^{3N}$. 现在常数 σ_0 有了物理意义了! 在量子力学中相空间由大小为 h^{3N} 的相格所构成. 该相格具有一定的体积,使得绝对计算微观状态数有了意义. 因而我们在量子力学中可以看到,把 Ω 确认为分立的、被量子数所确定的微观状态数是可能的. 在这种情况下,式(5.22)给出了没有附加常数的绝对熵. 则 S=0 对应着系统只有一个微观态($\Omega=1$)的情况. 例如实际上这样的系统是,温度 T=0 的理想晶体. 系统在 T=0 时具有 S=0,这一表述称为热力学第三定律.

现在,我们用理想气体对方程(5.22)做一具体计算.

例 5.2 理想气体的熵的统计计算

理想气体的哈密顿为:

$$H(q_{\nu}, p_{\nu}) = \sum_{\nu=1}^{N} \frac{p_{\nu}^{2}}{2m} = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_{\nu}^{2}}{2m}$$
 (5.25)

这里,为了简单,我们已经把坐标与动量从1到3N标号.首先,根据(5.9)式得出 $\omega(E,V,N)$ 为:

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(\rho_{\bullet}, q_{\bullet}) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p$$

由于理想气体的哈密顿与坐标无关,该积分关于坐标积分可以立刻得出:

$$\omega(E, V, N) = V^N \int_{H(p_r) \leqslant E} d^{3N} p \qquad (5.26)$$

余下的积分, 刚好是是半径为 $(2mE)^{1/2}$ 的 3N 维的球, 由于积分条件 $H(p_{\nu}) \leq E$, 得

$$\sum_{\nu}^{3N} p_{\nu}^2 \leqslant (\sqrt{2mE})^2$$

这一条件对半径为 $(2mE)^{1/2}$ 的球内的每一点都成立. 因此, 我们从计算半径为 R 的 N 维的球体积 V_N (R) 开始, 有:

(5.31)

$$V_N(R) = \int_{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \le R^2} dx_1 \cdots dx_N = R^N \int_{\sum_{i=1}^{3N} y_i^2 \le 1} dy_1 \cdots dy_N$$

这里,我们用 $y_i = x_i/R$ 作为新的变量,使最后一步积分与 R 无关而只与空间的维数有关:

$$V_N(R) = R^N C_N$$

$$C_N = \int_{\sum_{i=1}^{3N} y_i^2 \le 1} dy_1 \cdots dy_N$$

这里 C_N 是 N 维的单位球体. 为了计算它, 我们用一个窍门: 利用

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \exp\{-x^2\} = \sqrt{\pi}$$

因此有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x_N \exp\{-(x_1^2 + \cdots + x_N^2)\} = \pi^{N/2}$$
 (5.27)

现在(5.26)的积分仅与 $R = (x_1^2 + \cdots x_N^2)^{1/2}$ 有关,并且把积分体积元 $dx_1 \cdots dx_N$ 表示为球壳,利用(5.25)式得

$$dx_1 \cdots dx_N \big|_{\text{shell}} = dV_N(R) \big|_{\text{shell}}$$

= $NR^{N-1} C_N dR$

这相当于转换到 N 维的极坐标, 然后(5.26)式就等价于

$$NC_N \int_0^\infty R^{N-1} dR \exp\{-R^2\} = \pi^{N/2}$$

应用这结果我们可以很容易求得 C_N , 将 $R^2 = x$ 代入, 积分就是 Γ 函数

$$NC_N \frac{1}{2} \int_0^\infty \mathrm{d}x x^{N/2-1} \mathrm{e}^{-x} = \pi^{N/2}$$
 (5.28)

按定义, Γ函数为

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty \mathrm{d}x x^{z-1} \mathrm{e}^{-x} \tag{5.29}$$

所以得 C_N , N 维的单位球体积的体积为:

$$C_N = \frac{\pi^{N/2}}{\frac{N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \tag{5.30}$$

特别是 N=3 时,式(5.25)和(5.27)以及 Γ 函数的递推公式

$$\Gamma(z+1)=z\Gamma(z)$$

且 $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, 即 $\Gamma(3/2) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$, 给出

$$V_3(R) = \frac{\pi^{3/2}}{\frac{3}{2} \frac{1}{2} \sqrt{\pi}} R^3 = \frac{4\pi}{3} R^3$$

即为3维的球体积. N维的相应的球体积为

$$V_N(R) = \frac{\pi^{N/2}}{\frac{N}{2}\Gamma(\frac{N}{2})}R^N$$

根据式(5.26), ω(E, V, N) (3N 维)为:

$$\omega(E, V, N) = \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2} V^{N}$$
 (5.32)

应用(5.13)式, 我们得

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E} = \frac{1}{\sigma_0} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1}$$
 (5.33)

故理想气体的熵为:

$$S(E, V, N) = k \ln \left(\frac{1}{\sigma_0} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1} \right)$$
 (5.34)

对数中的量应该是没有量纲的,的确是这样,因为对量纲有:

$$\dim\left(\frac{1}{\sigma_0}V^N(2mE)^{3N/2}\frac{1}{E}\right) = \dim\left(\frac{q^{3N}p^{3N}}{\sigma_0E}\right) = 1$$

由于 $\sigma_0 E$ 有与相空间体积 $q^{3N}p^{3N}$ (例如见(5.11)式)相同的量纲. (5.34)式可以被简单地考虑为 $N\gg$ 1, 故有 $E^{3N/2-1}\sim E^{3N/2}$, 这样 Γ 函数的对数可以用斯特林公式近似地表为:

$$\ln\Gamma(n) \approx (n-1)\ln(n-1) - (n-1) \approx n\ln n - n$$

用新的常数 $\sigma = \sigma_0^{1/N}$,则理想气体的熵可以表为:

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{\sigma} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right]$$
 (5.35)

下面我们来确认、从(5.35)式的熵能得出正确的理想气体状态方程, 且常数 k 为玻尔兹曼常数:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}\Big|_{V,N} = \frac{3}{2}Nk\frac{1}{E} \quad \vec{\boxtimes} \quad E = \frac{3}{2}NkT$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{E,N} = \frac{Nk}{V} \quad \vec{\boxtimes} \quad pV = NkT$$
(5.36)

成立,与 50 无关.

尽管如此,这还不是理想气体的正确的熵.从(5.35)式可以看出 S 不是一个纯粹的广延量。若是一广延量,则对数的量必须只依赖于强度量,因为若让系统扩大 α 倍,每一个对数中的广延量都要增加 α 倍,熵也应该增加 α 倍,显然多了一个 $\ln \alpha$.

然而,由于计算的公式是正确的,显然计算熵上存在着一个原则性的错误.我们将用著名的吉布斯佯谬来澄清这个问题.(例 5.2 完)

吉布斯佯谬

上一个例子中推导的理想气体的熵公式(5.35)引出一个矛盾,我们现在必须详细分析.首先,从式(5.35)和(5.36),可以计算熵作为T,V,N的函数如下:

$$S(T, V, N) = Nk \left[\frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{\sigma} (2\pi mkT)^{3/2} \right\} \right]$$
 (5.37)

现在我们考虑一个由两个容器所组成闭合系统,这两容器被一个隔板隔开,各装有不同的理想气体 A 与 B,两气体具有相同的压强与相同的温度(如图 5.5 所示).若中间的隔板被移开,两气体将扩散到整个容器直到新的平衡建立.

由于理想气体的内能与体积无关,而只与温度有关,而且由于整个过程中,内能保持不变,因而温度与压强均不变化.然而,

图 5.5 有关吉布斯佯谬

熵增加了一定量. 这所谓的混合熵可以容易地用(5.37)式计算. 在隔板移去前, 熵为

$$S_{\text{total}}^{(0)} = S_A^{(0)}(T, V_A, N_A) + S_B^{(0)}(T, V_B, N_B)$$
 (5.38)

移去后为

$$S_{\text{total}}^{(1)} = S_A^{(1)}(T, V_A + V_B, N_A) + S_B^{(1)}(T, V_A + V_B, N_B)$$
 (5.39)

若将(5.37)代入, 熵的差别成为

$$\Delta S = S_{\text{total}}^{(1)} - S_{\text{total}}^{(0)} = N_A k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_A} \right\} + N_B k \ln \left\{ \frac{V + V_B}{V_B} \right\}$$
 (5.40)

一切看起来都是正确的,正如该不可逆过程所必须的, $\Delta S > 0$.

然而,若我们在相同的条件下放入两相同的气体,而不是不同的气体. (5.38)式表示的初始状态的熵还是正确,最后的熵则为

$$S_{\text{total}}^{(1)} = S(T, V_A, + V_B, N_A + N_B)$$
 (5.41)

因现在是 $N_A + N_B$ 个粒子的相同气体分布在总体积 $V_A + V_B$ 中. 在这种情况下,当我们将(5.37)代入时,我们可以看到,同样严格地得到熵差 $\Delta S > 0$ (式(5.40)). 无论如何,这是不正确的,因为对相同气体,移去中间隔板后,没有任何宏观的过程发生. 在没有任何变化下,我们可以再放上隔板,让系统又回到了初始状态. 因此,对相同的气体,移去隔板是一个可逆过程,必须有 $\Delta S = 0$.

需要更详细的分析来揭示这个问题. 在经典力学中, 粒子是可分辨的:即可以给它们冠以不同数字. 例如, 在移去隔板以前, 左边的粒子冠有一定的数字, 如, $(1, \dots, N_A)$, 而右边的粒子的数字为(假定是连续下去的) $(N_A+1, N_A+2, \dots, N_A+N_B)$. 若把隔板移去, 则粒子像微观的台球那样, 在整个容器中运动, 再把隔板放回, 则两边容器中不再完全是冠以原来数码的粒子, 因而过程是不可逆的. 可以把粒子任意混合, 而不可能(对有限数目的粒子, 几乎不可能)恢复到初始情况.

然而,量子力学的理论却不是这样.原则上不可能给每个原子(分子)贴上一个标签(数码).原子是完全不可分辨的.显然,经典粒子的可分辨性(可以附上一个数码)是导致吉布斯佯谬的原因.因此,当我们计算一给定的宏观态(E,V,N)的微观状态数 $\Omega(E,V,N)$ 时,必须考虑粒子是不能标上数码的(不可分辨的).换句话说,两个微观态必须比具有不同数码更多的不同,才能看作是两个不同的微观态.

对于个 N 粒子具有 N! 种不同的标志法. 因此, 必须把计算的微观状态数减少 N! 倍, 即为了代替

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0}$$
 (5.42)

我们现在尝试用一个新定义的 Ω , 即

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0}$$
 (5.43)

显然, 用 $\sigma(E) = \partial \omega / \partial E$ 来计算 $\sigma(E)$ 并没有变化.

在方程式(5.43)中的因子 1/N! 称为吉布斯校正因子. 它的存在直接证明了用可分辨粒子进行的经典统计导致了与实际的矛盾.

现在我们来证明,采用式(5.43)定义的 Ω ,吉布斯佯谬就可以消除.上一例子里计算理想气体的 $\Omega(E,V,N)$ 的方法不变,只是最后的结果除以 N!,所以在熵的公式中需要减去 $k \ln N!$.因此代替式(5.35),有

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{\sigma} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right] - k \ln N!$$

这里因 $N \gg 1$, 可以用斯特林公式(lnN! ≈ $N \ln N - N$), 则得

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{N\sigma} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right]$$
 (5.44)

熵现在的确是一个广延量,对数的宗量仅留下广延量 V/N 和 E/N.

另外,这里出现了因子 5/2(这在热力学中已经出现过,例如式(2.81)).我们现在用式(5.44)来计算气体混合时熵的变化,因 E=(3/2)NkT,有

$$S(T, V, N) = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{N\sigma} (2\pi mkT)^{3/2} \right\} \right]$$
 (5.45)

根据式(5.38)和(5.39),并用(5.45)对于不同气体熵的变化有

$$\Delta S = N_A k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_A} \right\} + N_B k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_B} \right\}$$

这表示式(5.40)保持不变. 然而, 对相同气体, 我们从(5.41)和(5.38), 并用(5.45)式得到

$$\Delta S = (N_A + N_B)k \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{(N_A + N_B)\sigma} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right]$$

$$- N_A k \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V_A}{N_A \sigma} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right]$$

$$- N_B k \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V_B}{N_B \sigma} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right]$$
(5.46)

由于压强与温度在混合时都不变,并且在初始状态时,系统已经达到热平衡和力学平衡状态,有

$$\frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B} = \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} \tag{5.47}$$

因而得

$$\Delta S = 0 \tag{5.48}$$

现在对两边相同气体,得到熵变化 $\Delta S = 0$,正如我们期望的.

因此, 吉布斯因子 1/N! 的确是避免吉布斯佯谬的校正方法. 从现在开始, 当我们计算微观态中不可分辨的状态时, 我们常常要用吉布斯校正因子.

然而,我们要强调的是,这因子仅仅是避免经典统计出现矛盾的一个方法.在研究可分辨物体(例如,原子在一定的格点上)的情况时,不必附加吉布斯因子.在经典理论中,粒子保持可分辨.我们在经典统计力学中常常碰到这种不协调情况.

量子力学计算 Ω

现在我们将再一次考虑理想气体,并用计数量子态的方法直接计算 Ω (在例 5.1 中,已经用到类似的经典计算). 这样我们可以得到 Ω 的绝对值而且得到一绝对的熵. 用这种方法,得到在相空间中单位面积(单位体积)的 σ_0 的值就成为可能,到现在 σ_0 还是个未知量.

一粒子在边长为 L 的立方体中的量子力学问题在本系列教材的 《量子力学:导论》中已经透彻地讨论过了(图 5.6). 一个粒子的状态具 有波函数

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

$$= A \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L}$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots, \qquad (5.49)$$

 E_1 E_0 E_0 E_0

以及相应的单粒子能量

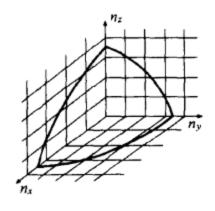
图 5.6 粒子在立方盒中的

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$= \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$
(5.50)

在经典情况中,运动的状态(一个粒子的微观态)被 q 与 p 所确定;而在量子力学中却被量子数 n_x , n_y , n_z 所确定.每一个单粒子状态恰巧相当于 3 维(n_x , n_y , n_z)空间的一个点(见图 5.7).

在量子数空间,对一粒子,给定的能量 ϵ 对应于半径为 $L(8m\epsilon)^{1/2}$ /h的球壳.与例 5.1 中的经典考虑不同,只有在球面上的整数的格点才是能量为 ϵ 的单粒子状态.相应的 N 个粒子的问题,现在可以用 N 个单粒子的占有数来直接解决.总能量由占据态的 3N 个量子数所决定.



落在八分体的半径为 Re = (8meL2/h2)1/2的球面内.

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 \tag{5.51}$$

我们现在来处理 3N 维的空间以及(3N-1)维的能量球面. 一给定的宏观态($E, V, N, \exists V = L^3$)的微观状态数 Ω 恰巧是 这球面上的整数格点的数目. 从图粗略地一看, 马上得出 Ω 必 须是一个极端不规则的能量的函数, 在单粒子的情况(N=1), 可以有比较多, 或比较少, 或甚至没有格点在球面上, 完全根据 图 5.7 量子数 n_i 的空间,由于 有多少种方法将 $\epsilon^*=8mL^2\epsilon/h^2$ 分配给 3 个(全部,3N)整数的 n_i 在式(5.49)中是正数、它们坐 平方和. 此外, 我们可以看到, Ω 随球半径(也即能量)的增加增 加得很快.

> 我们现在用 N=3 个粒子, 即 9 个量子数 $n_1 \cdots n_9$ 的例子来 说明这个问题. 最低的状态是所有量子数为 $n_i = 1$ 的状态. 在这

里我们用在原子物理与化学中常用的符号来表示,(状态)^{占有数}一例如(1)⁹,即量子数为1出现 了 9 次.相应的无量纲的能量 $E^* = 8mL^2E/h^2$ 为

$$E^* = 9 = 9 \times 1^1, \quad \Omega = 1, \quad \text{4.5}(1)^9$$
 (5.52)

比这高一点的状态为其中有一个量子数为 2, 而其它仍为 1 的态,

$$E^* = 12 = 8 * 1^2 + 1 * 2^2, \quad \Omega = 9, \quad (1)^8(2)^1$$
 (5.53)

这样的状态有状态数 $\Omega = 9$, 因每一个量子数均可以为 2.

显然, 严格讲, 这不是量子力学的计算. 实际上, 我们不能区别到底哪一个粒子是被激发 了,即不能区别到底哪个粒子的量子数为 2. 理由是人们只能测量量子态的占有数,即一定的 n_i 出现多少次. 不管量子力学如何去处理状态, 我们依然可以用经典统计的方法来记数. 在正 确的量子统计中, 粒子的不可分辨性必须从一开始就加以考虑,

3 粒子系统后面的较高状态列在表 5.1 中.

表 5.1 3 粒子系统的较高状态

	状态数	组态
$E^* = 15 = 7 * 1^2 + 2 * 2^2$	$\binom{9}{2} = 36$	$(1)^{7}(2)^{2}$
$E^* = 17 = 8 * 1^2 + 1 * 3^2$	$\binom{9}{1} = 9$	$(1)^8(2)^0(3)^1$
$E^* = 18 = 6 * 1^2 + 3 * 2^2$	$\binom{9}{3} = 84$	$(1)^6(2)^3$
$E^* = 20 = 7 * 1^2 + 1 * 2^2 + 1$	$\begin{pmatrix} 9 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 8 \\ 1 \end{pmatrix} = 72$	$(1)^7(2)^1(3)^1$
$E^* = 21 = 5 * 1^2 + 4 * 2^2$	$\binom{9}{4} = 126$	$(1)^5(2)^4$

在图 5.8 中可以看到, Ω 的确为参量 E^* 的非常不规则的函数. 在半径为 $(E^*)^{1/2}$ 的 3N 维的球面上, 某一点 Ω 为 36, 而另一点 Ω 却为 9. 从平均看, Ω 随着能量增加很快. 一个普遍的对 N 个粒子 Ω 的严格计算显然是不切合实际的.

若 Ω 随能量强烈地起伏,系统的热力学性质(它们从 $S = \ln \Omega$ 计算而得)也将强烈地起伏,这与实验矛盾.

Ω的不规则性简单地表示了这样的事实,即系统不能 假定有任意的能量状态,它只能是吸收或放射不连续的能量 量子.

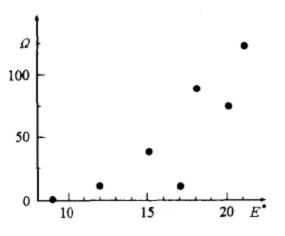


图 5.8 Ω(E*):由壳效应(量子) 引起的不规则性

系统的这种性质,在温度为 T 时的粒子的标准能量 $(\approx kT)$ 比用 $\Delta E^* = 1 = 8mL^2 \Delta E/h^2$ 或 $\Delta E \approx h^2/8mL^2$ 估算的能量差要小或相等时,就显得特别重要. 然而,这种情况只是出现在非常小的系统与非常低的温度时.

固定一个闭合系统的总能量是(至少对宏观系统)不可能的.实际上,总有一些与周围的能量交换,因此,严格讲,我们感兴趣的是平均在能量区间 ΔE 之间的状态数.为了说明这平均,首先计算在能量球面内的所有量子态(格点)数,

$$\sum (E, V, N) = \sum_{E' \leq E} \Omega(E', V, N)$$
 (5.54)

现在 Σ 是一个阶梯函数,在一定的系列能级上,一定量的状态数是相加的.不难用一个平均函

数 $\overline{\Sigma}$ 与 Σ 相对应(在图 5.9 中用直线表示). 由 $\overline{\Sigma}$ 对能量求导,得到 Σ 平均状态密度,它给出了单位能量区间的平均状态数:

$$g(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} \overline{\Sigma}(E, V, N)$$
 (5.55)

这与经典中用 $\sigma E = \partial \omega / \partial E$ 计算能量曲面 $\sigma(E)$ 完全一样,只是用一直到 E 的平均格点数 $\overline{\Sigma}$ 来代替相空间体积 ω .

然而,一直到能量 E 的平均格点数正比于能量八分体(I(I)I)量子数空间)中能量到 I0 常数的体积.由于对每一个格点相

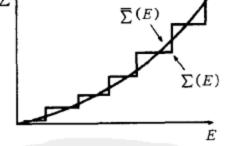


图 5.9 Σ 与 $\overline{\Sigma}$

当于一单位立方体,格点的平均数恰好等于八分体的体积除以单位立方体的体积. 现在,单位立方体的体积在 (n_x, n_y, n_z) 空间刚好等于 1. 因此,3N 维球体积刚好等于格点的平均数;原则上,我们有与例 5.2 相同的问题,但现在 σ_0 不再出现. 我们可以立刻写出半径为 $E^{*1/2}$ = $(8mEL^2/h^2)^{1/2}$ 的 3N 维八分体球体积. 于是,现在我们得到 2^{3N} "八分体"(对 N=1 的情形是8). 由 $L^2=V^{2/3}$,代替(5.33)我们有

$$\overline{\Sigma}(E, V, N) = \left(\frac{1}{2}\right)^{3N} \left(\frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} E^{*3N/2}\right) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{2(\pi m E)^{3N/2}}{\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}$$
(5.56)

在式(5.32)与(5.33)中的超球面半径 $R=(8mEv^{2/3})^{1/2}$ 用 $R=(8mEl^2/h^2)^{1/2}$ 代替. 显然, $\overline{\Sigma}$

是一个量纲一的数(是能量低于 E 的量子系统的微观状态数). 可以直接证实,每一微观态相当于经典相空间中体积为 h^{3N} 的小相体积(参看式(5.32)与(5.33)). 这与测不准关系($\Delta q \Delta p \ge h$ 或 $\Delta^{3N} q \Delta^{3N} p \ge h^{3N}$)是完全一致的,测不准关系要求每一微观态在经典相空间中至少占 h^{3N} 的体积. 所以我们刚好认可了 h^{3N} 是量子力学必须的相空间的单位体积. 因此得到

$$g(E, V, N) = \frac{\partial \overline{\Sigma}}{\partial E} = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{2(\pi m)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} E^{3N/2-1}$$
 (5.57)

现在 g 不再是无量纲的数, 而是状态密度, 即在能量区间 ΔE 中的平均状态数.

能量为 E 的平均状态数为 g(E) 乘以 ΔE :

$$\overline{\Omega}(E) = g(E)\Delta E = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E \tag{5.58}$$

为了消除对 ΔE 的依赖, 我们用下面关系重写 E 和 ΔE 为 E^* 和 ΔE^*

$$E^* = \frac{8mEL^2}{h^2} \tag{5.59}$$

为了以后取对数,我们得没有量纲的量

$$\overline{\Omega}(E^*) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{h^2}{V^{2/3}8m}\right)^{3N/2} E^{*\frac{3N}{2}-1} \Delta E^*
= \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{1}{2^{3N}} E^{*\frac{3N}{2}-1} \Delta E^*$$
(5.60)

我们现在从 $\ln\Omega$ (或从其导数)来计算热力学量. 我们可以将 $\ln\Omega$ 分为(3N/2-1) $\ln E^* + \ln\Delta E^*$. 由于 $N\ln E^* \gg \ln\Delta E^*$,我们可以让 $\ln\Delta E^* \approx 0$,因而有 $\Delta E^* \approx 1$. 这意思是 $\overline{\Omega}(E^*)$ 描写了厚度 $\Delta E^* \approx 1$ 的 E^* 能量壳上的状态数. 因为状态数由于壳效应是阶梯函数类型(壳距离刚好是 $\Delta E^* = 1$,见图 5.9),这样的能量壳必须用量子力学来考虑. 所以我们得

$$\overline{\Omega}(E^*) \approx \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{1}{2^{3N}} E^{*3/2}$$
 (5.61)

这里, 我们仍用近似 3N/2-1≈3N/2, 因为我们考虑的系统常常是粒子数很大的.

再换成 E, 则 $\Omega(E)$ 为

$$\overline{\Omega}(E) \approx \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \tag{5.62}$$

这里我们已经得到一个绝对无量纲的数 $\overline{\Omega}$, 而且还与宽度 ΔE 无关, 是能量的平滑函数. 显然, 经典理论中限制在严格的能量曲面上是没有意义的, 而且导致无物理意义的结果. 这是由于量子力学中的一个状态转换到经典相空间相当于一个小相体积 h^{3N} , 这样就不能限制在经典的能量曲面上了. 尽管如此, 对能量很大时($E^*\gg1$), 即 h^{3N} 比起经典相空间球体积来非常小时, 由于每一状态只是要求比较小的体积元, 经典极限就得到了. 但是, 在经典极限下, 仍保留 h^{3N} 不用 $\sigma_0 E$.

然而, 结果(5.57)与公式(5.33)及(5.35)具有同样缺点. 由于计算粒子时还是当作不可分

辨的,故吉布斯因子 1/N! 还是被丢失了. 若我们考虑这个因子并用关系式 $\Gamma(n) = (n-1) \ln (n-1) - (n-1) \approx n \ln n - n$,得到理想气体的绝对熵为

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right) \right]$$
 (5.63)

式(5.45)中的常数 σ 与 h^3 完全等同. 式(5.63)称为萨克-特多鲁特(Sackur-Tetrode)方程.

包括了吉布斯校正的经典系统, 绝对熵计算的一般规定为

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N)$$
 (5.64)

其中(对不可分辨的物体)

$$\Omega(E, V, N) = g(E, V, N)E$$

$$g(E) = \frac{\partial \sum (E)}{\partial E}$$

$$\sum (E) = \frac{1}{N!} \int_{H(g, P) \leq E} d^{3N} p d^{3N} q \qquad (5.65)$$

当然,这规定隐含着上面提到过的平均过程:首先计算能量一直到 E 的总的相空间体积,然后除以 h^{3N} 得到这体积中的量子力学状态数.对 E 求导得到每能量区间的状态数 g(E).最后,乘以 $E(E^{3N/2-1} \approx E^{3N/2})$ 得一无量纲的状态数.

严格讲,这过程只有在热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 时才确切. 另外也有这样的方便,即使对经典系统也可以定义绝对的热力学量,否则会常常遗留一个未定常数 σ .

例 5.3 理想气体的状态方程

用(5.63)式计算理想气体的某些性质.

解: 首先, 解(5.63)式的能量

$$E(S, V, N) = \frac{3h^2N^{5/3}}{4\pi mV^{2/3}} \exp\left\{\frac{2S}{3Nk} - \frac{5}{3}\right\}$$

由于 $dE = TdS - PdV + \mu dN$, 得状态方程如下:

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}\Big|_{N,V} = \frac{2}{3Nk}E \quad \vec{\boxtimes} \quad E = \frac{3}{2}NkT$$

$$-p = \frac{\partial E}{\partial V}\Big|_{S,N} = -\frac{2}{3V}E \quad \vec{\boxtimes} \quad pV = NkT$$

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N}\Big|_{S,V} = E\Big(\frac{5}{3N} - \frac{2S}{3N^2k}\Big) = kT\ln\Big(\frac{N}{V}\Big(\frac{h^2}{2\pi mkT}\Big)^{3/2}\Big)$$
(5.66)

在这里,我们可以清楚地看到,在热力学中出现的量 s_0 和 μ_0 ,在这里很自然地得到 s_0 = 5/2, μ_0 = 0. 在热力学中这些量既是明显存在但又是任意的(参看练习 2.9).

当然,我们现在也能得到所有其它热力学势的绝对值.例如用式(5.63)和(5.66)可以得自由能为:

$$F = E - TS = NkT \left[\ln \left\{ \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right\} - 1 \right]$$
 (5.68)

焓 H 及自由焓 G 也很容易被确定. 在式(5.67)和(5.68)中,特征值 $(h^2/2\pi mkT)^{3/2}$ 出现了,该特征值

将来将会经常碰到,量

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2}$$

称为热波长. 它是量子力学粒子具有能量

$$E = \pi kT = \frac{\hbar^2 \underline{k}^2}{2m}$$
$$\lambda^2 = \left(\frac{2\pi}{k}\right)^2 = \frac{h^2}{2\pi m kT}$$

时的波长,这里, $k=2\pi/\lambda$ 是波数,注意与玻尔兹曼常数区分.显然,热波长 λ^3 与每粒子体积 v=V/N 之比决定能达到的微观态的数目.式(5.63)可以直接用这些量重写如下:

$$S(T, V, N) = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{v}{\lambda^3} \right\} \right]$$

理想气体的进一步的性质可以从对热力学势的导数得到. 例如, 我们有

$$C_{V} = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{N, V} = \frac{3}{2}Nk$$

$$C_{p} = \frac{\partial H}{\partial T}\Big|_{p, V} = \frac{\partial}{\partial T}(E + pV)\Big|_{p, V} = \frac{\partial}{\partial T}\Big(\frac{3}{2}NkT + \frac{2}{3}E\Big)\Big|_{p, V}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\Big(\frac{2}{3}NkT + NkT\Big) = \frac{5}{2}Nk$$

及

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p} = \frac{1}{T}, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T} = \frac{1}{p}$$

接着立刻得到下面的普遍关系

$$C_p = C_V + TV \frac{\alpha^2}{\kappa}$$

有些关系我们在本书热力学中已经熟知.然而在这里,我们完全从理想气体粒子的统计的微观性质得到.因此仅仅从哈密顿的知识,就得到了系统的状态方程.(例 5.3 完)

第6章

系综理论及微正则系综

相空间密度、各态历经假设

在上一章中,我们已经看到(至少在原则上)如何计算一个给定了 E, V 及 N 的闭合系统的宏观性质.现在我们将推导一个更普通的公式,用此公式我们也能够描述不同的情况(例如一个系统在一个热源中具有一定的温度).在一给定的宏观态,系统可以假定有大量的微观状态.一孤立系统所有的微观态都在能量曲面上.到现在为止,所有的微观态在原则上都被假定为等同的.即我们假定:一孤立系统在能量曲面上的微观态具有相同的概率.

这个假定是统计力学的基本假设. 然而, 对非孤立系统有些能量的微观态要比另外一些能量的微观态出现机会大. 因而微观态不再是等概率的了, 必须乘以一个与能量有关的权重函数 $\rho(q_{\nu}, p_{\nu})$. 因此, 对相空间的每一点 (q_{ν}, p_{ν}) , 具有一权重 $\rho(q_{\nu}, p_{\nu})$, 它可以被看作一宏观系统达到该相空间点的概率密度. 于是, 对一孤立系统, ρ 在能量曲面外为零, 在能量曲面上为常数. 概率密度被称为相空间密度. 它归一化为 1.

$$\int d^{3N}q \, d^{3N}p\rho (q_{\nu}, p_{\nu}) = 1 \tag{6.1}$$

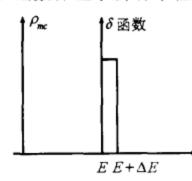
若 $f(q_{\nu}, p_{\nu})$ 为系统的可观察的量,例如,总能量 $H(q_{\nu}, p_{\nu})$ 或角动量 $L(q_{\nu}, p_{\nu})$,然后,可以观察到在一特定的宏观态的平均值 $\langle f \rangle$,每一微观态 (q_{ν}, p_{ν}) 对平均值的贡献相当于其权重 ρ (q_{ν}, p_{ν}) .

$$\langle f \rangle = \int d^{3N}q \, d^{3N}p f(q_{\nu}, p_{\nu}) \rho(q_{\nu}, p_{\nu})$$
 (6.2)

由于每个相空间点 (q_{ν}, p_{ν}) 与在一定的微观态上的实际宏观系统复印本相一致. 式(6.2)刚好是这样一些复印本的平均(在一固定的时刻). 因此 $\langle f \rangle$ 被称为量 f 的系统平均,相空间密度 ρ 就是系综的权重函数. 对孤立系统的情况, ρ 为

$$\rho_{\rm mc}(q_{\nu}, p_{\nu}) = \frac{1}{\sigma(E)} \delta(E - H(q_{\nu}, p_{\nu}))$$
 (6.3)

 δ 函数保证了所有不在面积为 $\sigma(E)$ 的能量曲面上的权重为零,而因子 $1/\sigma$ 是为了保证归一化.



一个孤立系统的相空间密度对应于可能微观态的一定系综,被称为微正则系综,以符号 mc 表示(如图 6.1 所示). 当然,另外的系统具有不同的相空间密度,我们必须再行计算.

由于 δ 函数具有一个复杂自变量,式(6.3)对实际的计算是很不方便的.根据上一节,用一个小的能量区间 ΔE 比较好.令

$$\rho_{\text{mc}} = \begin{cases} \mathring{\text{g}} & E \leqslant H(q_{\nu}, p_{\nu}) \leqslant E + \Delta E \\ 0 & \text{其它区域} \end{cases}$$
 (6.4)

图 6.1 微正则相空间密度

常数由归一化条件确定:

$$\int d^{3N}q \, d^{3N}p \rho_{mc} = 常数 \times \int_{E \leqslant H(q_{\nu}, p_{\nu}) \leqslant E - \Delta E} d^{3N}q \, d^{3N}p$$

$$= 1 \tag{6.5}$$

该积分对我们已经很熟悉(参看式(5.65)),而且有(不包括吉布斯因子 1/N!):

常数 =
$$(\Omega(E, V, N)h^{3N})^{-1}$$
 (6.6)

由于 h^{3N}经常出现, 从现在开始, 我们将把它包括在相空间体积元中. (记住吉布斯校正因子仅仅在处理不可分辨粒子时出现.)从现在开始, 代替方程(6.1), 有

$$\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \, d^{3N}p \rho(q_{\nu}, p_{\nu}) = 1 \tag{6.7}$$

相应地,式(6.2)变为

$$\langle f \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \, d^{3N}p f(q_{\nu}, p_{\nu}) \rho(q_{\nu}, p_{\nu})$$
 (6.8)

这样具有的方便之处是:现在相空间密度成为一个无量纲的数. 微正则系综的相空间密度被归一化(仍不包括吉布斯因子),形式如下:

$$\rho_{\text{mc}} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & E \leqslant H(q_{\nu}, p_{\nu}) \leqslant E + \Delta E \\ 0 & \text{其它区域} \end{cases}$$
 (6.9)

系综理论的基础是进一步的假设,即所有热力学量可以被写成一适当的微观可观察量 $f(q_v, p_v)$ 的系综平均值.在后面我们不但要确定一不孤立系统的相空间密度,而且还要确定对应于一定状态量的函数 $f(q_v, p_v)$.

然而,我们首先要进行有关系综平均的一般的考虑.到此为止,我们是从一些不能直接由经典力学推导的基本假定开始的.另一方面来说,一个系统的哈密顿方程的解 $(q_v(t),p_v(t))$,作为时间的函数,必须对系统的所有可想象的可观察量都是惟一确定的.

然而,实际相空间轨迹对时间的依赖对系综平均是不重要的.我们用恰当的概率与这特殊的微观态能达到的每一相空间点 (q_v,p_v) 联系起来了.在平衡时,所有热力学(宏观)可观察量与

时间无关, 在原则上, 这些量必须作为实际的相空间轨迹的时间平均值来计算, 例如, 根据

$$\overline{f} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(q_{\nu}(t), p_{\nu}(t))$$

这里,与时间有关的($q_v(t)$, $p_v(t)$)是被哈密顿运动方程所确定的.沿着相空间轨迹的时间平均没有重要的实际价值,因为它的计算必须有运动方程的完整解.然而,它有原则上的意义.换句话说,若能够在数学上证明,对时间平均基本上得到与系综平均同样的结果,则我们前面的假定将纯粹由微观获得.

时间平均f与系综平均 $\langle f \rangle$,对一个孤立系统在一定能量下,将一定能等同,若当随着时间的推移,相空间轨迹经过能量曲面上的每一点具有相同的次数(例如,一次,这是充足的条件).

(参看图 6.2.)这个条件, 1871 年由玻尔兹曼引进, 称为各态历经假设. 在这种情况下, 关于所有时间的平均, 当然严格对应于以相同权重对曲面上的每一点做平均. 各态历经系统的存在, 可以用一维的谐振子来证明. 我们知道, 经过一个周期, 能量椭圆上的每个点刚好经过一次.

然而,对高维的系统,可以从数学上证明:在原则上,相空间轨迹不可能经过能量曲面上的每一点.理由是这样,一方面哈密顿方程通常只有一个解,因而相空间轨迹不可能相交,但另一方面,把一维的时间间隔映象到 N 维的面积元上去是存在疑问的.现在,时间平均与系综

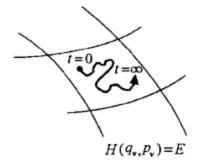


图 6.2 相空间轨迹

平均的等同,对相空间轨迹是否真经过能量曲面的每一点就不再重要了.只要能任意逼近每一点就足够了.这假定即所谓的准备态历经假设.

不幸的是, 到现在为止, 所有企图将系综理论严格基于经典力学的努力都失败了. 因此, 必须在统计力学的开始, 公理式地提出我们的假设.

刘维定理

我们将探讨相空间密度 $\rho(q_{\nu},p_{\nu})$ 的某些一般性质. 由于对一处于热力学平衡态的系统的系综平均值必须与时间无关. 在这种情况下($\partial\rho/\partial t=0$),处理的是稳定的系综. 然而,我们下面将看到,相空间密度也可以用来描述动力学过程. 为了保证其普遍性,我们让它明显含时间,成为 $\rho(q_{\nu},p_{\nu},t)$,然而,对热力学仅需要与时间无关的系综.

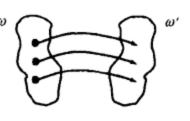
若在时间 t_0 , 系统在微观态 q_{ν} , p_{ν} , 经过一段时间系统到另外微观态 $q_{\nu}(t)$, $p_{\nu}(t)$. 沿着相空间轨迹, 相空间密度随时间变化. 根据式(5.4), 其瞬间的变化可以写成:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(q_{\nu}(t),p_{\nu}(t),t) = \frac{\partial}{\partial t}\rho(q_{\nu}(t),p_{\nu}(t),t) + \{\rho,H\}$$
(6.11)

若我们现在考虑一相空间体积 ω, 这体积元中的每一点都可以被看作相空间轨迹的起点. 注意

这些轨迹可以相交, 若它们不相同的话.

随着时间的推移, 所有系统(如图 6.3 所示)将运动到不同的相空 ω 间点, 从时间 t 在体积元 ω 中, 到另一时间 t 在体积元 ω 中. 在这过程中没有点会丢失, 也没有点会产生. 这个图形因此可以被解释为没有源和没有穴的不可压缩流体.



在一定的体积 ω 中"流出"的系统的速率由通过面积的流给出:

图 6.3 相空间流

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\omega \rho = -\int_{\sigma} \rho(\mathbf{v}, \mathbf{n}) d\sigma \tag{6.12}$$

这里v为流的速度,当然由矢量(q_v , p_v)给出.符号对应于向外的法线方向.根据高斯定理,式(6.12)可以重写成

$$\int_{\omega} d\omega \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) \right) = 0$$
 (6.13)

由于具有 3N 个坐标与 3N 个动量, 这里的散度可明确地表示为

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = \sum_{\nu=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_{\nu}} (\rho \dot{q'}_{\nu}) + \frac{\partial}{\partial p_{\nu}} (\rho \dot{p'}_{\nu}) \right\}$$
(6.14)

因此, 由于考虑到体积元 ω 是任意的, 沿着相空间轨迹, 其连续方程为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho v) = 0 \tag{6.15}$$

另一方面,从式(6.14),应用哈密顿运动方程,我们得

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = \sum_{\nu=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_{\nu}} q_{\nu}^{\prime} + \frac{\partial \rho}{\partial p_{\nu}} p_{\nu}^{\prime} + \rho \left(\frac{\partial q_{\nu}^{\prime}}{\partial q_{\nu}} + \frac{\partial p_{\nu}^{\prime}}{\partial p_{\nu}} \right) \right\}$$

$$= \sum_{\nu=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} - \frac{\partial \rho}{\partial p_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} \right\} + \rho \sum_{\nu=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial^{2} H}{\partial q_{\nu} \partial p_{\nu}} - \frac{\partial^{2} H}{\partial p_{\nu} \partial q_{\nu}} \right\}$$

$$(6.16)$$

或由于(6.16)式的最后一项为零,得

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = \{\rho, H\} \tag{6.17}$$

因此, 从式(6.11)与(6.15),得:

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \tag{6.18}$$

即沿着相空间轨迹,相空间密度对时间的全微分为零.这就是刘维(Liouville)定理(1838 年).对于稳定的系综, ρ 不显含t,从而得

$$\{\rho, H\} = \sum_{\nu=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} - \frac{\partial \rho}{\partial p_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} \right) = 0$$
 (6.19)

正如我们在经典力学中所了解的那样, ρ 是一个运动常数而且只依赖于守恒量. 例如, $\rho(H(q_v,p_v))$ 满足式(6.19):

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} - \frac{\partial \rho}{\partial p_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \left(\frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} - \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} \right) = 0$$

微正则系综

到现在为止,我们已经或多或少猜测到一个给定了总能量的孤立系统的相空间密度并且成功地证实了这种猜测.现在我们将证明在能量曲面上均匀相空间密度是系统的最概然的分布. 这里我们用的方法,在以后推导另外系统(尤其是量子系统)的概率密度时也将很有用.

因此,我们考虑 N个孤立系统的模本(一个系综),每一个都具有宏观状态(E, V, N). 不要把系统的数目 N与粒子的数目 N 混淆起来. N个系统中的每一个在一固定的时间具有一定的微观态(q_v , p_v). 一般讲,这些微观态是彼此不同的,但必须都在能量曲面上.

现在,把能量曲面再分割成相等的大量面积元 $\Delta \sigma_i$,我们可以将此面积元编号(图 6.4).每一个面积元包含了 n_i 个系统(微观状态群).若我们将面积元选择得足够小,则每一个面积元中恰好只包含一个微观态.然而,我们现在考虑 $\Delta \sigma_i$ 中有 n_i 个微观态(系统).总共,我们必须有:

$$\mathcal{N} = \sum_{i} n_{i} \tag{6.21}$$

在一定面积元 $\Delta \sigma_i$ 中的系统数 n_i 刚好等于系综中相应 微观态的权重. 数 n_i/N 可以看作微观态 i 出现在 $\Delta \sigma_i$ 中的概率. 概率 $p_i = n_i/N$ 在连续的公式中相应地表为 $\rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N}$ $q d^{3N} p$.

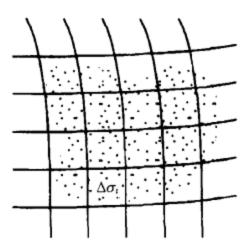


图 6.4 相空间能量超曲面的分割

N个系统在面积元中的一定的分布 $\{n_1, n_2, \dots\}$ 可以用不同的方法获得.

若我们给 \mathcal{N} 个系统以一个数目,例如, $\mathcal{N}=5$,并且设有 4 个面积元,让 $n_1=2$, $n_2=2$, $n_3=1$, $n_4=0$,则可以有不同的可能性,如图 6.5 所示. 计算一定的分布 $\{n_i\}$ 的可能性的总数是一个组合问题: 有 $\mathcal{N}!$ 种系统的不同排列,但每一种排列中在一个相空间相格中的交换 $n_i!$ 次不引起新的状况. 例如,在我们的例子中,在相格 1 中,1 与 2 交换,显然没有任何变化.

得到一定分布 $|n_i|$ 的总的方法数 $W|n_i|$ 为

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

$$n_1 = 2$$
 $n_2 = 2$ $n_3 = 1$ $n_4 = 0$

1, 2 3, 4 5

1, 3 2, 5 4

2, 5 1, 4 3

图 6.5 系统在面积元中的分布

(6.22)

i 包括所有的面积元.

现在我们要问在面积元 σ_i 中找到分布 $\{n_i\}$ 的概率 $W_{tot}\{n_i\}$. 让 ω_i 为一个系统在 $\Delta\sigma_i$ 中的概率,则 n_i 个系统在 $\Delta\sigma_i$ 中的概率为 $(\omega_i)^{n_i}$,因为系统在系综中是彼此统计独立的. 同样理由,

我们得分布 $\{n_i\}$ 的概率分布 $W_{tot}\{n_i\}$ 为

$$W_{\text{tot}}\{n_i\} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{\left(\omega_i\right)^{n_i}}{n_i!}$$
 (6.23)

现在我们要问 \mathcal{N} 个系统分配在相格(面积元)中的最概然分布 $\{n_i\}^*$. 因此我们要确定(6.23)式的极大值. 由于连乘形式不方便,我们首先计算更方便的 $\ln W_{tot}\{n_i\}$ 的极大值,当然,这与 $W_{tot}\{n_i\}$ 的极大是相同的. 由于 $\mathcal{N} \rightarrow \infty$,所有 $n_i \rightarrow \infty$ (面积元有限的情况),因此所有的阶乘可以近似地代之以 $\ln n! \approx n \ln n - n$.

$$\ln W_{\text{tot}} = \ln \mathcal{N}! + \sum_{i} (n_{i} \ln \omega_{i} - \ln n_{i}!)$$

$$= \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} + \sum_{i} \{n_{i} \ln \omega_{i} - (n_{i} \ln n_{i} - n_{i})\}$$
(6.24)

若 W_{tot} 是极大,则全微分为零.由于 N 为常数,故必须有

$$d \ln W_{\text{tot}} = -\sum_{i} (\ln n_i - \ln \omega_i) dn_i = 0$$
 (6.25)

若所有的 dn, 彼此独立, 则(6.25)的系数全部为零. 然而, dn, 是彼此以式(6.21)相互联系的. 现在我们知道如何应用限制条件来求极值问题. 用(6.21)式的微分并乘以拉格朗日不定乘子λ:

$$\lambda \, \mathrm{d}\mathcal{N} = \lambda \, \sum_{i} \mathrm{d} n_{i} = 0 \tag{6.26}$$

将此式加于式(6.25)得

$$\sum_{i} (\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda) dn_i = 0$$

为 W_{tot} 是极大的条件. 若随后式(6.21)被适当地用选择拉格朗日不定乘子 λ 来满足,则现在我们可以考虑所有的 dn_i 彼此独立. 因此式(6.27)的每一个系数都分别为零:

$$\ln n_i = \lambda + \ln \omega_i \quad \vec{y} \quad n_i = \omega_i e^{\lambda} = \vec{r}$$
 (6.28)

现在, λ 原则上可以由式(6.21)来确定. 然而, 我们对这并不感兴趣. 方程(6.28)的意义在于它给出了这样的结果: 在面积元 $\Delta \sigma_i$ 中系统的数目与发现系统在该面积元中的概率 ω_i 成正比. 这是合理的.

现在,统计物理的基本假设之一是:所有微观态(所有相空间点)是原则上等同的,因此具有相同的概率 ω_i . ω_i 与相应的面积元 $\Delta \sigma_i$ 简单地成正比. 这意味着在第 i 个面积元中找到系统的概率正比于 $\Delta \sigma_i$ 的大小. 若所有的面积元选择得大小相等并非常小,则系统的数目 n_i 在各面积元中相同.

所以我们已经承认在能量曲面上的均匀相空间密度是最概然分布. 当然, 若用 E 与 $E + \Delta E$ 之间的能壳代替能量曲面, 结果还是正确的.

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \begin{cases} 常数 & H = E \\ 0 & \text{其它区域} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \rho_{\text{mc}} = \begin{cases} 常数 & E \leqslant H(q_{\nu}, p_{\nu}) \leqslant E + \Delta E \\ 0 & 其它区域 \end{cases}$$
 (6.29)

这里, p_i 是找到系综中的一个系统在标号为i 的微观态(面积元)中的概率.

同样, $\rho(q_v, p_v)d^{3N}q_vd^{3N}p_v$ 为找到一个系统(一微观态)在相空间体积元 $d^{3N}q_vd^{3N}p_v$ 中的概率.

熵作为一个系综平均值

我们已经指出,函数 $f(q_v, p_v)$ 被选为用系综平均计算的一个热力学量,

$$\langle f \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \, d^{3N}p f(q_{\nu}, p_{\nu}) \rho(q_{\nu}, p_{\nu})$$
 (6.30)

对微正则系综指出一个函数 $f(q_{\nu}, p_{\nu})$, 其系综平均值刚好为熵, 这并不困难. 首先, 微正则相空间密度为

$$\rho_{\text{mc}} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & E \leqslant H(q_{\nu}, p_{\nu}) \leqslant E + \Delta E \\ 0 & \text{IPCSI} \end{cases}$$

$$(6.31)$$

另一方面,我们有

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N)$$
(6.32)

因而形式上熵成为

$$S(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \, d^{3N}p \rho_{mc}(q_{\nu}, p_{\nu}) (-k \ln \rho_{mc}(q_{\nu}, p_{\nu}))$$
 (6.33)

要证明这个结果,将式(6.31)代入(6.33),并注意在 $\rho = 0$ 时 $\rho \ln \rho = 0$. 得

$$S(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leqslant H(q_v, p_v) \leqslant E + \Delta E} d^{3N}q \, d^{3N}p \, \frac{1}{\Omega} \left(-k \ln \frac{1}{\Omega} \right)$$
 (6.34)

在能量曲面上被积函数为常数,因而可以拿出积分号外:

$$S(E, V, N) = \frac{1}{\Omega} k \ln \Omega \, \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leqslant H(q_u, p_u) \leqslant E + \Delta E} d^{3N} q \, d^{3N} p \qquad (6.35)$$

将式(5.65)代入(没有吉布斯因子 1/N!, 因为在式(6.30)中已经被略去了), 我们得

$$S(E, V, N) = \frac{1}{\Omega} k \ln \Omega \quad \Omega = k \ln \Omega \tag{6.36}$$

这正是所期望的结果.式(6.33)只是式(6.32)略为复杂一些的表式.然而,它具有更大的方便 之处是能容易地转变到另外的相空间密度.一般讲,我们写为

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle \tag{6.37}$$

因此, 熵是相空间密度的对数的系综平均值. 由这种叙述的基本意义, 我们可以对方程(6.37)

作更详尽的讨论.

不确定函数

考虑一个包含许多无规事件的实验,例如,掷一个骰子具有不同的结果.设 p_i 为该实验出现第 i 种结果的概率.对一个理想的骰子,有 $p_i=1/6$, $i=1,\cdots,6$. 经过 \mathcal{N} 次的试验($\mathcal{N}\to\infty$),出现 1 到 6 的次数具有相同的数目,即恰好为其平均值 $n_i=p_i\mathcal{N}$.

代替理想的骰子,我们用一个经过处理的骰子,具有 $p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = 1/10$,而 $p_6 = 5/10$ 的特性,则在一系列实验中,出现 6 的次数要比出现其它数字的次数多五倍.对一个经过改变的骰子比一个理想的骰子能预告得更准确些.如极端的情况,用一个 $p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = 0$ 而 $p_6 = 1$ 的特殊骰子,人们可以对每次的投掷预测得绝对准确.

换句话说, 所有可能性相等的概率, p_i = 常数(均匀分布)提供了一个在实验上最大不确定的情况; 而其它的分布对预测就有较大的确定性(或较低的不确定). 因此, 在数理统计中就出现这样的问题, 究竟对一无规事件可预测性(不确定)有没有惟一的量度, 这量度也可以用来比较不同类型的无规事件.

首先,我们要思考这样一个量度必须具有什么样的性质.在数学意义上,试验用事件的指定概率 p_i 来定义.不确定函数 H 必须是这些概率的函数:

$$H = H(p_i), \quad i = 1, \dots \text{ ∞}$$
 shorth forms (6.38)

另外, 对一确定试验,其实验结果是确定的,故其不确定性必须为 H=0. 例如, 对 $p_1=p_2=p_3=p_4=p_5=0$ 而 $p_6=1$ 的特殊骰子,不管如何没有不确定性. 我们都要求有

$$H(p_1, p_2, \cdots) = 0$$
 对于 $p_1 = 0, \cdots, p_{i-1} = 0, p_i = 1, p_{i+1} = 0, \cdots$ (6.39) 由于具有这样概率分布的试验,结果总是第 i 个.

再则,不确定性的衡量应该与 p_i 的记数无关,因此,交换两概率,其不确定性不变.

$$H(\cdots, p_i, \cdots, p_k, \cdots) = H(\cdots, p_k, \cdots, p_i, \cdots)$$
(6.40)

在骰子的例子上我们已经看到,当均匀分布 p_i = 常数时,具有最大的不确定性.因此我们要求有

$$H = H_{\text{max}}$$
 对于所有的 $p_i = 常数$ (6.41)

最后,我们必须确定如何计算两个逻辑上有关联的试验 I 与 II,其不确定性分别为 H(I) 与 H(II),组合在一起的不确定性 H(I 与 II).这联合试验的每个结果是(试验 I 出现事件 i)与(试验 II 出现事件 j).若试验 I 与 II 是相互独立的,则要求

$$H(I - II) = H(I) + H(II)$$
 (6.42)

这样定义是源于前面我们规定对一个确定的试验 H 为零的事实. 例如, 若试验 I 是一个确定的

试验,则H(I)=0,而试验II是具有某种不确定性的试验,则根据相加组合原则,两试验的组合 的总不确定性没有增加. 因而在两个试验组合在一起时,用两者的不确定性相乘是没有意义的(与 概率相反). 现在我们可以用数学证明,条件(6.38)—(6.42)可以惟一地得出不确定函数,为

$$H(p_i) = -\sum_i p_i \ln p_i \tag{6.43}$$

我们不去证明方程(6.43)准确到相差一个正的乘数因子,只证明它满足条件(6.38)—(6.42).

条件(6.38)是显然的,条件(6.39)很清楚得到满足,因 $p_i = 1$ 时, $\ln p_i = 0$;而对其它 $p_i = 1$ 0,则 $p_j \ln p_j = 0$.条件(6.40)也是显然的,因为(6.43)的相加记数交换是不影响结果的.条件 (6.41)很容易得到证明,只要做全微分

$$dH = -\sum_{i} (\ln p_i + 1) dp_i$$
 (6.44)

在 $H = H_{\text{max}}$ 时, 应该为零. 但由于有

$$\sum_{i} p_i = 1 \tag{6.45}$$

 p_i 是相互不独立的. 因而与前一节类似, 应用拉格朗日不定乘子法求极值就导致 p_i = 常数的结 果. 最后对条件(6.42), 设试验 \mathbb{I} 的概率为 p_i , 试验 \mathbb{I} 的概率为 q_k , 由于两独立事件概率必须 相乘,则两试验在一起的不确定性应该为

$$H(I - II) = -\sum_{i} \sum_{k} (p_{i}q_{k}) \ln(p_{i}q_{k})$$

$$= -\sum_{i} \sum_{k} (p_{i}q_{k}) \ln p_{i} - \sum_{i} \sum_{k} (p_{i}q_{k}) \ln q_{k}$$

$$= -\sum_{i} p_{i} \ln p_{i} - \sum_{k} q_{k} \ln q_{k}$$

$$= H(I) + H(II)$$
(6.46)

这里已经用了 $\sum p_i = 1$ 和 $\sum q_i = 1$ 的条件.

条件(6.42)相当于熵的广延性. 若一系统从一微观状态数较少的状态运动到一微观状态数 较多的状态, 其不确定性和熵都变得更大.

例 6.1 一维的运动

考虑一粒子只能沿着 x 方向运动. 让粒子被限制在 $0 \le x \le a$ 区间内, 并且运动向前或向后是随 机的. 找到粒子在 x 处的概率 $\rho(x)$ 为

$$\rho(x) = \begin{cases} 1/a, & 0 \le x \le a \\ 0, & \text{其它区域} \end{cases}$$

其相应的不确定性为

$$H = -\int_0^a \mathrm{d}x \rho \ln \rho = \ln a$$

졞 6.6

若运动区间增大一个因子 α, α>1, 我们得

$$\rho'(x) = \begin{cases} 1/\alpha a & 0 \le x \le \alpha a \\ 0 & \text{其它区域} \end{cases}$$

因此

$$H' = -\int_0^{\alpha a} \mathrm{d}x \rho' \ln \rho' = \ln a + \ln a$$

不确定性的增加正如所定义的状况. (若 $\alpha < 1$, 则不确定性减少).

注意:为了简单,我们略去了动量空间,尽管如此,这样做不产生任何错误,因为我们现在已经用 $\rho(x)$ 代替了更一般的 p_i . (例 6.1 完)

例 6.2 极端相对论的气体

现在我们要用微正则系综来研究一极端相对论的经典气体的热力学性质,这种气体包含没有质量且以光速运动的粒子(即光子),根据相对论能量动量关系式,有

$$\varepsilon = (\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2} \rightarrow \varepsilon = |\mathbf{p}| c \quad \text{対于} \quad m = 0$$

若每个粒子的能量 $\epsilon\gg mc^2$, 或者等价地说, 若温度非常高, 比起动能来, 其静止能量 mc^2 可以忽略, 则极端相对论的气体常常可以用于比较容易计算的粒子质量 $m\neq 0$ 的模型.

对实际应用,我们还是从下式出发

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N)$$

其中

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}N!} \int_{E \leq H(q_1, p_2) \leq E + \Delta E} d^{3N}q d^{3N}p$$

这里, 由于粒子的不可分辨性, 必须加入吉布斯校正因子 1/N!.

系统的哈密顿为

$$H(q_{\nu}, p_{\nu}) = \sum_{v=1}^{N} c(p_{x,v}^{2} + p_{y,v}^{2} + p_{z,v}^{2})^{1/2}$$

对理想气体的情况、我们首先计算 Σ ,而不是 Ω

$$\sum (E, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(q, p_{r}) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p$$

由于哈密顿与坐标无关,对 $d^{3N}q$ 的积分等于体积 V^{N} ,因此得

$$\sum (E, V, N) = \frac{V^{N}}{h^{3N} N!} \int_{H(p_{\nu}) \leq E} d^{3N} p$$
 (6.47)

我们仍必须确定 3N 维动量空间的几何形状的体积

$$\sum_{i=1}^{N} + \mathbf{p} + c \leqslant E \tag{6.48}$$

由于在 $|p_i|$ 中的平方根,式(6.48)左面为N个平方根的和,它给出的几何形状简直是难以想象.我们现在用一比较可取的近似.(后面我们将用另外的方法严格地计算极端相对论气体).对每一相空间点作平均,得

$$\langle p^2 \rangle = 3 \langle p_x^2 \rangle = 3 \langle p_y^2 \rangle = 3 \langle p_z^2 \rangle$$

由于空间的各向同性,即

$$\sqrt{\langle \boldsymbol{p}^2 \rangle} = \frac{\sqrt{3}}{3} \left(\sqrt{\langle \boldsymbol{p}_x^2 \rangle} + \sqrt{\langle \boldsymbol{p}_y^2 \rangle} + \sqrt{\langle \boldsymbol{p}_z^2 \rangle} \right)$$

因此我们可以作如下近似

$$\varepsilon = c(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2} \approx \frac{c}{\sqrt{3}}(|p_x| + |p_y| + |p_z|)$$

则条件(6.48)为

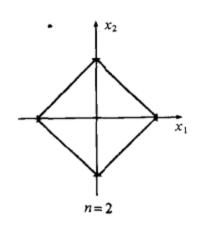
$$\sum_{i=1}^{3N} \mid p_i \mid \frac{c}{\sqrt{3}} \leqslant E \tag{6.49}$$

若动量分量从 1 记数至 3N. 式(6.49)为 3N 维的有规则的几何体. (在经典的理想气体情况下,处理为球体.)现在式(6.47)以 $x_i = p_i c/3^{1/2}E$ 代入得

$$\sum (E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\frac{\sqrt{3}E}{c} \right)^{3N} \int_{\sum_{i=1}^{3N} |x_i| \le 1} d^{3N} x$$
 (6.50)

最后的积分依赖于空间的维数,对维数简化为3N = n,当n = 2或3时,条件分别为

$$|x_1| + |x_2| \le 1$$
 \emptyset $|x_1| + |x_2| + |x_3| \le 1$



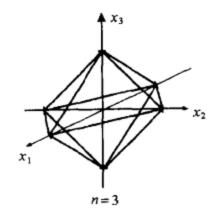


图 6.7 满足(6.51)式的体积

相应的体积为对原点(坐标轴)点对称(轴对称)的体积(参考图 6.7). 因此计算正的八分体($0 \le x_i \le 1$) 已经足够了,然后把八分体体积乘以 2" 就成了. 当我们限制体积在 x_i 为正时(如图 6.8),我们处理一 n 维的单体,它的一系列点以下式给出:

$$r = \sum_{i=1}^{n} x_{i}e_{i}$$
 其中 $\sum_{i=1}^{n} x_{i} \leq 1, x_{i} \in [0,1]$

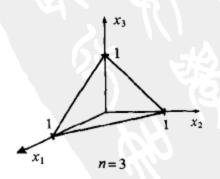
(与 n=0, 1, 2, 3 相应的单体分别为点、边、三角形面以及四面体等).

我们可以看到,这物体 $(x_n=0)$ 的基本的超面积恰好由 n-1维的单体给出.这暗示了对体积的一个递推公式.我们可以把这物体解释为一个普遍化的 n-1维的锥体,其公式为

体积 = 面积
$$\times$$
 高 ÷ n (6.53)

后面将给出对这个公式的证明.

然而, 式中底面积正是 n-1 维的高 h=1 的单体的体积. (在 (6.52)的帮助下,单体的高可以被计算出来, 在 $x_{n-1}=\cdots=x_i=0$ 时, 图 6.8 n=3 时的正八分体



(6.52)

 $x_n = h = 1.$)因此我们得

$$I_n = \frac{1}{n} I_{n-1}$$

$$I_n = \int_{\sum_{i=1}^N x_i | \leq 1} d^n x, \quad x_i \in [0, 1]$$

该递推公式立刻导致

$$I_n = \frac{1}{n!}$$

总体积为八分体的 2" 倍(即, 现在 $x_i \in [-1, 1]$), 为

$$\int_{\sum_{i=1}^{N} x_i | \leqslant 1} \mathrm{d}^n x = \frac{2^n}{n!}$$

将其代入式(6.50), 并由 n=3N, 得

$$\sum (E, V, N) = \frac{V^{N}}{h^{3N}N!} \left(\frac{\sqrt{3}E}{c} \right)^{3N} \frac{2^{3N}}{(3N)!}$$

对能量求导得 g(参考式(5.65))

$$g(E, V, N) = \frac{\partial \sum (E, V, N)}{\partial E} = \frac{V^{N}}{h^{3N} N!} \left(2 \frac{\sqrt{3}}{c} \right)^{3N} \frac{E^{3N-1}}{(3N-1)!}$$

这里,我们可以假定 $N\gg1$,因此 $3N-1\approx3N$.在小的能量间隔 E 与 $E+\Delta E$ 之间的状态数为 $\Omega=g$ · ΔE .然而,由于几乎所有的状态都在这个区间内,我们可以令 $\Omega=gE$,并得

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) = k \ln \left(\frac{V^{N}}{N!} \left(\frac{2\sqrt{3}}{hc}^{3N} \right) \frac{E^{3N}}{(3N)!} \right)$$
$$= Nk \ln \left\{ V \left(\frac{2\sqrt{3}E^{3}}{hc} \right) \right\} - k \ln N! - k \ln (3N)!$$

用斯特林公式 lnN! = NlnN - N, 可以把上式重写成

$$S = Nk \ln \left\{ V \left(\frac{2\sqrt{3}E^3}{hc} \right) \right\} - Nk \ln N - 3Nk \ln 3N + 4Nk$$
$$= Nk \left[\ln \left\{ V \left(\frac{2\sqrt{3}E^3}{hc} \right) \right\} - \ln N - \ln 3N^3 + 4 \right]$$

因此有

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) = Nk \left[4 + \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2E}{\sqrt{3}Nhc} \right)^3 \right\} \right]$$
 (6.54)

从此可以产生极端相对论理想气体的状态方程如下:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V,N} = 3Nk \frac{1}{E}$$

$$E = 3NkT$$
(6.55)

在给定的温度下, 其能量为理想气体的两倍.

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E, N} = \frac{Nk}{V}$$

$$pV = NkT$$
(6.56)

联系式(6.55)与(6.56),得

$$p = \frac{1}{3} \frac{E}{V}$$

其压强是能量密度的三分之一, 而理想气体的压强为 p = (2/3)E/V. 其化学势为

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} \bigg|_{E, V} = k \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2E}{\sqrt{3}Nhc} \right)^{3} \right\}$$

等容热容量为

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V} = 3Nk$$

(6.53)式的证明

(6.53)式很容易用如下的方法证明: n 维的具有 x_n = 常数的任意超曲面的锥体的截面与底面相似. 根据卡法里尔原理, 其总体积为

$$Vol_n = \int_0^h dx_n \operatorname{area}(x_n)$$
 (6.57)

在高 x_n 处的面积很容易从底面积计算出来. 换句话说, 在n维中对任意体积的相似映射 $r \rightarrow \alpha r$ 的如下公式是成立的.

$$I_n(\alpha \mathbf{r}) = \alpha^n I_n(\mathbf{r}) \tag{6.58}$$

该公式在半径为 α 的n维球体积中是容易理解的. 在我们情况中, n-1维的相似面积因而为

$$\operatorname{area}(x_n) = \operatorname{area}(0) \left(1 - \frac{x_n}{h}\right)^{n-1}$$

这里 $1-x_n/h$ 就是式(6.58)中的扩大因子 α . 在顶点 $x_n=h$ 处, 得 F=0. 将其代入式(6.57)得

$$\operatorname{Vol}_n = \operatorname{area}(0) \int_0^h \mathrm{d}x_n \left(1 - \frac{x_n}{h}\right)^{n-1} = \frac{h}{n} \operatorname{area}(0)$$

这一积分用 $y=1-x_n/h$ 代入就能得出结果. (例 6.2 完)

练习 6.3 谐振子

用微正则系综计算 Ν 个经典的可分辨的具有频率 ω 的谐振子组成的系统的热力学性质.

解:与上一个例子一样,我们首先计算(谐振子为一维的)

$$\sum (E, V, N) = \frac{1}{h^N} \int_{H(q_s, p_s) \leqslant E} d^N q d^N p$$
 (6.59)

由于谐振子是可分辨的,不需要加吉布斯校正因子 1/N!. 谐振子的可分辨性在实际上是可以保证的,例如,将谐振子固定在坐标空间的一定位置上.

这样的系统的哈密顿为

$$H(q_{\nu}, p_{\nu}) = \sum_{\nu=1}^{N} \frac{p_{\nu}^{2}}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^{2} q_{\nu}^{2}$$

将 $x_v = m\omega q_v$ 代入,式(6.59)成为

$$\sum (E, V, N) = \frac{1}{h^{N}} \left(\frac{1}{m\omega} \right)^{N} \int_{\sum_{i=1}^{N} (p_{y}^{2} + x_{y}^{2}) \leq 2mE} d^{N}x d^{N}p$$

积分范围为半径为 $(2mE)^{1/2}$ 的 2N 维的球体积,可以立即被计算出来,由式(5.30)得

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{h^N} \left(\frac{1}{m\omega}\right)^N \frac{\pi^N}{N\Gamma(N)} (2mE)^N = \frac{1}{N\Gamma(N)} \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N \tag{6.60}$$

对能量求导,得 g(E, V, N)为

$$g(E, V, N) = \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^{N} \frac{E^{N-1}}{\Gamma(N)}$$
 (6.61)

然后,应用 $\Omega \approx gE$,并因 $N\gg 1$,用 $\ln\Gamma(N) = \ln(N-1)! \approx N \ln N - N$,则熵为

$$S(E, V, N) = Nk \left[1 + \ln \left\{ \frac{E}{N\hbar\omega} \right\} \right]$$
 (6.62)

这结果是很有趣的. 这里我们用的是经典的谐振子, 方程(6.60)和(6.62)不是量子力学的结果! 只是在相空间选择了惟一的体积 \hbar^N , 导致典型的量子力学量 $\hbar\omega$.

N 个谐振子所组成的系统的热力学性质依赖于其典型参量 $E/(N\hbar\omega)$,该参量度量了粒子的能量与典型的振动能量 $\hbar\omega$ 的比值. 对很多系统是一种特征,即热力学性质依赖于总能量与表示系统特征的能量(在此情况下为 $\hbar\omega$)的比值.

利用式(6.62), 状态方程可以容易地计算得

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V,N} = Nk \frac{1}{E}$$

$$E = NkT$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E,N} = 0$$

$$p = 0$$

对此结果不用吃惊,由于谐振子是固定于空间的,没有自由运动来产生压强.因此, Ω 以及S与体积无关.

系统的化学势为

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{E, V} = k \ln \left\{ \frac{E}{N\hbar\omega} \right\}$$

其热容量为

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk \tag{6.63}$$

定容与定压热容量具有相同值,因为系统不能作任何体积功. (练习 6.3 完)

第 7 章

正则系综

微正则系综适用于具有自然变量 E, V, N 时的一个孤立系统. 由于任何系统都可以与其周围一起共同形成一个孤立系统, 因而微正则系综在原则上可以描写任何物理状况. 例如, 描写一个具有温度 T 的系统, 若保持系统温度的热源或热储藏器也包括在总系统内, 则总系统成

为孤立的.然而,很多情况下,我们对热源没有兴趣,因为它没有用处.另外,微正则系综因其必须确定复杂的高维的几何体积,在数学上有明显的困难.只有在很简单的情况(如球、方石体、单纯体等)才能计算.

因此我们现在需要思考一个系统在给定的温度(一系统 S 在一热源 R 中)下的概率分布. 为此, 我们运用到现在为止已经熟知的总孤立系统(热源加系统)的知识. 其总能量

源加系统)的知识. 其总能量
$$E = E_R + E_S$$
 (7.1)

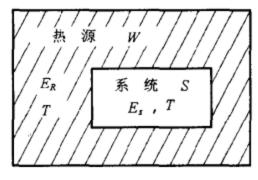


图 7.1 系统在一热源中

为一常数.

根据定义, 热源比系统本身要大得多, 因此有

$$\frac{E_S}{E} = \left(1 - \frac{E_R}{E}\right) \ll 1 \tag{7.2}$$

由于现在能量 E_s 不再固定,而温度是固定的,系统 S 可以以一定的概率处于与任何可能的能量 E_i 相应的微观态 i . 然而,我们希望能量很大的微观态出现的概率极小. 我们以概率 p_i 表示系统处于具有能量 E_i 的微观态 i 的概率.

若系统 S 是一个孤立系统,则 p_i 将与微观状态数 $\Omega_S(E_i)$ 成正比.同样, p_i 与整个孤立系统的微观状态数成正比,而这时系统 S 处在具有能量 E_i 的微观态 i 上.若假定只有一个微观态,则明显地,总系统的微观态恰好等于热源具有能量 $E-E_i$ 的微观态.则,

$$p_i \propto \Omega_R(E_R) = \Omega_R(E - E_i) \tag{7.3}$$

若热源非常大,根据式(7.2),我们可以假定 $E_i \ll E$,而且可以将 Ω_R 关于 E_i 展开,则热源的熵

为

$$k \ln \Omega_R(E - E_i) \approx k \ln \Omega_R(E) - \frac{\partial}{\partial E} (k \ln \Omega_R(E)) E_i + \cdots$$
 (7.4)

对一很大的热源,由于有 $E \approx E_R \gg E_i$, (7.4)保留两项就已足够了. 然而,

$$\frac{\partial}{\partial E}(k \ln \Omega_R(E)) = \frac{\partial S_R}{\partial E} = \frac{1}{T}$$
 (7.5)

将(7.5)代入(7.4), 两边取对数, 得

$$\Omega_R(E - E_i) \approx \Omega_R(E) \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}$$
 (7.6)

热源的微观状态数随系统的能量指数递减. 由于 E = 常数, $\Omega_R(E)$ 是一常数, 则概率 p_i 为

$$p_i \propto \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}$$
 (7.7)

这里, 所有具有相同 E_i 的微观态具有相同的概率, 只是这能量不再是固定的, 在一定的温度下, 系统 S 可以在任何可能的能量曲面. 总而言之, 该概率随着能量 E_i 的增加而减小. 最后, p_i 应该归一化到 1, 即 $\sum p_i = 1$:

$$p_{i} = \frac{\exp\left\{-\frac{E_{i}}{kT}\right\}}{\sum_{i} \exp\left\{-\frac{E_{i}}{kT}\right\}}$$
(7.8)

这里 \sum_i 遍布所有微观态(相空间点). 在连续的情况下式(7.8) 理解为($i \rightarrow (q_\nu, p_\nu)$, $\sum_i \rightarrow 1/h^{3N} \Big[\mathrm{d}^{3N} q \, \mathrm{d}^{3N} p \Big)$:

$$\rho_{c}(q_{\nu}, p_{\nu}) = \frac{\exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu})\}}{\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \, d^{3N}p \exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu})\}}$$
(7.9)

这里我们已经把经常出现的因子 1/kT 用 β 代替. 式(7.8)和(7.9)即正则相空间密度, 我们以带下标 c 的 ρ_c 表示之.

由于它非常重要,我们将用另外的方法,即用系综的语言,再一次推导此相空间密度.

在正则系综中,系统的能量 E_i 不固定.因此,所有的相空间点都可能被占据(记住,理想的热源是具有无限大能量的能库).我们把整个相空间分割成相同大小的可数的相格 $\Delta \omega_i$.把相格分割得足够小,使得每一个相格刚好相当于一个微观态.我们考虑一个系综由 \mathcal{N} 个相同的系统组成(不要将 \mathcal{N} 与系统的粒子数 \mathcal{N} 混淆).在一固定的时间上,每一个系统在某一微观态.让 n_i 个系统在相格 $\Delta \omega_i$ 中.则必然有

$$\mathcal{N} = \sum_{i} n_i \tag{7.10}$$

这里相加遍布所有的相格. 与微正则情况类似, $p_i = n_i/\mathcal{N}$ 为微观态 i 在 \mathcal{N} 个系统的系综中

的概率. 现在, 具有一固定的温度的系统, 所有可能的微观态 i, 从而也就是所有可能的能量 E_i , 都以概率 p_i 出现, 但在平衡态将有一定的能量平均值, 这个能量平均值用 U 来表示. 量 U 必须显示了系综所有存在的能量 E_i 的统计平均值,

$$U = \langle E_i \rangle = \sum_i p_i E_i \tag{7.11}$$

代入 $p_i = n_i/\mathcal{N}$, 有

$$\mathcal{M}U = \sum_{i} n_{i} E_{i} \tag{7.12}$$

加上式(7.10),式(7.12)是分布 $\{n_i\}$ 的另一个条件.现在系统的分布 $\{n_i\}$ 在相空间相格 $\Delta\omega_i$ 中可以有很多不同的方法,正如我们在微正则系综中已经见到过的那样.然而,我们现在不是处理能量曲面上的面积元,而是整个相空间的相空间元 $\Delta\omega_i$.在微正则情况下的分布概率为:

$$\mathbf{W}\{n_i\} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{(\omega_i)^{n_i}}{n_i!} \tag{7.13}$$

同样, ω_i 是在相格 $\Delta\omega_i$ 中找到一个微观态的概率. 正如在微正则情况中一样, 我们要再一次寻找这些系统在相格中的最概然分布 $\{n_i\}^*$. 但现在对分布 $\{n_i\}$ 的 $W\{n_i\}$ 极值问题具有两个边界条件, 即式(7.10)和(7.12). 首先对(7.13)取对数, 对阶乘应用斯特林(Stirling)定理,

$$\ln W \mid n_i \rangle = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_i \left\{ (n_i \ln n_i - n_i) - n_i \ln \omega_i \right\}$$
 (7.14)

极值存在的条件是, lnW 的微分为零,

$$d \ln W |n_i| = -\sum_{i} |\ln n_i - \ln \omega_i| dn_i = 0$$
 (7.15)

若这里所有的 n_i 是彼此独立的,则每一个系数均为零.然而,我们已经知道如何用拉格朗日不定乘子的方法来实现这一点.式(7.10)与(7.12)的微分乘以未知系数 λ 和 $-\beta$ (这里的负号是任意的,但后面的计算证明有符号将方便一些).得

$$\lambda \sum_{i} \mathrm{d}n_i = 0 \tag{7.16}$$

$$-\beta \sum_{i} E_{i} dn_{i} = 0 \tag{7.17}$$

将式(7.16)和(7.17)加到式(7.15)上,得:

$$\sum (\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda + \beta E_i) dn_i = 0$$
 (7.18)

现在可以假定所有的 dn_i 是彼此独立的,并且以后可方便地选择 λ 和 β 来满足条件(7.10)和(7.12). 然后方程(7.18)的每一个系数都为零,得:

$$\ln n_i = \lambda + \ln \omega_i - \beta E_i \qquad \vec{\mathfrak{g}} \qquad n_i = \omega_i e^{\lambda} e^{-\beta E_i} \qquad (7.19)$$

式(7.10)可以用来确定因子 e^{λ} . 我们要用到这样的事实, 即最初的概率 ω_i 对同样大小的相空间相格必须相等. 从而得

$$p_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}} = \frac{\exp\{-\beta E_i\}}{\sum_i \exp\{-\beta E_i\}}$$
 (7.20)

我们看到,用这种方法最后得到与式(7.8)同样的结果,只是因子 β 必须用式(7.11)或(7.12)来确定,

$$U = \langle E_i \rangle = \frac{\sum_{i} E_i \exp\{-\beta E_i\}}{\sum_{i} \exp\{-\beta E_i\}}$$
 (7.21)

这意思是,若固定系统的一定的平均能量 U,则根据式(7.21),因子 β 是 U 的函数. 当然,比较式(7.20)与(7.18),可立即猜到 $\beta = 1/kT$. 然而,我们必须用不同的方法来证实这点.首先定义如下简写:

$$Z = \sum_{i} \exp\left[-\beta E_{i}\right] \tag{7.22}$$

由于 \sum_i 遍布所有的微观态,量 Z 就是所谓的正则配分函数(字母 Z 来源于德语 Zustandssumme).熵应当是量 – $k \ln \rho_c$ 的系综平均,写成连续的形式为

$$S = \langle -k \ln \rho_c \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \, d^{3N}p \rho_c(q_\nu, p_\nu) (-k \ln \rho_c(q_\nu, p_\nu))$$
 (7.23)

在对数中的 $\rho_c(q_\nu, p_\nu)$ 我们用以代替(7.20)中的 p_i ,并且以 $1/h^{3N}\int d^{3N}q d^{3N}p$ 代替 \sum_i ,以 $H(q_\nu, p_\nu)$ 代替 E_i (与前面在(7.8)与(7.9)之间的步骤一样),只是现在 β 是未知的. 配分函数的连续形式为

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \, d^{3N}p \exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu})\}$$
 (7.24)

 p_i 成为

$$\rho_{c}(q_{\nu}, p_{\nu}) = \frac{\exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu})\}}{Z}$$
 (7.25)

 $\rho_c(q_v, p_v)$ 是(7.20)式中 p_i 的连续形式,正如(7.8)与(7.9)是同一个量的不同写法而已. 根据式(7.23), 熵成为:

$$S = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_c(q_\nu, p_\nu) [k\beta H(q_\nu, p_\nu) + k \ln Z]$$
 (7.26)

现在在方括号中的第一项(除开系数 kβ 正好是H 的系综平均值, 以⟨H⟩表之, 而第二项 ln Z 与相空间点无关(参考式(7.24)), 因此可以拿出积分号外. 由于相空间密度的归一化, 我们从(7.26)可得:

$$S = k\beta \langle H \rangle + k \ln Z \tag{7.27}$$

能量的系综平均值 $\langle H \rangle$,根据式(7.21),是系统的平均能量U,代入式(7.27),得

$$S = k\beta U + k \ln Z \tag{7.28}$$

现在,从 $\partial S/\partial U=1/T$,这里我们必须注意 $\beta(U)$ 以及 $k\ln Z(\beta(U))$ 都是 U 的函数的事实. 平均能量 U 当然是与内能 U 是一致的. 因此

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = kU \frac{\partial \beta}{\partial U} + k\beta + \frac{\partial}{\partial U} (k \ln Z)$$
 (7.29)

现在有

$$\frac{\partial}{\partial U}(k \ln Z) = \frac{\partial}{\partial \beta}(k \ln Z) \frac{\partial \beta}{\partial U}$$
 (7.30)

因为根据式(7.22), $Z \in \beta$ 的函数, 因而也是 U 的函数. 现在我们有

$$\frac{\partial}{\partial \beta}(k \ln Z) = \frac{k}{Z} \left(-\sum_{i} E_{i} \exp\{-\beta E_{i}\} \right) = -kU$$
 (7.31)

用式(7.30)与(7.31),方程(7.29)成为

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = k\beta \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \tag{7.32}$$

因此式(7.17)中的拉格朗日乘子的确是 1/kT, 正如与在前面比较式(7.20)与式(7.9)所得的那样. 然而除了确定 β 外, 式(7.28)还有更大的意义. 若我们用 $\beta = 1/kT$ 代入再把它重写一次,可以得

$$U - TS = -kT \ln Z \tag{7.33}$$

从热力学可知:

$$F(T, V, N) = U - TS$$
 (7.34)

正是系统的自由能. 因而我们推导得出如下重要的结果:

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$
 (7.35)

在给定的温度下, 在正则系综中, 与以下从微正则系综所得的关系式完全相似

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N)$$
(7.36)

正如后者,熵,即孤立系统的热力学势,可以从量 Ω 来计算;现在自由能可以从配分函数 Z 计算. 计算 $\ln\Omega$ 时,在给定能量 E 的能量曲面上的可能的状态都具有相同的权重.在计算给定能量的系统的 Z 函数时,同一能量曲面上的状态也是等概率的,但是现在可以有不同的能量曲面,它们出现的概率正比于所谓的玻尔兹曼因子 e^{iE} .与微正则相空间密度一样,正则密度也仅仅依赖于 $H(q_v, p_v)$,根据刘维定理,这是必须的.

现在我们想通过一些例子来证明,系统的所有热力学性质都可以从一个给定的哈密顿计算出来.然而,在这样做以前,我们必须考虑如何把吉布斯校正因子放入正则系综.

吉布斯校正因子的普遍基础

在微正则系综中我们已经看到,考虑了吉布斯佯谬,对粒子的经典记数方法导致与热力学的矛盾,从而对微观态数 Ω 引进了一个校正因子 1/N!:

$$\Omega_{d}(E, V, N) = \int_{E \leqslant H \leqslant E + \Delta E} \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}}$$

$$\rightarrow \Omega_{nd}(E, V, N) = \int_{E \leqslant H \leqslant E + \Delta E} \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}}$$
(7.37)

这里下标 d 表示可分辨的粒子, nd 表示不可分辨的粒子. 若各处无限小的相空间体积都作如下替代

$$d\Omega_{d}(E, V, N) = \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \rightarrow d\Omega_{nd}(E, V, N) = \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}}$$
(7.38)

则这一校正可以直接用于任意系综. 在正则系综的情况下, 相空间密度由下式给出

$$\rho(\mathbf{r}_1, \, \cdots, \, \mathbf{r}_N, \, \mathbf{p}_1, \, \cdots, \, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{Z(T, \, V, \, N)} \exp\{-\beta H(\mathbf{r}_1, \, \cdots, \, \mathbf{r}_N, \, \mathbf{p}_1, \, \cdots, \, \mathbf{p}_N)\}$$
(7.39)

在这里,配分函数 Z(T, V, N)与微正则情况类似,对可分辨粒子为

$$Z_{d}(T, V, N) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \exp\{-\beta H\}$$
 (7.40)

而对不可分辨粒子为

$$Z_{\rm nd}(T, V, N) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} \exp\{-\beta H\}$$
 (7.41)

现在,我们要对式(7.38)、(7.40)和(7.41)向任意系综的推广给出一个更详尽的根据.对可分辨粒子,相空间密度 $\rho(r_1, r_2, \dots, r_N, p_1, p_2, \dots, p_N)$ 表示粒子 1 在位置 r_1 动量为 p_1 等等的概率.也可以用来计算任意粒子在位置 r_1 动量 p_1 等的概率,只要把任何交换粒子的概率密度相加就行了:

$$\rho_{\rm nd}(\mathbf{r}_1, \, \cdots, \, \mathbf{r}_N, \, \mathbf{p}_1, \, \cdots, \, \mathbf{p}_N) = \sum_{P} \rho_{\rm d}(\mathbf{r}_{P1}, \, \cdots, \, \mathbf{r}_{PN}, \, \mathbf{p}_{P1}, \, \cdots, \, \mathbf{p}_{PN})$$
 (7.42)

相加遍布所有 $(1\cdots N)$ 的可能的交换 (P_1,\cdots,P_N) . 现在我们要求系统的哈密顿对粒子的位置与动量的任何交换都不变,即

$$H(r_{P1}, \dots, r_{PN}, p_{P1}, \dots, p_{PN}) = H(r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N)$$
 (7.43)

由于根据式(7.39), 与坐标及动量的依赖只是通过哈密顿 H 实现的, 这样立即得到

$$\rho_{\rm d}(\mathbf{r}_{\rm P1},\ \cdots,\ \mathbf{r}_{\rm PN},\ \mathbf{p}_{\rm P1},\ \cdots,\ \mathbf{p}_{\rm PN}) = \rho_{\rm d}(\mathbf{r}_{\rm 1},\ \cdots,\ \mathbf{r}_{\rm N},\ \mathbf{p}_{\rm 1},\ \cdots,\ \mathbf{p}_{\rm N})$$
 (7.44)

式(7.42)成为(求和现在成为 N! 个相等的量的和)

$$\rho_{\rm nd}(\mathbf{r}_1, \, \cdots, \, \mathbf{r}_N, \, \mathbf{p}_1, \, \cdots, \, \mathbf{p}_N) = N! \, \rho_{\rm d}(\mathbf{r}_1, \, \cdots, \, \mathbf{r}_N, \, \mathbf{p}_1, \, \cdots, \, \mathbf{p}_N) \tag{7.45}$$

可以看到,这里出现了因子 N!,它同样会出现在用 $Z_{nd}(T,V,N)$ 表示 $Z_d(T,V,N)$ 代入公式(7.39)时.因此我们不但找到吉布斯校正因子对任意系综推广的基础,而且用公式(7.43)有了一个系统必须满足的标准.这就是系统的哈密顿在坐标与动量不同的排列下应该不变.理想气体的哈密顿

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_{Pi}^2}{2m}$$
 (7.46)

满足这个条件. 这里最后一项中,下标 P_i 表示标号i 的任意置换. 然而,也可以发现一些例子,条件(7.43)不满足. 例如,假如每个粒子有自己独特的位能,这些位能与粒子的标号有关:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m \omega^{2} (\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{i})^{2}$$
 (7.47)

若坐标记数变化,则第二项的求和要变化,因为矢量 b_i 固定不变,它是相应的振子位能的零点,是不能重新标号的.可以看到发现系统在相空间元 $\mathrm{d}^{3N}q\mathrm{d}^{3N}p$ 的概率

$$d^{6N}w = \rho_{d}(\mathbf{r}_{1}, \dots, \mathbf{r}_{N}, \mathbf{p}_{1}, \dots, \mathbf{p}_{N}) \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}}$$

$$= \rho_{nd}(\mathbf{r}_{1}, \dots, \mathbf{r}_{N}, \mathbf{p}_{1}, \dots, \mathbf{p}_{N}) \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}}$$
(7.48)

在两种情况下是相同的,因为相空间密度的因子 N! 与体积元的因子 N! 相互抵消.这是归一化条件 $\int d^{6N}w = 1$ 的结果.

例 7.1 正则系综中的理想气体

根据上一节的考虑,一个系统在一个热源中,可以计算其配分函数,从而得到自由能,从自由能可以计算系统在一定温度下的所有性质,正如从熵来计算一孤立系统一样.

理想气体的哈密顿为

$$H(q_{\nu}, p_{\nu}) = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_{\nu}^2}{2m}$$

这里动量的相加从 1 到 3N. 配分函数的定义连带吉布斯因子为

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu})\}$$

由于理想气体的 H 与坐标无关, 积分 $\int d^{3N}q$ 为 V^{N} , V 是容器的体积.

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} V^N \prod_{\nu=1}^{3N} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p_{\nu} \exp\left\{-\beta \frac{p_{\nu}^2}{2m}\right\}$$

作替代 $x = (\beta/2m)^{1/2} p_v$, 则所有的动量积分变成为标准积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \mathrm{e}^{-x^2} = \sqrt{\pi}$$

从而得

$$Z(T, V, N) = \frac{V^{N}}{N! h^{3N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2} = \frac{V^{N}}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^{2}}\right)^{3N/2}$$
 (7.49)

我们可以看到, 计算在给定温度下的理想气体的配分函数比用微正则系综类似的计算要容易得多. 原因是对粒子间没有相互作用的系统(其哈密顿为单粒子的哈密顿之和), 积分中指数因子的存在使积分大大简化. 结果(7.49)可以用大家已经熟知的热波长

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2}$$

重写如下:

$$Z(T, V, N) = \frac{V^{N}}{N! \lambda^{3N}}$$
 (7.50)

此外, 我们知道自由能为

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT \left(1 + \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \right\} \right)$$
 (7.51)

这里假定斯特林公式对 lnN! 仍能适用. 从自由能我们能计算所有热力学性质. 例如, 我们有

$$p = -\frac{\partial F}{\partial U}\Big|_{T, N} = \frac{NkT}{V} \qquad \text{if} \qquad pV = NkT$$

$$s = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V, N} = Nk\left[\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right)\right]$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T, V} = -kT\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right) \qquad (7.52)$$

首先我们得到所有的量是 T, V, N 的函数. 现在利用式(7.51)和(7.52)得

$$U = F + TS = \frac{3}{2}NkT$$

这样, 我们可以用内能代替温度, 得

$$S(U, V, N) = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

这与从微正则系综计算的结果完全一致. 这就是我们所期望的, 因为自由能(正则系综)与熵(微正则系综)是等价的热力学势, 它们用勒让德变换可彼此推导. (例 7.1 完)

例 7.2 极端相对论气体

用正则系综计算极端相对论气体的热力学性质.

解:从哈密顿

$$H(q_{\nu}, p_{\nu}) = \sum_{i=1}^{N} | p_{\nu} | c$$

出发计算配分函数(具有吉布斯因子, 因其与理想气体情况一样, 粒子是不可分辨的).

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu})\}$$

与上一个例子一样,哈密顿与坐标无关,故对坐标的积分得 V^N . 其余的积分为

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} V^{N} \prod_{\nu=1}^{N} \int d^{3} p_{\nu} \exp\{-\beta + p_{\nu} + c\}$$

将积分转换成球坐标. 得

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(4\pi \int_0^\infty p^2 dp e^{-\beta cp} \right)^N$$

以 $\beta cp = x$ 代入,则余下的积分被简化为 Γ 函数,

$$\int_0^\infty p^2 \mathrm{d}p \,\mathrm{e}^{-\beta \,cp} \,=\, \left(\frac{1}{\beta \,c}\right)^3 \!\!\int_0^\infty x^2 \mathrm{d}x \,\mathrm{e}^{-x} \,=\, \left(\frac{1}{\beta \,c}\right)^3 \!\!\Gamma(3)$$

根据 $\Gamma(n+1) = n!$, 得 $\Gamma(3) = 2$:

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(8\pi \left(\frac{1}{\beta c} \right)^3 \right)^N = \frac{1}{N!} \left(8\pi V \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right)^N$$

对 lnN! 应用斯特林公式, 得自由能为

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT \left[1 + \ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right)\right]$$

从该式可推导出极端相对论气体的状态方程如下

$$p = -\frac{\partial F}{\partial U}\Big|_{T, N} = \frac{NkT}{V} \qquad \text{iff} \qquad pV = NkT$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V, N} = Nk\left[4 + \ln\left(\frac{8\pi V}{N}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right)\right]$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T, V} = -kT\ln\left(\frac{8\pi V}{N}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right)$$

我们可看到,在这情况下,项 $(8\pi)^{1/3}hc/(kT)$ 的作用与理想气体中的热波长一样.为了能够与微正则的计算作一比较,我们计算内能

$$U = F + TS = 3NkT$$

由此式, 可将温度以每粒子的能量来代替. 例如, 可以得

$$S(U, V, M) = Nk \left[4 + \ln \left\{ \frac{8\pi V}{N} \left(\frac{U}{3Nhc} \right)^3 \right\} \right]$$

这个严格的结果与式(6.54)不完全一致. 在对数中的因子($2\sqrt{3}$)³ \approx 1.539 被 $8\pi/27 \approx$ 0.931 代替. 这是由于在前面应用了近似 $\sqrt{3}|p\approx|p_x|+|p_y|+|p_z|$. 因此, 两结果的不同既不是计算上的错误, 也不是原理上的问题. (例 7.2 完)

例 7.3 正则系综中的谐振子

计算 N 个可分辨的具有频率 ω 的谐振子的热力学性质.

解:系统的哈密顿为

$$H(q_{\nu}, p_{\nu}) = \sum_{\nu=1}^{N} \left(\frac{p_{\nu}^{2}}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^{2} q_{\nu}^{2} \right)$$

现在用其来计算配分函数(不需要吉布斯因子)

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^N} \int d^N q d^N p \exp\{-\beta H(q_v, p_v)\}$$

由于哈密顿仅仅是单粒子哈密顿之和, 积分可以分解为一系列积分的乘积,

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^N} \prod_{\nu=1}^{N} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}q_{\nu} \exp\left\{-\beta \frac{1}{2} n\omega^2 q_{\nu}^2\right\} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p_{\nu} \exp\left\{-\beta \frac{p_{\nu}^2}{2m}\right\} \right]$$

令 $\beta m\omega^2/2q_v=x^2$, $\beta m\omega^2/2p_v=y^2$, 则积分变成高斯积分. 积分的结果为

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^N} \left[\left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \right]^N$$

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

这里 ħ= h/2π. 自由能为

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT \ln \left\{ \frac{kT}{\hbar \omega} \right\}$$

然后热力学状态方程为

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T, N} = 0$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V, N} = Nk\left[1 + \ln\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)\right]$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T, V} = -kT\ln\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)$$

内能为

$$U = F + TS = NkT$$

因此 S(U, V, N)为

$$S(U, V, N) = Nk \left[1 + \ln\left\{\frac{E}{N\hbar\omega}\right\}\right]$$

与微正则计算结果严格相同,状态方程也完全一致.(例 7.3 完)

无相互作用的粒子组成的系统

在前面的例子与练习中,我们已经看到,用正则系综计算这样的一些系统特别方便,这些系统的哈密顿是单粒子哈密顿的和:

$$H(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) = \sum_{\nu=1}^{N} h(q_{\nu}, p_{\nu})$$
 (7.53)

其中 h 为单粒子哈密顿,它只与第 ν 个粒子的变量 q_{ν} , p_{ν} (如 $p_{\nu}^2/2m$)有关.现在其配分函数为(包括吉布斯因子):

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu})\}$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{\nu=1}^{N} \int d^{3}q_{\nu} d^{3}p_{\nu} \exp\{-\beta h(q_{\nu}, p_{\nu})\}$$
(7.54)

这个积分可以解释为单粒子配分函数(N=1)

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int d^3q \, d^3p \exp\{-\beta h(q, p)\}$$
 (7.55)

N 个粒子的配分函数可以直接从单粒子配分函数计算而得, 对不可分辨粒子有:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} (Z(T, V, 1))^{N}$$
 (7.56)

对可分辨粒子有:

$$Z(T, V, N) = (Z(T, V, 1))^{N}$$
 (7.57)

这是一种很有用的计算方法,因为在这种情况下可以很有效地处理单粒子问题。让我们现在考虑整个系统的相空间密度,

$$\rho_{N} = \frac{\exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu})\}}{Z(T, V, N)}$$

$$= N! \left(\frac{\exp\{-\beta H(q_{1}, p_{1})\}}{Z(T, V, 1)}\right) \left(\frac{\exp\{-\beta H(q_{2}, p_{2})\}}{Z(T, V, 1)}\right) \cdots$$
(7.58)

找到 N 个粒子在相空间点(\mathbf{q} , \mathbf{p})的概率 $\rho_N(q_\nu, p_\nu)$, 与找到所有粒子在一定单粒子微观态的概率的乘积、只差一个吉布斯因子.

显然,对一个由无相互作用的粒子组成的系统,找到一个粒子在坐标 q 以及动量 p 的概率由以下分布给出:

$$\rho_1(q, p) = \frac{\exp[-\beta H(q, p)]}{Z(T, V, 1)}$$
 (7.59)

注意这不是不言而喻的,式(7.59)最初是一个系统只包含一个粒子时的分布.由于在一个无相互作用的系统中的 N 个粒子不会相互影响,因而式(7.59)也是这样一个多粒子体系的正确的单粒子相空间密度.因此我们能够把这样的系统理解为一个理想的系统.N 个粒子中的每一个单独地形成一个"系统",且在一给定的时候出现在一定的单粒子微观态.系统的所有其它粒子形成一给定温度的热源.

对这种考虑是苛刻的,即找到一个粒子在一定的微观态与其它粒子的微观态无关:在系综理论中,系综中的单独系统是相互独立的.在一有相互作用的系统中,这不再正确.一个确定的粒子的微观态依赖于其它粒子.一个特定的粒子的哈密顿也包含了所有其它粒子的坐标和动量,我们不可能写出如式(7.59)那样的公式来.

例 7.4 理想气体

作为例子, 我们再一次考虑理想气体

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} \Rightarrow h(q, p) = \frac{p^2}{2m}$$

找到任何粒子在单粒子相空间具有坐标 q 与动量 p 的概率为

$$\rho(q, p) = \frac{\exp\{-\beta h(q, p)\}\}}{Z(T, V, 1)} = \frac{\lambda^3}{V} \exp\left\{\frac{\beta}{2m} p^2\right\}$$

其中根据式(7.50)有 $Z(T, V, 1) = V/\lambda^3$.

现在我们可以判断一下气体的速度分布,该分布在例 1.2 中已经推导过.找到一个粒子在坐标 q 与 q+dq 之间,动量在 p 与 p+dp 之间的概率为 $\rho d^3 q d^3 p/h^3$ 。对速度分布 f(v)意味着为

$$f(v)d^3v = \frac{m^3}{h^3}d^3v \int d^3q \frac{\lambda^3}{V} \exp\left\{\frac{1}{2}\beta mv^2\right\}$$

若以 p = mv 代入, 并对所有坐标积分. 积分 $\int d^3q$ 刚好等于体积 V; 从而得

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

结果的确与式(1.13)一致. 记得因子 $1/h^3$ 的出现是因为 ρ 是一个无量纲的量,而相空间体积用单位 h^{3N} (这里 N=1)来度量. 通过这个例子,再一次非常漂亮地证明了吉布斯因子的意义. 这里有

$$\rho'(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \cdots, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \cdots) = \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)\rho(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2) \cdots \rho(\mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N)$$
(7.60)

其中 $\rho'(q_i, p_i)$ 是发现粒子 1 在微观态 q_1, p_1 ,粒子 2 在微观态 q_2, p_2, \cdots ,粒子 N 在微观态 q_N, p_N 的概率. 然而, 这只是对一给定的记数的粒子才正确. 若问发现 N 个粒子中的任意一个在 q_1, p_1 ,任意一个在 q_2, p_2 等等的概率. 则式(7.60)必须再乘以标记这些粒子的方法数, 即 N!. (例 7.4 完)

例 7.5 平均速度与最概然速度

用速度分布

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\beta \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2\right\}$$

计算理想气体的最概然、平均速率和均方根速率.

解:用微分

$$d^3w(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \tag{7.61}$$

表示在理想气体中找到一个粒子的速度矢量 v 在(v_x , v_y , v_z)与(v_x + d v_x , v_y + d v_y , v_z + d v_z)之间的概率,与粒子的位置无关。首先,我们计算发现一个粒子的速率在 v 与v + dv 之间的概率。为此,我们用球坐标来表示速度,并把所有角度积分掉,得:

$$dw(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\beta \frac{1}{2} m v^2\right\} 4\pi v^2 dv \qquad (7.62)$$

这就是理想气体的麦克斯韦速率分布. 最概然速率 v^* 就是函数 F(v) = dw/dv 的极大值所在的速率. 可以通过如下计算得到:

$$F'(v)|_{v^*} = 0$$

$$\Leftrightarrow 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left[-\frac{m}{kT} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} v^3 + \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} 2v\right]_{v^*} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{m}{2kT} (v^*)^3 + v^* = 0$$

$$\Rightarrow v^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

平均速率定义为:

$$\langle \mid \mathbf{v} \mid \rangle = \int_0^\infty F(v) v dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} v^3 dv \qquad (7.63)$$

将 $y = mv^2/2kT$ 代入, 积分就成为 Γ 函数(参看例 1.2):

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-y} y dy$$
$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \frac{1}{2} \Gamma(2)$$

用 $\Gamma(2)=1$ 代入, 经过整理得

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \tag{7.64}$$

均方速率可以用很简单的方法计算得出:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty F(v) v^2 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^4 dv$$

作与(7.63)中一样的替代,可得

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-y} y^{3/2} dy$$
$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \frac{1}{2} \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$$

由于 $\Gamma(5/2) = (3/2)\Gamma(3/2) = (3/2)(1/2)(\pi)^{1/2}$, 得

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$
 , $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

麦克斯韦速率分布如图 7.2 所示. 选择适当的横坐标使得最概然速率成为 1. 可以看到, $v^* < \langle v \rangle < \langle v^2 \rangle^{1/2}$. 三个速率均由比值 kT/m 所决定. 粒子的平均能量为

$$\langle \varepsilon_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$

与结果(1.9)是一致的. 由于分布 f(v)的各向同性, 因此我们有

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

(练习7.5完)

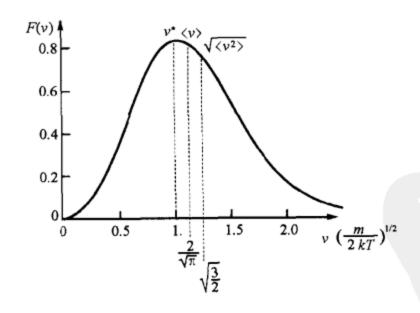


图 7.2 麦克斯韦速率分布

练习 7.6 一蒸发气体的速率分布

计算在温度 T 时,一理想气体从一容器的小孔蒸发出来的粒子的速率分布(图 7.3).

假定容器内部的平衡并不因粒子的蒸发而被破坏. 此外, 计算蒸发气体沿 z 方向的平均速度以及平方平均速度, 同时计算单位时间单位小孔面积离开容器的粒子数 $R=d^2N/dt\,dA$.

证明为 $R = (1/4)(N/V)\langle v \rangle$, $\langle v \rangle$ 是容器内的平均速率. 并计算由于动量守恒, 有多大力作用在容器上?

解: 首先我们很清楚,每一个粒子从内部打到面积元上就以它原来的速度离开了容器. 根据第一章中的(1.5)式,若的z 轴方向选择为与面积元 dA 垂直的方向,且 f(v) 为气体的速度分布.则我们得到在时间 dt 打到容器的面积元 dA 上具有速度v 的粒子数为 d^5N :

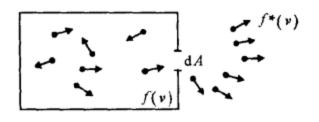


图 7.3 系统示意图

$$d^{5}N = \frac{N}{V}v_{z}dtdAf(v)d^{3}v \qquad (7.65)$$

此式只有 $v_z > 0$ 时才成立,因为当 $v_z < 0$ 粒子就不可能从小孔中飞出.

可以理解, 离开容器的粒子的速度分布 $f^*(v)$ 必须与 $v_z f(v)$ 成正比.

$$f^*(\mathbf{v}) = cv_z f(\mathbf{v}) \tag{7.66}$$

若 $v_z = 0$, $f^*(v) = 0$, 不可能离开容器. 在式(7.66)中已经假定,容器中的平衡不会因粒子离开容器而被破坏.

常数 c 用归一化条件所决定

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f^*(v) = 1$$
 (7.67)

为了简化以下的计算,我们将麦克斯韦分布写成如下形式

$$f(\mathbf{v}) = f_x(v_x) f_y(v_y) f_z(v_z)$$

其中每一速度分量的分布为

$$f_i(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left\{-\frac{mv_i^2}{2kT}\right\}$$

分别归一化为 1. 离开容器的粒子的速度在 x 与 y 方向都是高斯分布,与在容器中的一样,而 z 方向的分量则多了一个权重, $v_x > 0$ 。式(7.67)成为

$$c\int_0^\infty \mathrm{d}v_z v_z f_z(v_z) = 1$$

或

$$c \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^\infty \mathrm{d}v_z v_z f_z \exp\left\{-\frac{mv_z^2}{2kT}\right\} = 1$$

利用经常用的 $y = mv_z^2/2kT$, 我们得到

$$c \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{kT}{m} \int_0^\infty e^{-y} dy = 1 \Rightarrow c = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}$$

离开容器的粒子的归一化后的速度分布为

$$f^*(v) = f_x(v_x) f_y(v_y) \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} v_z f_z(v_z)$$

由此可得粒子的平均速度为

$$\langle v_z \rangle^* = \int v_z f^*(v) d^3 v = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \int_0^\infty v_z^2 f_z(v_z) dv_z$$

$$= \frac{m}{kT} \int_0^\infty v_z^2 \exp\left\{-\frac{mv_z^2}{2kT}\right\} dv_z$$

$$= \frac{m}{kT} \frac{kT}{m} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_0^\infty y^{1/2} e^{-y} dy = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$$

平均号外的星表示用分布 f^* 作平均. 由于 $\Gamma(3/2) = \pi^{1/2}/2$, 我们得

$$\langle v_z \rangle^* = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$$

当然,这里得到一个分量 v_z 的正的平均值.另一方面,在容器中 $\langle v_z \rangle = 0$.类似,z 方向的平方平均速度为

$$\langle v_z^2 \rangle^* = \int v_z^2 f^*(v) d^3 v = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \int_0^\infty v_z^3 f_z(v_z) dv_z$$
$$= \frac{m}{kT} \int_0^\infty v_z^3 \exp\left\{-\frac{m v_z^2}{2kT}\right\} dv_z$$
$$= \frac{m}{kT} \frac{kT}{m} \frac{2kT}{m} \int_0^\infty y e^{-y} dy = \frac{2kT}{m} \Gamma(2)$$

由 $\Gamma(2)=1$, 可得

$$\langle v_z^2 \rangle^* = \frac{2kT}{m}$$

另一方面, x 与 y 方向的平方平均速度与容器内的一样均为

$$\langle v_x^2 \rangle^* = \langle v_y^2 \rangle^* = \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

离开容器的粒子的动能平均值为

$$\langle \varepsilon_{kin} \rangle^* = \frac{1}{2} m (\langle v_x^2 \rangle^* + \langle v_y^2 \rangle^* + \langle v_z^2 \rangle^*) = 2kT$$

比容器中的粒子动能平均值(3/2)kT要大. 通过对所有速度积分, 从式(7.65)可直接得到速率 $R=d^2N/dt\,dA$:

$$R = \frac{\mathrm{d}^2 N}{\mathrm{d}A \, \mathrm{d}t} = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}v_y \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}v_z v_z f(v)$$
 (7.68)

注意,这里分布是容器内的速度分布 f(v)而不是 $f^*(v)$. 原则上,式(7.68)可以用麦克斯韦速度分布直接积分. 然而,对我们的计算,我们选择了一个更一般的方法,我们将分布留下了只与速度绝对值有关的速率分布函数. 为了这样做,我们将其转化为球坐标. 由于考虑到 $v_*>0$, θ 的积分限为 0 与 $\pi/2$ 之间:

$$R = \frac{N}{V} \int_0^\infty v^2 dv \int_0^{\pi/2} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \, v \cos\theta f(v)$$

对两个角度积分后可以立刻得

$$R = \frac{N}{V}\pi \int_0^\infty v^3 f(v) dv$$

在上一个练习中我们已经引进速度绝对值分布 $F(v) = 4\pi v^2 f(v)$, 因而有

$$R = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \int_{0}^{\infty} v F(v) dv = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle$$

发射粒子的速率随着粒子密度 N/V 和绝对速度的平均值 $\langle v \rangle$ 的增加而增加. 根据式 (7.64),理想气体的 $\langle v \rangle$ 为

$$R = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

为计算粒子反冲给容器的力,我们首先确定单位时间粒子沿 z 方向带走的动量.每个粒子带走的平均动量为 $\langle pz \rangle^* = m \langle vz \rangle^*$,小孔面积为 A.则在单位时间内,有 RA 个粒子离开小孔.则作用在容器上的力为:

$$F_z = -RAm \langle v_z \rangle^* = -\frac{N}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} Am \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$$
$$= -\frac{1}{2} \frac{N}{V} kTA = -\frac{1}{2} pA$$

 F_z 源于面积 A 上的压强,因子 1/2 的来源是由于粒子在小孔处没有被器壁反射.负号相当于沿负的 z 方向,容器在这个方向被加速.(练习 7.6 完)

用系综平均计算可观察量

在系综理论的引言里, 我们已经假定所有可观察量都可以用一适当的函数 $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ 的系综的平均值来表示:

$$\langle f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} r d^{3N} p \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$$
 (7.69)

因此相空间密度 $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ 包含了系统由统计力学提供的所有信息. 现在我们要考虑选择什么样的函数 $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ 来获得一定的观察量. 众所周知, 熵是函数 $f_s(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = -k \ln \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ 的系综平均值:

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle \tag{7.70}$$

在另一方面,从式(7.70)我们能确定热力学势 S(E, V, N)(微正则)与 F(T, V, N)(正则). 因此式(7.70)已经包含了系统的所有热力学性质. 这些性质不需要再用(6.69) 来计算,从式(7.70)计算了 S(E, V, N)与 F(T, V, N)已经足够了. 然后所有其它的热力学量可以进而推得,正如第四章所指出的那样. 当然,我们也可以写出相应于某一定量的函数 $f(r_i, p_i)$. 例如,内能是哈密顿量的平均值:

$$U = \langle H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rangle \tag{7.71}$$

然而,在式(7.69)的帮助下,我们也可以得到一些热力学不能告诉我们的可观察量.例如,相空间密度是这样的一个可观察量:

$$\rho(\mathbf{r}'_{1}, \dots, \mathbf{r}'_{N}, \mathbf{p}'_{1}, \dots, \mathbf{p}'_{N}) = \left\langle h^{3N} \prod_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}'_{i}) \delta(\mathbf{p}_{i} - \mathbf{p}'_{i}) \right\rangle$$
(7.72)

(7.72)式中的 δ 函数刚好使(7.69)中的积分号取消,被积函数成为点 r_1' , …, r_N' , p_1' , …, p_N' 的函数. 严格讲, 式(7.69)代表相空间密度的实数映射. 这种映射由分布 $f(r_i, p_i)$ 给出. 与(7.72)式类似,第 i 个粒子的相空间分布是 $\rho(r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N)$ 经如下映射的结果:

$$\rho_i(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \langle h^3 \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}) \rangle \tag{7.73}$$

对一个没有相互作用的系统, $\rho_i(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 与单粒子分布 $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$ 完全相同. 对有相互作用的系统就不正确了,由于式(7.73)也包括其它粒子对粒子 i 的作用. 用同样的方法,用下式映射可以得到粒子 i 的坐标空间的密度,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \langle \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \rangle \tag{7.74}$$

或粒子i的动量分布,

$$\rho_i(\mathbf{p}) = \langle \delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}) \rangle \tag{7.75}$$

坐标空间的总粒子密度为

$$\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \right\rangle \tag{7.76}$$

以及总动量分布为

$$\rho(\mathbf{p}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}) \right\rangle \tag{7.77}$$

注意到量(7.73)—(7.76)的不同的归一化

$$\int d^3 \mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{p} \rho_i(\mathbf{p}) = 1 \tag{7.78}$$

$$\int d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{p} \rho(\mathbf{p}) = N \tag{7.79}$$

另外很感兴趣的量是两粒子的相对距离或相对动量的分布. 这些可以从下式得到

$$f_{ik}(r) = \langle \delta(r - | r_i - r_k +) \rangle \tag{7.80}$$

分布 $f_{ik}(r)$ 是找到 i 粒子和 k 粒子相距 r 的概率. 相对动量的绝对值的分布为

$$f_{ik}(p) = \langle \delta(p - | p_i - p_k +) \rangle \tag{7.81}$$

粒子i与k的平均距离为

$$\langle r_{ik} \rangle = \langle | \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k | \rangle = \int_0^\infty r f_{ik}(r) dr$$
 (7.82)

上式中第二个等式是由将(7.80)代入后经过一些变换而得. 类似, 粒子 i 与 k 的平均相对动量为

$$\langle p_{ik} \rangle = \langle | \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_k | \rangle = \int_0^\infty p f_{ik}(p) dp$$
 (7.83)

我们也可以计算三个粒子的相对距离的分布,或几个粒子靠得很近(集团或极矩形式)的分布等等.然而,关于 n 个粒子的相关函数的实际计算,在实际气体中变得很复杂.

例 7.7 理想气体的 $\rho_i(r)$

根据(7.74)计算理想气体的 $\rho_i(r)$. 理想气体的相空间密度为

$$\rho(\mathbf{r}_{1}, \dots, \mathbf{r}_{N}, \mathbf{p}_{1}, \dots, \mathbf{p}_{N}) = N! \prod_{i=1}^{N} \frac{\exp\left\{-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}_{i}^{2}\right\}}{Z(T, V, 1)} = N! \prod_{i=1}^{N} \rho_{i}(\mathbf{r}_{i}, \mathbf{p}_{i})$$

其中单粒子的配分函数

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int d^3 r d^3 p \exp \left(-\frac{\beta}{2m} p^2\right) = \frac{V}{\lambda^3}$$

因此可得

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p} \, \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p} \prod_{k=1}^{N} \rho_k(\mathbf{r}_k, \mathbf{p}_k) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$$

由于单粒子分布 $\rho(r_k, p_k)$ 也归一化为 1, 所有除了 r_i, p_i 以外的积分均为 1,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{h^3} \int d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i \frac{\lambda^3}{V} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_1^2\right\} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$$
$$= \frac{1}{V} \frac{\lambda^3}{h^3} \int d^3 \mathbf{p}_i \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_i^2\right\}$$

动量的积分包括因子 h^{-3} , 并给出一个因子 λ^{-3} , 相互抵消后,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}$$

找到 N 个粒子在r 处的概率, 在整个容器内为常数. 总粒子密度为

$$\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}) \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \rho_{i}(\mathbf{r}) = \frac{N}{V}$$

(例 7.7 完)

例 7.8 大气压定律

考虑在地球表面上一大气柱,底面积为 A. 计算在一定温度 T下,大气柱中大气在重力影响下的密度分布. 假定大气为理想气体并且重力为常数(见图 7.4).

解:系统的哈密顿为

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

设大气柱中有 N 个粒子. 由于我们处理的是无相互作用且不可分辨的粒子, 我们有

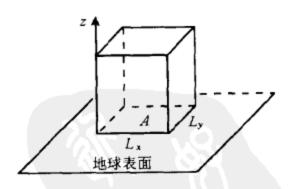


图 7.4 大气压定律

$$\rho(\mathbf{r}_{i}, \dots, \mathbf{r}_{N}, \mathbf{p}_{1}, \dots, \mathbf{p}_{N}) = N! \prod_{i=1}^{N} \frac{\exp\{-\beta h_{i}(\mathbf{r}_{i}, \mathbf{p}_{i})\}}{Z(T, V, 1)}$$
$$= N! \prod_{i=1}^{N} \rho_{i}(\mathbf{r}_{i}, \mathbf{p}_{i})$$

单粒子配分函数可以很容易地算出,

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int d^3 p \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} p^2 \right\} \int d^3 r \exp \left\{ -\beta m g z \right\}$$

动量积分与 h^{-3} 一起, 等于 λ^{-3} , 而沿 x 及 y 的积分得到大气柱的底面积 A.

$$Z(T, V, 1) = \frac{A}{\lambda^3} \int_0^\infty dz \exp\{-\beta mgz\} = \frac{A}{\beta mg\lambda^3}$$

单粒子密度的定义为

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p}$$

$$\times \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots \mathbf{p}_N) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p} \prod_{k=1}^{N} \rho_k(\mathbf{r}_k, \mathbf{p}_k) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$$

由于 $\rho_k(r_k, p_k)$ 的归一化,除了 r_i, p_i 以外的积分全都等于 1,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{\beta m g \lambda^3}{A h^3} \int d^3 \mathbf{p}_p \exp\left\{-\frac{\beta}{2 m} \mathbf{p}_i^2\right\} \int d^3 \mathbf{r}_i \exp\left\{-\beta m g z_i \mid \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})\right\}$$

动量积分与 h^{-3} 一起,等于 λ^{-3} ,因此与因子 λ^{-3} 相消.沿坐标的积分由于 δ 函数而消去,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{\beta mg}{A} \exp\{-\beta mgz\}$$

由于有 N 个粒子在大气柱中, 总密度分布为

$$\rho(r) = \frac{N\beta mg}{A} \exp[-\beta mgz]$$

它与x, y 无关, 随着高度z 以指数形式递减. 若把粒子密度以理想气体定律表达,

$$\rho(z) = \frac{\rho(z)}{kT}$$

我们可以得到在高度 z 处的压强:

$$p(z) = \frac{Nmg}{A} \exp \{-\beta mgz\} = p(0) \exp \{-\beta mgz\}$$

地球表面上的压强 P(0) = Nmg/A 相当于N 个粒子的重力作用在面积A 上. (例 7.8 完)

例 7.9 理想气体中的相对动量

计算理想气体中, 两粒子的相对动量的绝对值的分布.

解:根据式(7.81),我们有

$$f_{ik}(p) = \langle \delta(p - | p_i - p_k |) \rangle$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p} \rho(\mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \delta(p - | \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_k |)$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p} \prod_{l=1}^{N} \rho_l(\mathbf{r}_l, \mathbf{p}_l) \delta(p - | \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_k |)$$

由于 ρ_i 的归一化,除了相应的标号 i 与 k 以外的所有积分均为 1. 得

$$f_{ik}(p) = \frac{1}{h^6} \int d^3 p_i \int d^3 p_k \int d^3 r_i \int d^3 r_k \frac{\lambda^6}{V^2} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} (p_i^2 + p_k^2) \right\} \delta(p - |p_i - p_k|)$$

两个关于坐标的积分与因子 V^{-2} 相消. 为了能计算动量积分, 把变量转换成质心动量 $K = (p_i + p_k)/2$ 与相对动量 $p_{ik} = p_i - p_k$ 比较方便. 则我们有

$$p_i = K + \frac{1}{2} p_{ik}, \qquad p_k = K - \frac{1}{2} p_{ik} \qquad \mathcal{B} p_i^2 + p_k^2 = 2K^2 + \frac{1}{2} p_{ik}^2$$

因此有

$$f_{ik}(p) = \frac{\lambda^6}{h^6} \int d^3 \mathbf{p}_{ik} \exp\left\{-\frac{\beta}{4m} \mathbf{p}_{ik}^2\right\} \delta(p - p_{ik}) \int d^3 \mathbf{K} \exp\left\{-\frac{\beta}{m} \mathbf{K}^2\right\}$$
(7.84)

(注意:变换坐标时的雅可比行列式具有绝对值 1.) 所有关于质心动量的分量的积分都得结果($m\pi/\beta$)^{1/2}. 在关于 p_{ii} 积分时,我们引进球坐标,式(7.84)可以重写为

$$f_{ik}(p) = \frac{\lambda^6}{h^6} \left(\frac{m\pi}{\beta}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty p_{ik}^2 \exp\left\{-\frac{\beta}{4m} p_{ik}^2\right\} \delta(p - p_{ik}) dp_{ik}$$
$$f_{ik}(p) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{\pi mkT}\right)^{3/2} p^2 \exp\left\{-\frac{\beta}{4m} p^2\right\}$$

由于

$$\int_{0}^{\infty} f_{ik}(p) d_{p} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{\pi m k T} \right)^{3/2} \int_{0}^{\infty} p^{2} \exp \left\{ -\frac{\beta}{4 m} p^{2} \right\} dp$$

$$= \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{\pi m k T} \right)^{3/2} \frac{2m}{\beta} \sqrt{\frac{4m}{\beta}} \int_{0}^{\infty} y^{1/2} e^{-y} dy$$

$$= \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{\pi m k T} \right)^{3/2} 4(m k T)^{3/2} \Gamma \left(\frac{3}{2} \right) = 1$$

这个分布是归一化的. $(\Gamma(3/2) = \pi^{1/2}/2)$. 可以看到, 相对动量的分布仍然是麦克斯韦分布. 然而, 具有不同的系数和指数中的不同的宗量. (例 7.9 完)

例 7.10 两粒子的平均距离

计算在一半径为 K 的球形容器中的理想气体中两粒子距离为r 的概率密度. 在此球形容器中两粒子的平均距离为多大?

解:与上一个练习一样,我们必须计算

$$f_{ik}(r) = \langle \delta(r - | \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k +) \rangle$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p} \, \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \delta(\mathbf{r} - | \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k +)$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p} \prod_{l=1}^{N} \rho_l(\mathbf{r}_l, \mathbf{p}_l) \delta(\mathbf{r} - | \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k +)$$

由于 ρ_i 的归一化, 所有积分除了标号为 i 与 k 的以外均为 1. 得

$$f_{ik}(r) = \frac{1}{h^6} \int d^3 p_i \int d^3 p_k \int d^3 r_i \int d^3 r_k \frac{\lambda^6}{V^2} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m}(p_i^2 + p_k^2)\right\} \delta(r - |r_i - r_k|)$$

动量积分与 h^{-6} 一起, 等于 λ^{-6} , 并与因子 λ^{6} 相消,

$$f_{ik}(r) = \frac{1}{V^2} \int d^3 r_i \int d^3 r_k \delta(r - | r_i - r_k |)$$
 (7.85)

为了完成剩下的积分,我们将质心坐标以及相对坐标代入:

$$R = \frac{1}{2}(r_i + r_k), \qquad r_{ik} = r_i - r_k$$
 (7.86)

$$r_i = R + \frac{1}{2}r_{ik}, \qquad r_k = R - \frac{1}{2}r_{ik}$$
 (7.87)

由于式(7.85)的积分限于一有限的球体积,积分限对于新的变量必须也重新计算.在式(7.85)中,矢量 \mathbf{r}_i 与 \mathbf{r}_k 必须满足条件

$$r_i^2 \leqslant K^2$$
, $r_k^2 \leqslant K^2$

在新的坐标中,条件成为

$$\left(\mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{r}_{ik}\right)^2 \leqslant K^2, \left(\mathbf{R} - \frac{1}{2}\mathbf{r}_{ik}\right)^2 \leqslant K^2 \tag{7.88}$$

式(7.85)转换成

$$f_{ik}(r) = \frac{1}{V^2} \int d^3 \mathbf{r}_{ik} \int d^3 \mathbf{R} \delta(r - r_{ik})$$

这里我们必须对 R 与 r_{ik} 积分,它们完全受(7.88)式约束(正如我们在上一个练习中看到的那样,转换(7.86)—(7.87)的雅可比行列式的绝对值为 1).

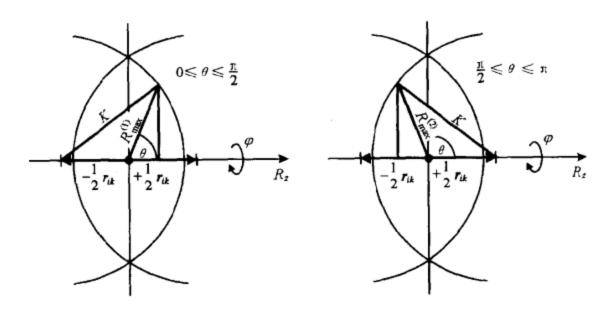


图 7.5 R 与 rit 积分的有关几何图形

若积分 r_{ik} 被当作为外部积分,在进行对 R 的内积分时矢量 r_{ik} 是固定的. 我们必须有 $r_{ik} \leq 2K$,因为粒子 i 与 k 的相对距离不能超过球半径的两倍.

若矢量 r_{ik} 已给,条件(7.88)可以用几何图示说明. 所有在半径为 K 的球中起点在 $-(1/2)r_{ik}$ 的 R 矢量满足第一个条件,同时所有在半径为 K 的球中起点在 $+(1/2)r_{ik}$ 的 R 矢量满足第二个条件。因此,对一给定的 r_{ik} ,所有在两个球重叠的区域的量满足(7.88)(如图 7.5 所示). 由于可以自由选择 R 积分的坐标系统,因而可以比较方便地让 R_z 轴沿着矢量 r_{ik} 的方向.

若最后用球坐标, R 积分的积分条件可从图 7.5 与 图 7.6 给出. 对 $0 \le \theta \le \pi/2$, R 可以为 $0 \le R \le R_{max}^{(1)}(\theta, r_{it})$ 之间的任何值, 此处 $R_{max}^{(1)}(\theta, r_{it})$ 由以下条件所确定:

$$\left(\frac{1}{2}r_{ik} + R_{\max}^{(1)}\cos\theta\right)^2 + (R_{\max}^{(1)}\sin\theta)^2 = K^2$$
 (7.89)

类似, 对 $\pi/2 \le \theta \le \pi$, R 可以为 $0 \le R \le R_{\max}^{(2)}(\theta, r_{ik})$ 之间的任何值, 此处 $R_{\max}^{(2)}(\theta, r_{ik})$ 必须满足以下条件

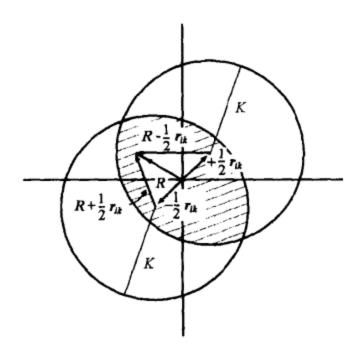


图 7.6 条件(7.88)

$$\left(\frac{1}{2}r_{ik} - R_{\text{max}}^{(2)}\cos\theta\right)^2 + (R_{\text{max}}^{(2)}\sin\theta)^2 = K^2 \tag{7.90}$$

首先,我们要从(7.89)(7.90)两式解出 $R_{\max}^{(1)}$ 及 $R_{\max}^{(2)}$ 及:

$$R_{\max}^{(1)} = \frac{1}{2} \left\{ -r_{ik} \cos\theta \pm \left[r_{ik}^2 \cos^2\theta - \left(r_{ik}^2 - 4K^2 \right) \right]^{1/2} \right\} \quad \stackrel{\text{def}}{=} 0 \leqslant \theta \leqslant \frac{\pi}{2}$$
 (7.91)

$$R_{\max}^{(2)} = \frac{1}{2} \{ r_{ik} \cos\theta \pm [r_{ik}^2 \cos^2\theta - (r_{ik}^2 - 4K^2)]^{1/2} \} \quad \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\pi}{2} \leqslant \theta \leqslant \pi$$
 (7.92)

对这两种情况,解都选择正的符号:在式(7.91)中, $\cos\theta \ge 0$,得到 $R_{\text{mex}}^{(1)} \ge 0$,正号被选择. 相应地,在式(7.92)中, $\cos\theta \le 0$,仍是选择正号. 利用 $x = \cos\theta$ 以及 $c^2 = (4K^2/r^2 ik - 1)$ 简化. 式(7.91)(7.92)可以重写为

$$R_{\text{max}}^{(1)} = \frac{r_{ik}}{2} \{ (x^2 + c^2)^{1/2} - x \}$$

$$R_{\text{max}}^{(2)} = \frac{r_{ik}}{2} \{ (x^2 + c^2)^{1/2} + x \}$$

现在积分成为

$$f_{ik}(r) = \frac{1}{V^2} \int_{|r_k|^2 \leq 4K^2} d^3 r_{ik} \delta(r - r_{ik}) \int_0^{2\pi} d\phi \left[\int_0^{\pi/2} \sin\theta d\theta \int_0^{R_{min}^{(1)}} R^2 dR + \int_{\pi/2}^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{R_{min}^{(2)}} R^2 dR \right]$$

对 ϕ 积分简单地得 2π . 完成对 R 积分并以 $x = \cos\theta$ 代入,则留下

$$f_{ik}(r) = \frac{1}{V^2} \frac{2\pi}{3} \int_{r_{ik}^2 \le 4K^2} d^3 r_{ik} \delta(r - r_{ik})$$

$$\times \left[\int_0^1 dx (R_{\max}^{(1)}(x, r_{ik}))^3 + \int_{-1}^0 dx (R_{\max}^{(2)}(x, r_{ik}))^3 \right]$$
(7.93)

下面我们转向对x积分,

$$I(r_{ik}) = \left(\frac{r_{ik}}{2}\right)^3 \left[\int_0^1 dx \left\{ (x^2 + c^2)^{1/2} - x \right\}^3 + \int_{-1}^0 dx \left\{ (x^2 + c^2)^{1/2} + x \right\}^3 \right]$$

若对第二项代之以 $x \rightarrow -x$, 则第二项与第一项具有同样的值. 因而得

$$I(r_{ik}) = \frac{r_{ik}^3}{4} \int_0^1 dx \{ (x^2 + c^2)^{1/2} - x \}^3$$

$$= \frac{r_{ik}^3}{4} \int_0^1 dx \{ (x^2 + c^2)^{3/2} - 3x(x^2 + c^2) + 3x(x^2 + c^2)^{1/2} - x^3 \}$$

$$= \frac{r_{ik}^3}{4} \left\{ \int_0^1 dx (x^2 + c^2)^{1/2} (4x^2 + c^2) - \int_0^1 dx (4x^3 + 3xc^2) \right\}$$

第二项为初等积分,第一项也是简单的,若考虑到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\{(x^2+c^2)^{3/2}x\}=(x^3+c^2)^{1/2}(4x^2+c^2)$$

可得

$$I(r_{ik}) = \frac{r_{ik}^3}{4} \left\{ (x^2 + c^2)^{3/2} x - x^4 - \frac{3}{2} x^2 c^2 \right\}_0^1$$
$$= \frac{r_{ik}^3}{4} \left\{ (1 + c^2)^{3/2} - 1 - \frac{3}{2} c^2 \right\}$$

再一次代入 $c^2 = (4K^2/r_{ik}^2 - 1)$, 可得

$$I(r_{ik}) = \frac{r_{ik}^3}{4} \left\{ \left(\frac{2K}{r_{ik}} \right)^3 - \frac{3}{2} \left(\frac{2K}{r_{ik}} \right)^2 + \frac{1}{2} \right\}$$

式(7.93)可以重写为

$$f_{ik}(r) = \frac{1}{V^2} \frac{\pi}{6} \int_{r_{ik}^2 \leq 4K^2} d^3 r_{ik} \delta(r - r_{ik}) r_{ik}^3 \left\{ \left(\frac{2K}{r_{ik}} \right)^3 - \frac{3}{2} \left(\frac{2K}{r_{ik}} \right)^2 + \frac{1}{2} \right\}$$

剩下的积分可以代之以球坐标而解出. 角度部分积分结果为 4π.

$$f_{ik}(r) = \frac{1}{V^2} \frac{2\pi^2}{3} \int_0^{2K} dr_{ik} \delta(r - r_{ik}) r_{ik}^5 \left\{ \left(\frac{2K}{r_{ik}} \right)^3 - \frac{3}{2} \left(\frac{2K}{r_{ik}} \right)^2 + \frac{1}{2} \right\}$$

$$f_{ik}(r) = \frac{1}{V^2} \frac{2\pi^2}{3} r^5 \left\{ \left(\frac{2K}{r} \right)^3 - \frac{3}{2} \left(\frac{2K}{r} \right)^2 + \frac{1}{2} \right\}$$
(7.94)

考虑到 $V = 4\pi K^3/3$, 可以将(7.94)重写为(图 7.7):

$$f_{ik}(r) = \frac{12}{K} \left\{ \left(\frac{r}{2K} \right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{r}{2K} \right)^3 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{2K} \right)^5 \right\}$$
 (7.95)

分布(7.95)是一个无量纲量 y = r/(2K)的函数,这里, $r \in [0.2K]$,在 $r \approx K$ 附近有一极大值,而在r = 0 与r = 2K 时趋于零.这意味着结果是很小距离 $r \rightarrow 0$ 与最大距离 $r \rightarrow 2K$ 时是极少出现的.而距离与K 差不多时出现的频率最大.可看到 $f_{ik}(r)$ 自动归一化为 1.

$$\int_{0}^{2K} f_{ik}(r) dr = 24 \int_{0}^{1} dy \left\{ y^{2} - \frac{3}{2} y^{3} + \frac{1}{2} y^{5} \right\}$$
$$= 24 \left\{ \frac{1}{3} - \frac{3}{8} + \frac{1}{12} \right\} = 1$$

两粒子的平均距离为

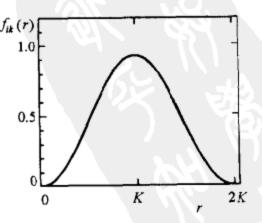


图 7.7 函数 $f_{ik}(r)$

$$\langle r_{ik} \rangle = \int_0^{2K} f_{ik}(r) dr = 48K \int_0^1 dy \left\{ y^3 - \frac{3}{2} y^4 + \frac{1}{2} y^6 \right\}$$
$$= 48K \left\{ \frac{1}{4} - \frac{3}{10} + \frac{1}{14} \right\}$$
$$= \frac{36}{35}K$$

它比球半径 K 略小一点. (练习 7.10 完)

微正则系综与正则系综之间的联系

上面的三个例子已经显示了正则系综给出了本质上与微正则系综同样的结果,虽然两种情况下其微观态很不相同.现在我们来更详细地解释两者一致的理由.

正则系综找到一系统在微观态 (q_v, p_v) 的概率为(不考虑吉布斯因子):

$$dp = \frac{1}{h^{3N}} \rho(q_{\nu}, p_{\nu}) d^{3N}q d^{3N}p = \frac{1}{h^{3N}Z} \exp\left[-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu})\right] d^{3N}q d^{3N}p \qquad (7.96)$$

这一概率在能量曲面 $H(q_v, p_v) = E$ 上是一常数(统计力学基本假设). 因此我们能够很容易找到一系统在能量 E 与E + dE 之间任一微观态的概率. 为此, 我们只要将(7.96)式在此能量壳层积分;在这种情况下, 被积函数是常数:

$$dp(E) + \frac{1}{Z} \exp\{-\beta E\} \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leqslant H(q_0, p_0) \leqslant E + dE} d^{3N}q d^{3N}p$$
 (7.97)

最后的积分我们已经碰到过很多次了。它恰好等于厚 dE 的壳层中的微观状态数。以 Σ 表示能量 $H(q_v, p_v) \leq E$ 的状态数,则

$$\sum (E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H \leqslant H(q_{\nu}, p_{\nu}) \leqslant E} d^{3N}q d^{3N}p$$
 (7.98)

式(7.97)的积分可写成

$$\frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leqslant H(q_v, p_v) \leqslant E + dE} d^{3N}q d^{3N}p = \frac{\partial \sum}{\partial E} dE = g(E) dE$$
 (7.99)

g(E)为状态密度,在前面我们已经多次用到.找到一个系统在薄的能壳 E 与 E+dE 中的概率为:

$$dp(E) = p(E)dE = \frac{1}{Z}g(E)\exp[-\beta E]dE \qquad (7.100)$$

当然, 配分函数 Z 也可用 g(E)表示为

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu})\}$$

$$= \int dEg(E)\exp\{-\beta E\}$$
 (7.101)

在量子力学分立状态的情况,状态密度 g(E)以简并因子 g_E 代替.表示具有完全相同的能量的量子力学状态数.由于在量子力学中具有能量 E 的稳定态是可以计算,式(7.100)与(7.101)能直接转换成量子力学.则

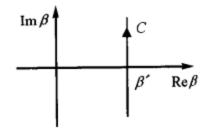
$$p(E) = \frac{g_E}{Z} \exp\{-\beta E\}$$
 (7.102)

是量子力学系统在具有简并度 g_E 的能级 E 的概率. 然而,这里没有用任何量子统计,因为我们处理的仍是可分辨粒子. 到现在为止所展示的理论称为麦克斯韦-玻尔兹曼统计. 这一理论从可标记的粒子出发,而后若实际上粒子是不可分辨,则用吉布斯因子校正. 在真正的量子统计中不必要再这样做.

现在式(7.101)提供了一个正则与微正则系综之间很有趣的联系. 一方面, 我们已经计算了态密度 g(E), 它紧密地与 Ω 相联系; 另一方面, 由积分(7.101)得到了正则配分函数(自由能). 反过来说也正确. 若 $Z(\beta, V, N)$ 已经知道, 就可以用它来计算 g(E). 为此目的, 式(7.101)中的 $\beta = 1/kT$ 可以作为一个形式参量, 它也可以是一个复数. 现在我们考虑 $Z(\beta)$ 在 β 平面上的解析连续(V, N=常数). 则

$$Z(\beta) = \int_0^\infty dE \, g(E) e^{\beta E} \qquad (7.103)$$

为 β 的解析函数,若 $Re\beta>0$. $Re\beta>0$ 保证了式(7.103)中的被积函数对所有能量有界而且积分存在.式(7.103)正是函数 g(E)的拉普拉斯变换的定义.若 β 是纯虚数,则式(7.103)将恰巧是一个傅立叶变换,它也有一个逆变换.



对拉普拉斯变换也可以写出一个逆变换. 要找到它, 我们用 $e^{\beta E'}$ 乘以式(7.103), 并在复平面上沿着路径 C 积分, 令 $\beta = \beta' + i\beta''(\beta' 与 \beta'')$ 为实数), 且 $\beta' > 0$ (任意), 描画在图 7.8 中,

图 7.8 式(7.104)的 积分路线

$$\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \mathrm{d}\beta Z(\beta) e^{\beta E'} = \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \mathrm{d}\beta \int_{0}^{\infty} e^{\beta(E'-E)} g(E) \mathrm{d}E$$
 (7.104)

由于当 $Re\beta>0$ 时,被积函数是解析的,在式(7.104)的右面积分次序可以交换. 被积函数对较大的 E 和 $Re\beta>0$ 仍是有界而且解析. 由于 $d\beta=d\beta'+id\beta''=id\beta''$,对固定 $\beta'>0$ 的任意值,我们可得

$$\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \mathrm{d}\beta \,\mathrm{e}^{\beta(E'-E)} = \mathrm{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\beta'' \,\mathrm{e}^{(\beta'+i\beta'')(E'-E)} = \mathrm{e}^{\beta'(E'-E)} 2\pi \mathrm{i}\delta(E'-E) \tag{7.105}$$

这里我们用了大家熟知的公式. $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ikx} = 2\pi \delta(k)$. 将它代入式(7.104) 得

$$\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \mathrm{d}\beta Z(\beta) e^{\beta E'} = \int_0^\infty \mathrm{d}E e^{\beta'(E'-E)} 2\pi i \delta(E'-E) g(E)$$

$$=2\pi i g(E') \tag{7.106}$$

因此, 我们找到拉普拉斯逆变换

$$g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta E} Z(\beta)$$
 (7.107)

实数部分 $Re\beta = \beta'$ 在此情况下是任意的, 但必须 $\beta' > 0$ (故式(7.103)保持解析).

例 7.11 理想气体

我们现在要用理想气体去清楚地验证式(7.103)与(7.107). 首先,我们用包括了吉布斯因子 1/N! 的式(5.56)的 Σ 来计算 g(E):

$$\sum (E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N}N!} \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2}$$

因而

$$g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1}$$
 (7.108)

代入式(7.103)得

$$Z(\beta) = \frac{V^N}{h^{3N}N!} \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \int_0^\infty dE \ E^{3N/2-1} e^{-\beta E}$$
 (7.109)

用 $x = \beta E$ 代入(7.109)中的积分,可以得到 Γ 函数:

$$Z(\beta) = \frac{V^{N}}{h^{3N}N!} \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{3N/2} \int_{0}^{\infty} dx \ x^{3N/2-1} e^{-x}$$

这个积分值刚好为 $\Gamma(3N/2)$, 同时我们有

$$Z(\beta) = \frac{V^{N}}{N!} \left(\frac{2m\pi}{h^{2}\beta}\right)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \frac{V^{N}}{\lambda^{3N}}, \qquad \lambda - \left(\frac{h^{2}}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}}$$
 (7.110)

与我们在例 7.1 中所得相同. 现在我们由(7.110)配分函数应用逆变换计算状态密度 g(E). 我们有

$$g(E) = \frac{V^{N}}{N!} \left(\frac{2m\pi}{h^{2}}\right)^{3N/2} \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\beta}^{\beta'+i\beta} d\beta \, \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}}$$
 (7.111)

该积分在残数定理的帮助下可以很方便地得出. 然而,要这样做,积分路线必须在不变化积分的值下闭合(图 7.9). 让我们首先取 $E \ge 0$,然后路径 1, 展延到左面半径 $r(r \to \infty)$ 的球上,从 $Im\beta = + \infty$ 到 $Im\beta = -\infty$ 、没有贡献. 也就是,用 k = 3N/2,我们有

$$\beta = re^{i\phi}, r \to \infty, \phi \in \left[\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}\right]$$

$$\frac{e^{\beta E}}{\beta^k} = \frac{\exp\{Er\cos\phi\}\exp\{iEr\sin\phi\}}{r^k e^{ik\phi}} \to 0 \quad \stackrel{\text{def}}{=} r \to \infty \quad (7.112)$$

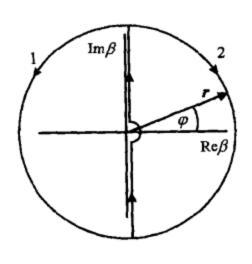


图 7.9 (7.111)式的积分路线

由于 $\cos \phi \leq 0$ 并且由于 $\exp[iEr\sin \phi]$ 对所有 r 是有界的. 我们可以论证, 在 $Re \beta < 0$ 的球部分, 式(7.103)的解析条件是不会碰到的. 注意式(7.111), 可以看到, 这是不对的:被积函数除了原点以外都是解析的, 因此我们的论证在数学上是完全正确的.

同样,对 E<0,可以用路径 2. 则式(7.112)中 $\cos\phi \ge 0$,可是 E<0,所以当 $r\to\infty$ 时第一个因子趋向零.对 E=0,这里也没问题,因为 k>0 因子 r^{-k} 趋向零足够快.

由于残数定理我们可以任意地改变积分路线,只要该路线不离开被积函数有理的区域,以及只要所有的被积函数的奇点都留在路线以内.

只有被积函数的极点在 $\beta=0$ 处,且积分路线从极点右面经过,与 $Im\beta$ 轴平行的积分路线可以放在该轴上(即 $\beta'=0$). 因此对 E<0 的积分(7.112),即沿着路径 2,由于积分到处是有理的且不包括极点,因而积分为零.对路径 1,在 $\beta=0$ 处的残数需要计算.为了得到这个,我们将被积函数 $e^{\beta E}/\beta'$ 用劳伦级数展开,

$$\frac{e^{\beta E}}{\beta^k} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{E^n}{n!} \beta^{n-k} = \sum_{n=-k}^{\infty} \frac{E^{n+k}}{(n+k)!} \beta^n$$

这残数是劳伦级数中 β^{-1} 前面的系数 a_{-1} , $E^{k-1}/(k-1)!$. 因而我们最后得

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta \, \frac{e^{\beta E}}{\beta^k} = \begin{cases} 0 & E < 0 \\ \frac{E^{k-1}}{(k-1)!} & E \geqslant 0 \end{cases}$$
 (7.113)

代入式(7.111), 且用 k = 3N/2, 我们得

$$g(E) = \frac{V^{N}}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^{2}}\right)^{3N/2} \frac{E^{3N/2-1}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \stackrel{\text{def}}{=} E \geqslant 0$$
 (7.114)

由于 $\Gamma(3N/2)=(3N/2-1)!$,上式与(7.108)一致. 严格讲,这因子仅仅是对偶数 N 定义的,但若把阶乘作为 Γ 函数理解,式(7.114)对奇数 N 也是正确的. 正则与微正则系综因而不仅仅是偶然得到同样的结果,它们包含了同样的信息. 正如勒让德变换从一个孤立系统,变量(E,V,N)以及 S(E,V,N),变成一定温度(T,V,N)以及新的热力学势 F(T,V,N)一样,拉普拉斯变换提供了 $\Omega(E,V,N)$ (严格讲,g(E,V,N))与 Z(T,V,N)之间的联系.(例 7.11 完)

例 7.12 N 个谐振子的状态密度

根据例 7.3 的配分函数, 计算由 N 个谐振子组成的系统的状态密度. **解**:由

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

及式(7.107), 得状态密度 g(E)为

$$g(E) = \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^{N} \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta \, \frac{e^{\beta E}}{\beta^{N}}$$

这个积分可以被计算出来,基本上与理想气体相同.根据式(7.113)我们有

$$g(E) = \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^N \frac{E^{N-1}}{(N-1)!} \qquad \stackrel{\text{def}}{=} \quad E \geqslant 0$$

与式(6.61)完全一致.(例7.12完)

涨落

我们将从另一个观点,再一次阐明微正则与正则系综之间的联系.为此,我们从(7.100)式出发:

$$p_{c}(E) = \frac{1}{Z}g(E)\exp\{-\beta E\}$$
 (7.115)

这里, $p_c(E)$ 为找到一个系统在一定的温度($\beta = 1/(kT)$)以及能量 E 的概率. 首先, 我们定性地看式(7.115).

状态密度 g(E),我们已经在好几个例子中计算过了,一般讲是一个随着 E 急剧增加的函数 $(g(E) \sim E^N, N \rightarrow \infty)$. 相反,玻尔兹曼因子 $e^{-\beta E}$ 随着能量指数下降.

因此, $p_c(E)$ 必须是具有极大值的函数. 这个极大值, 在 E^* , 相当于最概然能量, 可以由下式确定,

$$\frac{\partial p_{c}(E)}{\partial E} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial g}{\partial E} - g\beta \right) \exp \left\{ -\beta E \right\} = 0 \tag{7.116}$$

或

$$\frac{1}{g} \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=E} = \frac{1}{kT} \tag{7.117}$$

我们知道,在一固定的小能量区间 ΔE 中的微观状态数 Ω 遵从关系式 $\Omega = g\Delta E$,因而,式 (7.117)也可以写成

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\Big|_{F} = \frac{1}{kT} \quad \vec{\boxtimes} \quad \frac{\partial S}{\partial E}\Big|_{F} = \frac{1}{T}$$
 (7.118)

这里在式(7.117)中的左面我们将分子与分母均乘上 ΔE , 并用上 $\partial \Delta E/\partial E = 0$. 也就是说,能壳的厚度 ΔE 与E 无关. 正则系综的最概然能量 E^* 与微正则系综的固定能量 $E_0 =$ 常数一致. 式 (7.118) 正是微正则系综根据能量来计算温度的传统惯例. 参看式(4.8)和(4.9). 现在函数 $p_c(E)$ 出现的极大值 E^* 与所有可能能量的平均值 $\langle E \rangle$ 相同. 这一点可以从下面看到.

$$\langle E \rangle = U = \frac{1}{Z} \int_0^\infty dE g(E) E \exp\{-\beta E\}$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)$$
(7.119)

由于 $F = -kT \ln Z$ 和 $\beta = 1/(kT)$, 上式可以重写如下:

$$\langle E \rangle = U = + \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{F}{kT} \right) = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{kT} \right)$$
$$= F - T \frac{\partial F}{\partial T}$$
(7.120)

代入 $(\partial F/\partial T)_{V,N} = -S($ 参看式(4.32)), 这意味着

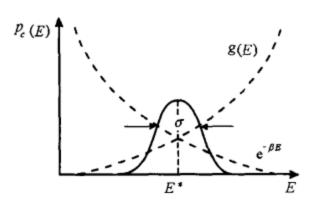


图 7.10 p_c(E)

$$\langle E \rangle = U = F + TS \tag{7.121}$$

即平均值 $\langle E \rangle$ 与微正则系综的固定能量 E_0 也是一致的,因为式(7.121)只是从 F(T, V, N)到 U(S, V, N)的 逆变换,而在微正则系综中 U 与给定的能量 E_0 是一致的,因此我们得到了普遍的叙述:

正则系综的最概然能量 E^* 与所有能量的平均值 $\langle E \rangle$ 一致而且相当于微正则系综的固定能量 E_0 . 分布 p_c (E)在此值时有一个尖锐的极大,如图 7.10 所示.在正则系综中,所有能量出现在一个给定的温度上,但若 E

与 $E^* = \langle E \rangle = U = E_0$ 有所差别,则概率递减得非常快. 从平均值 $\langle E \rangle$ 衡量正则分布的宽度的是标准偏差 σ . 它定义为

$$\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \tag{7.122}$$

为了计算 σ^2 , 我们将(7.119)关于 β 求导,

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \int_0^\infty dE \, g(E) E^2 \exp\{-\beta E\} + \frac{1}{Z^2} \left(\int_0^\infty dE \, g(E) E \exp\{-\beta E\} \right)^2$$

$$= -\frac{1}{Z} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right)$$
(7.123)

因 $\beta = 1/kT$, 我们从(7.122)和(7.123)得到标准偏差为:

$$\sigma^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V, N} = kT^2 C_V$$
 (7.124)

相对宽度为 σ 与平均能量 $U = \langle E \rangle$ 之比:

$$\frac{\sigma}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{\sigma^2}}{\langle E \rangle} = \frac{1}{U} \sqrt{kT^2 C_V} \tag{7.125}$$

然而,总热容量与内能 U 一样与 N 成正比.因而相对宽度与 $(N)^{-1/2}$ 成正比,而且与 $(N)^{-1/2}$ 一样,当粒子数很大时 $(N \rightarrow \infty)$ 趋向于零:

$$\frac{\sigma}{\langle E \rangle} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \tag{7.126}$$

随着 N 的增加,极大变得更尖锐.因此,与平均能量的偏离(涨落)随着 N 的增加越来越小. 当 $N \rightarrow \infty$,基本上在正则系综中只有平均值出现了. 在微正则系综,能量分布简单地为:

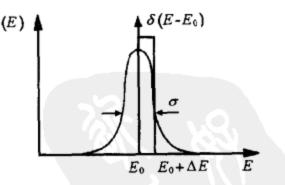


图 7.11 pmc(E)

$$p_{mc}(E) = \delta(E - E_0) \tag{7.127}$$

这里 E_0 是给定的能量. 正则分布在 $N \rightarrow \infty$ 时越来越趋向 δ 函数.

记得在实际计算 δ 函数时,常常用一个宽 ΔE 面积为 1 的薄矩形来代替. 在 $N \to \infty$ 时,对结果没有影响. 由于这原因,在粒子数很大时,正则与微正则的结果是一致的.

我们也可以用纯粹的热力学量来表示 $p_c(E)$ 在平均能量附近的形状. 为此, 我们将 $\ln[g(E)e^{-iE}]$ 在极大值 E^* 附近相对于与 E^* 的微小偏离展开:

$$\ln |ge^{-\beta E}| \approx \ln |ge^{-\beta E}| P \Big|_{E^*} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln |ge^{-\beta E}| \Big|_{E=E^*} (E-E^*)^2 + \cdots$$
 (7.128)

当然,在极大处第一项导数为零.现在 $\ln[ge^{-\beta E}]\Big|_{E^*} \approx -\beta(U-TS)$,并有 $\ln[g\Delta E)\Big|_{E^*} \approx \ln\Omega\Big|_{E^*} = S/k\Big|_{E^*}$;因此,二阶导数为:

$$\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln|g e^{-\beta E}| \approx \frac{1}{k} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}|_{E}.$$
 (7.129)

另一方面, S(E, V, N)遵从

$$\frac{\partial S}{\partial E}\Big|_{N,V} = \frac{1}{T} \Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T}\Big|_{N,V} = \frac{\partial T}{\partial E}\Big|_{N,V} \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T}\Big|_{N,V}$$
(7.130)

这意味着

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\Big|_{E^*} = -\frac{\frac{1}{T^2}}{\frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{N, V}} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V}$$
 (7.131)

将此式代入式(7.128)或(7.129), 我们得(对 $E^* = U$):

$$\ln|ge^{-\beta E}| = -\beta(U - TS) - \frac{1}{2kT^2C_V}(E - U)^2 + \cdots$$
 (7.132)

或两边取对数后得:

$$p_{\rm c}(E) \approx \frac{1}{Z} e^{-\beta(U-TS)} \exp\left\{-\frac{(E-U)^2}{2kT^2C_V}\right\}$$
 (7.133)

因此正则能量分布在最概然能量 $E^* = \langle E \rangle = U$ 附近为一高斯分布, 其宽度随粒子数的增加而减小. 它的最大值, $p_c(U)$, 为 $e^{-\beta F}/Z$, F 为自由能. 现在我们看到了微正则与正则系综的结果相等的深远意义: 在正则系综中能量对平均值的偏离(涨落)随着粒子数的增加变得越来越小. 在 $N \rightarrow \infty$ 的热力学极限情况几乎完全消失. 这意味着在一定的温度下, 系统只能有(准确到很小偏离)一定的能量, 与微正则系综的总能量一致. 正如我们已经看到的, 用正则系综计算要比用微正则系综容易得多, 后者在实际计算中很少用. 然而, 它有重要的理论意义.

维里定理与能均分原理

在这一节中,我们将对具有一定温度 T 的系统的平均能量做一个阐述. 令 $H(q_v, p_v)$ 为系统的哈密顿. 所有相空间的坐标 q_v ,与 p_v 将用 x_i 来代替, x_i 包括全部动量与坐标(i=1, …,

6N). 现在我们要计算 $x_i(\partial H/\partial x_k)$ 的平均值, 其中 x_i 和 x_k 为任意的两个坐标或动量:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}x \, \rho(\mathbf{x}) \, x_i \, \frac{\partial H}{\partial x_k}$$
 (7.134)

此处的 ρ 为微正则或者正则相空间密度;根据上一节,两者的结果是一致的. 首先我们将式 (7.134) 用在微正则情况,有

$$\rho_{\text{mc}}(\mathbf{x}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & E \leqslant H(\mathbf{x}) \leqslant E \leqslant \Delta E \\ 0 & \sharp \Xi \end{cases}$$
 (7.135)

代入(7.134)得

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{\Omega h^{3N}} \int_{E \leqslant H(x) \leqslant E + \Delta E} d^{6N} x \ x_i \frac{\partial H}{\partial x_k}$$
$$= \frac{1}{\Omega h^{3N}} \int_{E \leqslant H(x) \leqslant E + \Delta E} d^{6N} x \ x_i \frac{\partial (H - E)}{\partial x_k}$$
(7.136)

其中由于 $\partial E/\partial x_k = 0$ (E 固定). 现在我们对此表达式, 应用前面计算 Ω 时同样的手段,

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{\Omega h^{3N}} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{0 \leqslant H(x) \leqslant E} d^{6N} x x_i \frac{\partial (H - E)}{\partial x_k}$$
 (7.137)

即先关于能量曲面下的所有相空间点积分,再用 $\Delta E(\partial/\partial E)$ 来求得厚度为 ΔE 的能壳内的结果. 对项 $\partial(H-E)/\partial x_k$ 通过分部积分得

$$\left\langle x_{i} \frac{\partial H}{\partial x_{k}} \right\rangle = \frac{1}{\Omega h^{3N}} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \int_{0 \leqslant H \leqslant E} d^{6N-1} x \left[x_{i} (H - E) \right]_{x_{k \min}}^{x_{k \max}} - \int_{0 \leqslant H \leqslant E} d^{6N} x (H - E) \frac{\partial x_{i}}{\partial x_{k}} \right\}$$
(7.138)

在第一项中我们对 6N-1 个变量(除了 x_k)积分. 量 x_{kmax} 及 x_{kmin} 不需要指明, 若 x_k 从方程 E=H(x)解出来,它们就能惟一地确定. 不管 x_k 是坐标还是动量第一项为零. 也就是说, 若 x_k 假定是极值,相应的点在包括积分区域的能量曲面上,因此有 H-E=0. 应用 $\partial x_i/\partial x_k=\delta_{ik}$,我们得

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = -\frac{\delta_{ik}}{\Omega h^{3N}} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{0 \leqslant H \leqslant E} d^{6N} x (H - E)$$
 (7.139)

这里, 若我们注意到积分限也与 E 有关, 导数 $\partial/\partial E$ 可以完成. 当被积函数与积分限均与参量 α 有关时, 对该积分求导的一般公式为:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{x=f(\alpha)}^{x=g(\alpha)} dx \, F(\alpha, x) = \int_{x=f(\alpha)}^{x=g(\alpha)} \frac{\partial F(\alpha, x)}{\partial \alpha} dx + \left[\frac{\partial g}{\partial \alpha} F(\alpha, g(\alpha)) - \frac{\partial f}{\partial \alpha} F(\alpha, f(\alpha)) \right] \tag{7.140}$$

用于式(7.139), 并用 F→(H-E)得

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = -\frac{\delta_{ik}}{\Omega h^{3N}} \Delta E \left\{ \int_{0 \leqslant H \leqslant E} \mathrm{d}^{6N} x (-1) \right\}$$

$$+\left[\frac{\partial E}{\partial E}(E-E)-0(0-E)\right]\right\} \tag{7.141}$$

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_b} \right\rangle = \delta_{ik} \frac{\Delta E}{\Omega} \Sigma \tag{7.142}$$

这里由于在花括号中的积分(包括因子 h^{-3N})刚好给出在能量曲面内的状态总数 Σ . 另一方面, Ω 是厚为 ΔE 的壳层内的状态总数,故有 $\Omega/\Delta E \approx_g = \partial \Sigma/\partial E$ 为状态密度.

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \delta_{ik} \frac{\sum}{\frac{\partial \Sigma}{\partial E}} = \frac{\delta_{ik}}{\frac{\partial}{\partial E} \ln \Sigma}$$
 (7.143)

正如我们已经多次注意到的那样,对大量粒子数($N \rightarrow \infty$),我们有 $\ln \Sigma \approx \ln \Omega$ 因为 $E^N \approx E^{N-1}$,所以 $k \ln \Sigma$ 可以用熵代替,是一个很好的近似,

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = k \frac{\delta_{ik}}{\frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{N, V}} = \delta_{ik} k T$$

这是我们想要的最后结果. 首先, 指出表达式 $\langle x_i(\partial H/\partial x_k)\rangle$ 只有在 i=k 时才有不为零的平均值, 例如, 若 x_i 为一坐标 q_i ,则根据哈密顿运动方程 $\partial H/\partial x_i=\partial H/\partial q_i=-\dot{p}_i$:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = -\left\langle q_i \not p_i \right\rangle = -\left\langle q_i F_i \right\rangle = kT \tag{7.145}$$

在这个情况中,刚好是作用在粒子上的力 F_i . 与此类似,若 $x_i = p_i$,用 $\partial H/\partial x_i = \partial H/\partial p_i = q_i$,得

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \left\langle p_i \dot{q}_i \right\rangle = kT$$
 (7.146)

量 p_iq_i 恰好是一定方向的动能的两倍,对一可以向三个方向运动粒子 i,有

$$\langle T_i \rangle = \frac{3}{2}kT \tag{7.147}$$

此处 T_i 为粒子i 的动能.

若式(7.145)重写成矢量形式,则可得

$$-\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle = 3kT \tag{7.148}$$

对 N 个粒子我们得维里定理:

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_{i} \cdot \mathbf{F}_{i} \right\rangle = \frac{3}{2} NkT$$
 (7.149)

第二个平均值(即式(7.148))称为克劳修斯维里:正如式(7.147)是动能平均值的衡量, 克劳修斯维里是势能平均值的衡量. 为了理解这点, 我们考虑将力写成势能梯度的情况,

$$-\left\langle \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_{i} \cdot \mathbf{F}_{i} \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_{i} \cdot \nabla V_{i} \right\rangle \tag{7.150}$$

假定位能为一幂函数 $V \propto r^2$, 我们得

$$(\mathbf{r}_i \cdot \nabla V_i) = \left\langle r \frac{\partial V_i}{\partial r} \right\rangle = \alpha \left\langle V_i \right\rangle$$
 (7.151)

因此根据式(7.149),

$$\langle T_i \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle V_i \rangle = \frac{3}{2} kT$$
 (7.152)

这个维里的确与平均势能成正比. 尤其是对平方形式($\alpha=2$)的位能, 平均动能与平均势能具有相同大小, 对每一方向都有值 kT/2. 这叙述对只包括平方项的哈密顿可以更一般地表示为:

$$H = \sum_{\nu=1}^{3N} (A_{\nu} p_{\nu}^2 + B_{\nu} q_{\nu}^2)$$
 (7.153)

对这样的哈密顿, 可以方便地写成

$$2H = \sum_{\nu=1}^{3N} \left(p_{\nu} \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} + q_{\nu} \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} \right)$$
 (7.154)

其总能量的平均值为

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\nu=1}^{3N} \left\langle p_{\nu} \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} \right\rangle + \sum_{\nu=1}^{3N} \left\langle q_{\nu} \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} \right\rangle \right\}$$
 (7.155)

若 f 是哈密顿中平方项的项数(这里 f=6N),则用(7.144)式可得

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} fkT \tag{7.156}$$

在文献中 f 常常被称为系统的自由度. 然而,这里有一点混乱,因为在经典力学中,自由度被定义为必须的坐标数目. 在这里,严格地讲, f 是式(7.153)中平方项的数目. 若我们保持这个f 的概念,则式(7.156)可以这样说:

在温度为 T 时, 系统的每一自由度的平均能量为 kT/2.

这就是所谓的能均分原理(均匀分布原理). 它说明了热能均匀地分布于系统的所有自由度, 当然, 能均分原理是维里定理对于平方项能量的特殊情况. .

在式(7.144)的帮助下,我们对系综作平均得到了维里定理(7.149),这一过程是对微正则能量曲面的所有可能的微观态作平均.然而,维里定理也可以直接从经典力学沿着相空间轨迹作时间平均而获得.这是一个难得的方法,可以用来检验时间平均值与相空间平均值的等价性(各态历经原理).为此,我们从下面量出发

$$G = \sum_{i} \mathbf{p}_{i} \cdot \mathbf{r}_{i} \tag{7.157}$$

G 的时间全导数为

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = \sum_{i} (\mathbf{p}_{i} \cdot \mathbf{r}_{i} + \mathbf{p}_{i} \cdot \mathbf{r}_{i})$$
 (7.158)

当然,现在我们有 $\sum_i p_i \cdot r_i = 2T$ (这里 T 表示动能),而且 $\vec{p}_i = F_i$,因而我们有

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = \sum_{i} \mathbf{F}_{i} \cdot \mathbf{r}_{i} + 2T \tag{7.159}$$

现在我们求式(7.159)的时间平均值,

$$\frac{\overline{dG}}{dt} = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \frac{dG}{dt} dt \tag{7.160}$$

或

$$2\overline{T} + \sum_{i} \mathbf{r}_{i} \cdot \mathbf{F}_{i} = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} |G(t) - G(0)| \qquad (7.161)$$

对一给定总能量, G(t)对所有时间是一有界的函数, 因而上式的右边在极限情况下为零,

$$\overline{T} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_{i} \mathbf{r}_{i} \cdot \mathbf{F}_{i}}$$
 (7.162)

这就再一次获得(7.149)的维里定理, 但现在时间平均代替了系综平均. 这是时间平均与系综平均值得到等价结果的一个直接的说明.

现在我们将证明平均值(7.134)与结果(7.144)也可以从正则相空间密度推导出来.为此, 我们将正则分布

$$\rho_c(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta H(\mathbf{x})\}$$
 (7.163)

代入式(7.134):

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{Zh^{3N}} \int d^{6N}x e^{-\beta H} x_i \frac{\partial H}{\partial x_k}$$
 (7.164)

现在整个项 $e^{-\beta H}(\partial H/\partial x_k) = -(1/\beta)(\partial/\partial x_k)e^{-\beta H}$ 可以用分部积分,

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{Zh^{3N}} \left\langle \int d^{6N-1} x x_i \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta H} \right]_{x_{\text{kmin}}}^{x_{\text{kmax}}} + \frac{\delta_{ik}}{\beta} \int d^{6N} x e^{-\beta H} \right\rangle$$

$$(7.165)$$

这里,第一项为零. 例如,若 x_k 为动量,则我们有 $x_{kmin} \rightarrow -\infty$ 以及 $x_{kmax} \rightarrow +\infty$,故动能变得很大以及 $e^{-\beta H} \rightarrow 0$. 若 x_k 为坐标,则 x_{kmin} 以及 x_{kmax} 处在容器的边界上. 这里动量反向,故势能 V 成为无限大而 $e^{-\beta H} \rightarrow 0$. 在花括号中的最后的积分(包括因子 h^{-3N})是配分函数. 总括这些结果,式(7.165)可以重写为

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{\delta_{ik}}{\beta} = \delta_{ik}kT \tag{7.166}$$

在正则情况下我们得到在微正则系综中同样的结果式(7.144).

例 7.13 维里定理和理想气体

利用维里定理,可以很容易地推导理想气体定理.这很有用,尤其是对实际气体的状态方程.根据式(7.149),我们有

$$-\left\langle \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_{i} \cdot \mathbf{F}_{i} \right\rangle = 3NkT \tag{7.167}$$

现在作用在理想气体的粒子上的力 F_i 是惟一的在容器壁上使动量反向的力,而且表现为气体的压强. 以 $\mathrm{d}F'$ 表示入射到 $\mathrm{d}S$ 上的粒子所给的平均力,即 $\mathrm{d}F'=p\mathrm{d}S(\mathrm{d}S$ 的方向向外). 则 $\mathrm{d}F=-\mathrm{d}F'=$

- pdS 是容器壁 dS 给气体粒子的作用力, 并且有

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_{i} \cdot \mathbf{F}_{i} \right\rangle = -p \oint \mathbf{r} \cdot d\mathbf{S}$$
 (7.168)

应用高斯定理, 积分很容易得出,

$$-p \oint \mathbf{r} \cdot d\mathbf{S} = -p \int d^3r \operatorname{div} \mathbf{r} = -3p \int d^3r = -3pV$$
 (7.169)

将(7.168)或(7.169)代入(7.167), 我们马上得出最后结果为

$$pV = NkT$$

(例 7.13 完)

进一步了解: 正则系综作为所有可能分布的平均值

在正则系综的讨论中,我们已经证明正则系综相当是相空间的最概然分布.尤其是能量,我们已经看到,在正则分布中最概然能量 E^* 与所有可能能量的平均值 $\langle E \rangle$ 是一致的.这个一致性也可以从相空间密度本身得到体现.正则分布不但是最概然分布,也是所有可能分布的平均值.要证明这点实际上并不容易.

我们再一次应用系综理论的语言并考虑 N个相同种类的系统(注意不要将 N与粒子数 N 混淆). 把相空间分割成大量的相等的相格 $\Delta \omega_i$. 在相空间的分布用 $\{n_i\}$ 表示, n_i 为微观态与 $\Delta \omega_i (\Delta \omega_i$ 很小)相应的系统数. 当然,对所有的分布 $\{n_i\}$,必须有

$$\mathcal{N} = \sum_{i} n_i \tag{7.170}$$

i 遍布全部相格. 分布 [ni] 的另一条件为必须满足

$$\mathcal{N}U = \sum_{i} n_{i} E_{i} \tag{7.171}$$

即所有分布于相格 i 的能量 E_i 的平均值必须等于平均能量 U. 对每一种符合式(7.170)与(7.171)的分布 $\{n_i\}$ 还有 $W\{n_i\}$ 种方法作组合分配,我们已经知道为

$$W \mid n_i \mid = \frac{\mathcal{N}!}{\prod n_i!} \tag{7.172}$$

平均分布 $\langle \{n_i\} \rangle$,由一系列 $\langle n_i \rangle$ 平均值给出,

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_{|n_i|} n_i W | n_i|}{\sum_{|n_i|} W | n_i|}$$
 (7.173)

这里的相加是遍布所有可能的分布 $\{n_i\}$,在相加号上的两撇表示只有符合条件式(7.170)与(7.171)的才相加. 当然, $W\{n_i\}$ 正比于找到特殊分布 $\{n_i\}$ 的概率. (7.173)式的分母保证了归

一化. (7.173)式可以用一点小诀窍重新写出.

首先,我们引进一新的量 \widetilde{W} 来代替W,

$$\widetilde{W}\{n_i\} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!}$$
 (7.174)

这里 ω_i 是一个任意量. 当然, 若 $\omega_i = 1$, 则 \widetilde{W} 回到 W. 现在, \widetilde{W} 可以让我们把式(7.173)写成 更方便的形式. 若我们引进如下函数

$$\Gamma(\mathcal{N}, U) = \sum_{|n_i|} \widetilde{W} \{n_i\}$$
 (7.175)

则有

$$\langle n_i \rangle = \omega_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \ln \Gamma \Big|_{\text{all}\omega_i = 1}$$
 (7.176)

在完成式(7.176)的求导过程中, Γ 到分母中,因子 n_i 到分子里,若 $\omega_i = 1$,则所有 ω_i 被消去了. $\Gamma(\mathcal{N},U)$ 是 \mathcal{N} 及 U 的函数,相应有边界条件(7.170)和(7.171).因此,足够去计算

$$\Gamma(\mathcal{N}, U) = \mathcal{N}! \sum_{|n_i|} \prod_i \left(\frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!} \right)$$
 (7.177)

现在,若我们没有能量条件(7.171),根据多项式定理, $\Gamma(\mathcal{N},U)$ 简单地为($\omega_1 + \omega_2 + \cdots$) $^{\mathcal{N}}$.

我们现在用一个在拉普拉斯变换中已经知道的方法进行计算。我们计算 $\Gamma(\mathcal{N}, U)$ 关于 U的拉普拉斯变换,

$$G(\mathcal{N}, \beta) = \int_0^\infty dU \exp\{-\beta \mathcal{N}U\} \Gamma(\mathcal{N}, U)$$
 (7.178)

这里 β 是一个任意复数,它的量纲必须为(能量) $^{-1}$.量 $G(N, \beta)$ 可以对任意 β 计算出来.将式 (7.171)代入(7.178),得

$$G(\mathcal{N}, \beta) = \int_0^\infty dU \sum_{|n_1|}^{\infty} \frac{\mathcal{N}!}{n_1! n_2! \dots \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots \exp\{-\beta \mathcal{N}U\}}$$
 (7.179)

由于约束条件(1.171), 在指数函数中的 MU 可以用 $\sum n_i E_i$ 代入:

$$G(\mathcal{N}, \beta) = \int_0^\infty dU \sum_{|n_1|}^{\infty} \frac{\mathcal{N}!}{n_1! n_2! \dots} (\omega_1 e^{-\beta E_1})^{n_1} (\omega_2 e^{-\beta E_2})^{n_2} \dots$$
 (7.180)

式(7.180)的求和号中的两撇表示求和只遍布具有固定平均能量 $\mathcal{M}U$ 的分布 $\{n_i\}$.然而,由于整个表达式必须对所有能量 U 积分,我们可以等价地把积分 $\int dU$ 去掉,并且代之以没有能量约束的求和,

$$G(\mathcal{N}, \beta) = \sum_{|n_1|}^{N} \frac{\mathcal{N}!}{n_1! n_2! \cdots} (\omega_1 e^{-\beta E_1})^{n_1} (\omega_2 e^{-\beta E_2})^{n_2} \cdots$$
 (7.181)

这里, 求和号上的一撇说明只有(7.170)一个归一化条件约束. 然后将多项式定理应用于式(7.181)得结果

$$G(\mathcal{N}, \beta) = \left[\sum_{i} \omega_{i} e^{-\beta E_{i}}\right]^{\mathcal{N}}$$
 (7.182)

初看起来这里拉普拉斯变换似乎没有目的, 但实际上却能用其逆变换从 $G(\mathcal{N}, \beta)$ 求得 Γ

$$\Gamma(\mathcal{N}, U) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta \mathcal{N}U} G(\mathcal{N}, \beta)$$

这就是我们一开始就要做的. 因此我们必须把式(7.183)的积分讨论得更详细一点:

$$I_{\mathcal{N}}(\beta) = e^{\beta \mathcal{N}U}G(\mathcal{N}, \beta) = \left[\sum_{i} \omega_{i} \exp\{\beta(U - E_{i})\}\right]^{\mathcal{N}}$$
 (7.184)

为此,我们作如下简写

$$f(\beta) = \sum_{i} \omega_{i} \exp \left\{ \beta (U - E_{i}) \right\} \Rightarrow I_{\mathcal{N}}(\beta) = [f(\beta)]^{\mathcal{N}}$$
 (7.185)

首先,我们在实 β 轴上研究 $I_{\mathcal{N}}(\beta)$. 因子 $(e^{\beta U})N$ 在很大时随 β 增加得非常快($\beta U > 0$). 相反,由于因子 $e^{-\beta U}$, $G(N,\beta)$ 随着 β 以相同的快慢减小. 由于两项都是严格单调函数, $I_{\mathcal{N}}(\beta)$ 必须在某一实值 β_0 处有一个很陡的极值, β_0 由下式确定

$$\frac{\partial}{\partial \beta} I_{\mathcal{N}}(\beta) \Big|_{\beta_0} = \mathcal{N} [f(\beta_0)]^{\mathcal{N}-1} \sum_i \omega_i (U - E_i) \exp \{\beta_0 (U - E_i)\} = 0$$
 (7.186)

由于在方括号中的值是正的,因此从U来确定的关于 β_0 的条件为

$$U = \frac{\sum_{i} \omega_{i} E_{i} e^{-\beta_{0} E_{i}}}{\sum_{i} \omega_{i} e^{-\beta_{0} E_{i}}}$$
 (7.187)

记得 ω_i 仅仅是一个形式参量(到后来都让它们等于 1). 极小值的形状可以用二阶导数估计:

$$\frac{\partial^{2}}{\partial \beta^{2}} I_{\mathcal{N}}(\beta) = \mathcal{N}(\mathcal{N} - 1) [f(\beta)]^{\mathcal{N} - 2} \Big(\sum_{i} \omega_{i} (U - E_{i}) \exp\{\beta (U - E_{i})\} \Big)^{2} + \mathcal{N}[f(\beta)]^{\mathcal{N} - 1} \Big(\sum_{i} \omega_{i} (U - E_{i})^{2} \exp\{\beta (U - E_{i})\} \Big)$$
(7.188)

或由于式(7.188)的第一项在 β_0 处为零(由于式(7.187))以及由于第二项 $e^{\beta U}$ 从 $f(\beta_0)$ 抽出后被消去,上式成为

$$\frac{\partial^{2}}{\partial \beta^{2}} I_{\mathcal{N}}(\beta) \Big|_{\beta_{0}} = \mathcal{N} [f(\beta_{0})]^{\mathcal{N}} \frac{\sum_{i} \omega_{i} (U - E_{i})^{2} e^{-\beta_{0} E_{i}}}{\sum_{i} \omega_{i} e^{-\beta_{0} E_{i}}}$$
(7.189)

现在 $f(\beta_0)$ 比零大(可以容易地看到),式(7.188)的最后一个因子也同样,它可以被理解为 $\langle (U-E_i)^2 \rangle$.(这是我们处理的确实是极小的理由.)因而整个表达式在 $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ 时非常大,极小随着变得很尖锐.

现在我们研究 β_0 在虚 β 轴方向上时 $I_{\mathcal{N}}(\beta)$ 的行为. 简短的考虑显示出 $I_{\mathcal{N}}(\beta)$ 具有一个尖锐的极大, 故 β_0 处 $I_{\mathcal{N}}(\beta)$ 形成了一个鞍点.

我们知道复函数 $I_{\mathcal{N}}(\beta)$ 在点 $\beta_0 = \text{Re}(\beta_0) + \text{i-}0$ 是复数可微的,因此满足柯西-黎曼微分方程

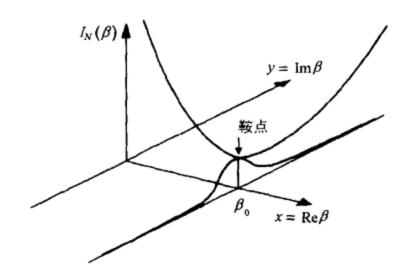


图 7.12 函数 I_λ(β)

$$\frac{\partial}{\partial x}U = \frac{\partial}{\partial y}V$$
 , $\frac{\partial}{\partial y}U = \frac{\partial}{\partial x}V$ (7.190)

这里 $\beta = x + iy$, $U = \text{Re } \Im(I_{\mathcal{N}})$, $V = \text{Im}(I_{\mathcal{N}})$. 求偏导得

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \text{Re}I(\beta) = -\frac{\partial^2}{\partial y^2} \text{Re}I(\beta)$$
 (7. 191)

因此, 若在实轴上 β_0 处 $I_{\mathcal{A}}(\beta)$ 有一极小, 则在虚轴上在 β_0 处有一极大. 极大的尖锐程度与极小相同.

把所有这些放在一起, (7.183)的积分就可以很方便地计算, 只要积分路线(沿着任意的与 $Im\beta$ 轴平行路线)通过 β_0 . 对积分的贡献实际上主要来自尖锐的极大.

因而可以方便地在积分路径上的被积函数用一个高斯函数近似代替、于是有

$$I_{\mathcal{N}}(\beta) = [f(\beta)]^{\mathcal{N}} = [\exp\{g(\beta)\}]^{\mathcal{N}}$$
 (7.192)

其中 $g(\beta)$ 为一新函数

$$g(\beta) = \ln f(\beta) \tag{7.193}$$

这样代替的理由是 f 随 $Im(\beta)$ 变化得很厉害,但 g 是 f 的对数,随 $Im(\beta)$ 的变化比较平稳.因此我们可以围绕 β_0 关于小量 $y=Im(\beta)$, $\beta=\beta_0+iy$,将 g 级数展开,

$$g(\beta) = g(\beta_0) + g'(\beta_0)iy - \frac{1}{2}g''(\beta_0)y^2 + \cdots$$
 (7.194)

由于 $f'(\beta_0) = 0$, 现在我们有

$$g'(\beta_0) = \frac{f'(\beta_0)}{f(\beta_0)} = 0 (7.195)$$

将式(7.194)代入(7.192), 从而得

$$I_{\mathcal{N}}(\beta) = \left[f(\beta_0) \right]^{\mathcal{N}} \exp \left\{ -\frac{\mathcal{N}}{2} g''(\beta_0) y^2 \right\}$$
 (7.196)

这里 β_0 是鞍点的固定值. 因 $d\beta = idy$, 式(7.183)可以重写为

$$\Gamma(\mathcal{N}, U) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y [f(\beta_0)]^{\mathcal{A}} \exp\left\{-\frac{\mathcal{N}}{2}g''(\beta_0)y^2\right\}$$
 (7.197)

高斯积分的值可以容易地写为,

$$\Gamma(\mathcal{N}, U) = [f(\beta_0)]^{\mathcal{N}} [2\pi \mathcal{N}g''(\beta_0)]^{-1/2}$$
 (7.198)

这里我们必须代入

$$f(\beta_0) = \sum_{i} \omega_i \exp\{\beta_0 (U - E_i)\}$$
 (7.199)

以及

$$g''(\beta_0) = \frac{f''(\beta_0)}{f(\beta_0)} - \left(\frac{f'(\beta_0)}{f(\beta_0)}\right)^2$$

$$= \frac{f''(\beta_0)}{f(\beta_0)} = \frac{\sum_{i} \omega_i (U - E_i)^2 \exp|\beta_0 (U - E_i)|}{\sum_{i} \omega_i \exp|\beta_0 (U - E_i)|}$$
(7.200)

由式(7.198), 我们得 $\ln \Gamma$,

$$\ln\Gamma(\mathcal{N}, U) = \mathcal{N}\ln f(\beta_0) - \frac{1}{2}\ln\left(2\pi\mathcal{N}\frac{f''(\beta_0)}{f(\beta_0)}\right) \approx \mathcal{N}\ln f(\beta_0)$$
 (7.201)

在 $\mathcal{N} \to \infty$ 的极限情况下,第二项可以忽略,因为它以 \mathcal{N} 的对数增加。现在我们可以根据式 (7.176)来计算平均分布 $\langle n_i \rangle$:

$$\langle n_i \rangle = \omega_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \ln \Gamma \Big|_{\text{all } \omega_i = 1} = \mathcal{N} \frac{\omega_i \exp |\beta_0 (U - E_i)|}{\sum_j \omega_j \exp |\beta_0 (U - E_j)|} \Big|_{\text{all } \omega = 1}$$
(7.202)

$$p_i = \frac{\langle n_i \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta_0 E_i}}{\sum_i e^{-\beta_0 E_i}}$$
 (7.203)

点 β_0 从式(7.187)由 $\omega_i = 1$ 来确定. 严格讲, 式(7.202)中进行求导 $\partial/\partial\omega_i$ 时, 我们必须考虑 β_0 与 ω_i 有关, 因而根据链式法则出现了一项 $\omega_i(\partial\beta_0/\partial\omega_i)(\partial/\partial\beta_0)\ln\Gamma$; 由于 $f'(\beta_0) = 0$, 根据式(7.201), 这一项为零.

从式(7.203)与(7.187)(ω_i = 1),从个相同系统在微观态 i 上的平均分布与最概然分布 (7.20)完全一致. 的确,结果(7.203)与(7.201)是更有用的. 也就是说,现在我们甚至能够指出每一微观态 i 的涨落,即对平均分布(7.203)的偏离. 在这以前,我们只能作从平均能量〈E〉 = U 的偏离,而且我们已经注意到随着 \mathcal{N} 的增加相对偏离变小. 这对每个单独微观态都正确:标准偏差

$$\langle (\Delta n_i)^2 \rangle = \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = \left(\omega_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \right) \left(\omega_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \right) \ln \Gamma \Big|_{\omega_i = 1}$$
 (7.204)

衡量微观态 i 的涨落. 式(7.204)的正确性可以从如下方法看到:

$$\left(\omega_{i} \frac{\partial}{\partial \omega_{i}}\right) \left(\omega_{i} \frac{\partial}{\partial \omega_{i}} \ln \Gamma\right) = \omega_{i} \frac{\partial}{\partial \omega_{i}} \ln \Gamma + \omega_{i}^{2} \frac{\partial}{\partial \omega_{i}} \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial \omega_{i}}$$

$$= \langle n_{i} \rangle + \omega_{i}^{2} \left\{ -\frac{1}{\Gamma^{2}} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \omega_{i}} \right)^{2} + \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial^{2} \Gamma}{\partial \omega_{i}^{2}} \right\}$$

$$= \langle n_{i} \rangle - \left(\frac{\omega_{i}}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial \omega_{i}} \right)^{2} + \frac{\omega_{i}^{2}}{\Gamma} \frac{\partial^{2} \Gamma}{\partial \omega_{i}^{2}}$$

$$= \langle n_{i} \rangle - \langle n_{i} \rangle^{2} + \frac{1}{\Gamma} \sum_{|n_{i}|} n_{i} (n_{i} - 1) \mathcal{N}! \prod_{i} \frac{\omega_{i}^{n_{i}}}{n_{i}!}$$

$$= \langle n_{i} \rangle - \langle n_{i} \rangle^{2} + \langle n_{i}^{2} \rangle - \langle n_{i} \rangle$$

$$= \langle n_{i}^{2} \rangle - \langle n_{i} \rangle^{2}$$

$$(7.205)$$

用式(7.202), 式(7.204)成为

$$\langle (\Delta n_i)^2 \rangle = \mathcal{N}\omega_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left[\frac{\omega_i \exp\{\beta_0 (U - E_i)\}}{\sum_j \omega_j \exp\{\beta_0 (U - E_j)\}} \right] \Big|_{\text{all}\omega_i = 1}$$
 (7.206)

这里, 如在式(7.202)中那样, β_0 严格讲是 ω_i 的函数, 因而

$$\frac{\langle (\Delta n_i)^2 \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{\omega_i \exp\{\beta_0 (U - E_i)\}}{\sum_j \omega_j \exp\{\beta_0 (U - E_j)\}} - \left(\frac{\omega_i \exp\{\beta_0 (U - E_i)\}}{\sum_j \omega_j \exp\{\beta_0 (U - E_j)\}}\right)^2 + \frac{\partial \beta_0}{\partial \omega_i} \left\{\frac{\omega_i^2 (U - E_i) \exp\{\beta_0 (U - E_i)\}}{\sum_j \omega_j \exp\{\beta_0 (U - E_j)\}} - \frac{\sum_j \omega_j (U - E_j) \exp\{\beta_0 (U - E_j)\}}{\left(\sum_i \omega_j \exp\{\beta_0 (U - E_j)\}\right)^2} \omega_i^2 \exp\{\beta_0 (U - E_j)\}\right\}$$

$$(7.207)$$

当然由于式(7.187),最后一项为零. 将所有的因子 $\exp{\beta_0 U}$ 消去,并代入式(7.202),我们得到(对所有 i, $\omega_i = 1$)

$$\frac{\langle (\Delta n_i)^2 \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{\langle n_i \rangle}{\mathcal{N}} - \left(\frac{\langle (n_i) \rangle}{\mathcal{N}} \right)^2 + \frac{\partial \beta_0}{\partial \omega_i} (U - E_i) \frac{\langle n_i \rangle}{\mathcal{N}}$$
(7.208)

将式(7.187)对 ω_i 求导很容易得 $\partial \beta_0/\partial \omega_i$. 能量 U 是固定的, 因此我们有

$$\frac{\partial U}{\partial \omega_{i}} = 0 = \frac{E_{i} \exp\{-\beta_{0} E_{i}\}}{\sum_{j} \omega_{j} \exp\{-\beta_{0} E_{j}\}} - \frac{\sum_{j} \omega_{j} E_{j} \exp\{-\beta_{0} E_{j}\}}{(\sum_{j} \omega_{j} \exp\{-\beta_{0} E_{j}\})^{2}} \exp\{-\beta_{0} E_{i}\}$$

$$+ \frac{\partial \beta_{0}}{\partial \omega_{i}} \left\{ -\frac{\sum_{j} \omega_{j} E_{j}^{2} \exp\{-\beta_{0} E_{j}\}}{\sum_{j} \omega_{j} \exp\{-\beta_{0} E_{j}\}} + \frac{(\sum_{j} \omega_{j} E_{j} \exp\{-\beta_{0} E_{j}\})^{2}}{(\sum_{j} \omega_{j} \exp\{-\beta_{0} E_{j}\})^{2}} \right\}$$
(7.209)

或,对 $\omega_i = 1$,若再一次代入式(7.202)(见式(7.187)),

$$\frac{\partial \beta_0}{\partial \omega_i} = \frac{E_i - U}{\langle E_i^2 \rangle - U^2} \frac{\langle n_i \rangle}{\mathcal{N}}$$
 (7.210)

若将上式代入式(7.208), 最后我们得

$$\frac{\langle (\Delta n_i)^2 \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{\langle n_i \rangle}{\mathcal{N}} \left[1 - \frac{\langle n_i \rangle}{\mathcal{N}} - \frac{(E_i - U)^2}{\langle (E_i - U)^2 \rangle} \frac{\langle n_i \rangle}{\mathcal{N}} \right]$$
(7.211)

由于 $\langle (E_i - U)^2 \rangle = \langle E_i^2 - 2E_iU + U^2 \rangle = \langle E_i^2 \rangle - 2\langle E_i \rangle U + U^2 = \langle E_i^2 \rangle - U^2$, 应用此关系,相对涨落计算为

$$\frac{\langle (\Delta n_i)^2 \rangle}{\langle n_i \rangle^2} = \frac{1}{\langle n_i \rangle} - \frac{1}{\mathcal{N}} \left[1 + \frac{(E_i - U)^2}{\langle (E_i - U)^2 \rangle} \right]$$
 (7.212)

对 $\mathcal{N} \to \infty$, 所有 $\langle n_i \rangle \to \infty$, 微观态 i 的相对涨落消失. 换句话说, 不但是正则系综的平均能量与最概然能量一致, T 与微正则系综所得出的能量相符, 而且对所有可能分布的平均与最概然相空间密度也是一致的. 分布的偏离(涨落)因系统的大量($\mathcal{N} \to \infty$)而消失.



玻尔兹曼统计的应用

玻尔兹曼统计中的量子系统

在这一章中我们将证明,到现在为止我们已经学习过的一切都可以用于量子系统.然而,这不是真正的量子统计,只是考虑了量子力学的粒子的不可分辨性.真正的量子统计将在本书的第三部分介绍.不管怎样,有些重要的叙述,在量子统计中仍保持正确,并可以借助于正则分布推导而得.这将通过 N 个量子力学谐振子的例子来证明.量子力学谐振子的能量本征值在本丛书的《量子力学:对称性》中我们已经熟知:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 1, 2, \dots$$
(8.1)

它们由量子数 n 所确定, n 可以为 0,1,2...等任意正整数. 现在我们必须把经典的相空间密度 (对一个谐振子)

$$\rho(q,p) = \frac{\exp\left[-\beta H(q,p)\right]}{Z(T,V,1)}$$

$$Z(T,V,1) = \frac{1}{h} \int dq \int dp \exp\left[-\beta H(q,p)\right]$$
(8.2)

转化成量子力学情况. 正像我们在理想气体中已经知道的那样, 微观态(q,p)的作用在量子力学中以量子数代替. 因而我们令

$$\rho_n = \frac{\exp\{-\beta \varepsilon_n\}}{Z(T, V, 1)}$$

$$Z(T, V, 1) = \sum_n \exp\{-\beta \varepsilon_n\}$$
(8.3)

现在谐振子的微观态完全是分立的并用量子数记数相加. 量 ρ_n 是一个振子在量子数为 n 的量子态上的概率. 若一个振子具有几个量子数,则当然其下标数必须扩充. 代替经典的能量

H(q,p), 现在用属于微观态 n 的能量本征值 ϵ_n . 式(8.3)对多体系统也有效. 对粒子间没有相互作用的系统(此处粒子被视为可分辨的)我们有

$$Z(T, V, N) = [Z(T, V, 1)]^{N}$$
(8.4)

因为很多粒子的状态是 N 个单粒子占有状态的结果, 同时其总能量是所有单粒子能量的和,

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_N}$$
(8.5)

这里, 粒子 1 在状态 n_1 上, 粒子 2 在状态 n_2 上, 以此类推. 然而, 正如我们已经说过多次, 这不是量子统计, 因为我们仍把粒子考虑成可记数的.

对可分辨粒子, 我们有

$$Z(T, V, N) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp\left\{-\beta \sum_{i} \varepsilon_{n_i}\right\}$$

$$= \sum_{n_1} \exp\left\{-\beta \varepsilon_{n_1}\right\} \cdots \sum_{n_N} \exp\left\{-\beta \varepsilon_{n_N}\right\}$$

$$= [Z(T, V, 1)]^N$$
(8.6)

对不可分辨粒子要加上吉布斯校正因子 1/N!. 关于这规定仍是一个实际的概念性的问题,在量子统计计算微观状态方式引进以前,这个规定仍保留着.

如通常一样, 从量子系统的配分函数获得热力学量借助于自由能 F,

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$
(8.7)

现在我们将把这用于 N 个量子谐振子组成的系统.

例 8.1 N 个量子谐振子

这一系统的单粒子配分函数为

$$Z(T, V, 1) = \sum_{n} \exp\{-\beta \epsilon_{n}\} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)\}$$
$$= \exp\{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\} \sum_{n=0}^{\infty} (\exp\{-\beta \hbar \omega\})^{n}$$

这几何级数很容易被计算出来

$$Z(T, V, 1) = \frac{\exp\left\{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right\}}{1 - \exp\left\{-\beta \hbar \omega\right\}} = \frac{1}{\exp\left\{\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right\} - \exp\left\{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right\}}$$
$$= \left[2\sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)\right]^{-1}$$
(8.8)

N 个粒子的配分函数为

$$Z(T, V, N) = \left[Z(T, V, 1)\right]^{N} = \left[2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]^{-N}$$
 (8.9)

这里我们没有加入吉布斯因子,因为我们考虑振子是可分辨的,与经典的类似.其自由能为

$$F(T, V, N) = NkT \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right\} = \frac{N}{2} \hbar \omega + NkT \ln \left\{ 1 - \exp(-\beta \hbar \omega) \right\}$$

项 $N\hbar\omega/2$ 为 N 个谐振子的零点能, 其它的热力学量立即可以从此而得,

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T, V} = \frac{F}{N}$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T, N} = 0$$

与经典的振子一样, 量子振子系统也没有压强, 因为它们没有移动, 其熵为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N} = Nk \left[\frac{\beta \hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) - \ln\left\{2\sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)\right\} \right]$$
$$= Nk \left[\frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} - \ln\left\{1 - \exp\left\{-\beta \hbar \omega\right\}\right\} \right]$$
(8.10)

内能为 U=F+TS, 为

$$U = N\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left[\beta\hbar\omega\right] - 1} \right] \tag{8.11}$$

同样,第一项相当于零点能.方程(8.11)很重要.也就是说,它可以把U被看作等于N乘以每个振子的平均能量,

$$U = N\langle \varepsilon_n \rangle$$
 其中 $\langle \varepsilon_n \rangle = \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \left| \beta \hbar \omega \right| - 1} \right]$

与式(8.1)比较,量

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp{\left[\beta \hbar \omega\right]} - 1} \stackrel{\text{de}}{=} \langle \varepsilon_n \rangle = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle\right) \tag{8.12}$$

很清楚是平均量子数 $\langle n \rangle$,即在温度 T时一个振子激发的平均能级.这结果在量子统计中仍保持正确.另外可以看到,能均分原理对量子振子已经不正确了.N个经典振子的能量为(如已经计算的)

$$U_{\rm cl} = NkT$$

当然,式(8.12)可以直接计算,由于有

$$\begin{split} \langle \varepsilon_n \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n} = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\beta \varepsilon_n} \\ &= \frac{\hbar \omega}{Z} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \varepsilon_n} + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} \right\} \end{split}$$

第二个求和得 Z/2, 而第一个求和等于

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

因此, 平均能量为

$$\langle \varepsilon_n \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{Z} e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2}$$

将 Z 代入式(8.8)的第一项我们就得到式(8.12). 为了揭示经典结果(8.13)与量子结果(8.11)的联系,我们将(8.11)中的指数函数展开,对高温的极限情况, $T \rightarrow \infty$, $\beta \hbar \omega \rightarrow 0$,得

$$U = \frac{N}{2}\hbar\omega + N\hbar\omega \left[\frac{1}{(1+\beta\hbar\omega + \frac{1}{2}(\beta\hbar\omega)^2 + \cdots) - 1} \right]$$
$$\approx \frac{N}{2}\hbar\omega + N\hbar\omega \left[\frac{1}{\beta\hbar\omega(1+\frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \cdots)} \right]$$

$$\approx \frac{N}{2}\hbar\omega + \frac{N}{\beta}\left(1 - \frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \cdots\right)$$

$$\approx NkT + \cdots \tag{8.13}$$

在高温的情况下恰好得到经典的极限. 这是很容易理解的, 因为特征参量 $\beta \hbar \omega = \hbar \omega / kT$ 衡量了振子的能级与平均热运动能量 kT 之比. 若后者很大, 则能谱的分立性就显示不出来了, 并得到经典的极限情况. 另一方面, 对 $T \rightarrow 0$ 或 $\beta \hbar \omega \rightarrow \infty$, 得到与经典最大差别的情况. 为

$$\frac{U}{N\hbar\omega} = 0$$

$$0$$

$$0$$

$$1$$

$$\frac{kT}{\hbar\omega} = 2$$

图 8.1 每个振子的平均能量

$$U pprox rac{N}{2} \hbar \omega$$

在图 8.1 中显示了以 $\hbar\omega$ 为单位的每个振子的平均能量. 曲线 1 是正确的量子力学结果. 当 $T\rightarrow 0$ 时留下了零点能 $\hbar\omega/2$, 当 $T\rightarrow \infty$ 时趋向于 ∞ kT 的经典情况(曲线 2). 曲线 3 相当于最初的普朗克 (Planck)振子.

在1900年左右,普朗克首先对黑体辐射的有关振子引进了不连续的能量.与式(8.1)比较,没有零点能(参考《量子力学:导论》中的例2.2).这使得在高温时振子不能趋向于经典的结果.

这个矛盾一直没有解决, 直到 1924 年薛定谔(Schödinger)方程建立, 自动地出现了零点能.

量子振子的在低温时的热容量也显出与经典值很大的不同, 经 典值为(参考式(6.63))

$$C_V^{\text{cl}} = C_p^{\text{cl}} = Nk$$

现在为

$$C_{V} = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{N, V} = Nk (\beta \hbar \omega)^{2} \frac{\exp |\beta \hbar \omega|}{(\exp |\beta \hbar \omega| - 1)^{2}}$$
(8.14)

与式(8.13)一样地展开,可以得到当 $\beta\hbar\omega\to 0$, $C_V\to C_V^{\dagger}$ (经典)的结果,然而,在低温时, $\beta\hbar\omega\to\infty$, C_V 与 $x^2\mathrm{e}^{-x}(x\to\infty)$ 一样趋向于 0. 这也很清楚,若我们作如下的考虑:若热能 $kT\ll\hbar\omega$,则振子不可能(只有极小的概率)被激发到高的能级上去. 因此系统不可能吸收热源提供的能量 kT.

另一方面, 经典系统可以吸收任何小的能量 kT. 热容量在温度小时趋向于零是所有量子系统具有分立能级谱的特征. (见图 8.2)

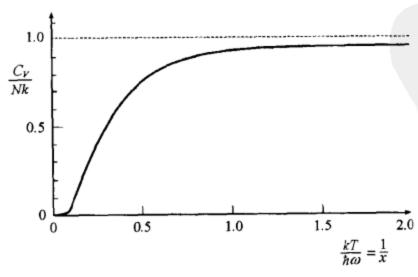


图 8.2 N 个量子力学谐振子的比热

从配分函数(8.9)计算 N 个振子的系统相应的状态密度是很有启发性的. 为此, 将

$$Z(T, V, N) = \left[\frac{\exp\left\{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right\}}{1 - \exp\left[-\beta\hbar\omega\right]}\right]^{N}$$

用二项式展开

$$\frac{1}{(1-x)^N} = \sum_{l=0}^{\infty} {\binom{-N}{l}} (-1)^l x^l = \sum_{l=0}^{\infty} {\binom{l+N-1}{l}} x^l$$

得出

$$Z(T, V, N) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{l+N-1}{l} \right) \exp \left(-\beta \hbar \omega \left(\frac{1}{2} N + l \right) \right)$$

与普遍的公式

$$Z(T, V, N) = \int dEg(E) \exp\{-\beta E\}$$

比较,对分立的能级上式成为

$$Z(T, V, N) = \sum_{i} g_{i} \exp\{-\beta E_{i}\}\$$

(在这里用简并的因子 g_i 代替状态密度), 我们得到

$$E_{l} = \hbar\omega\left(1+\frac{N}{2}\right), g_{l} = \binom{l+N-1}{l}$$
 (8.15)

能量 E_i 为 N 个振子的零点能加上 l 个能量为 $\hbar \omega$ 的量子. 在 N 个可分辨的振子中分配不可分辨的能量子的方法有 g_i 种. 考虑有 l 个相同的球, 分布在 N 个盒子里, 可以很容易地计算有多少种不同的方法来分配它们. 做这一计算时要记住, 并不是只有一个球能进一个盒子, 而是可以所有 l 个球都进入一个盒子而让其它盒子都空着.

现在将 l 个球放入用 N-1 条线段分开的 N 个盒子中(参看图 8.3, 在第一条线的左面为第 1 号盒子,以此类推,第 N-1 条线段的右面为第 N 号盒子;在图中, l=9(球数), N=5,四条线段). 若我们考虑所有球与线段一起的排列,我们就得到球在盒子中的分布.对 N-1 条线段与 l 个球一起作排列,共有(N+l-1)! 种. 然而,球之间的排列不引起新的分布,因为球是不可分辨的. 同样的理由,线段之间的排列也不会变化球在 N

图 8.3 推导(8.16)式的考虑

个盒子中的分布. 因此, 我们必须在总的排列中除以球的排列 l! 与线段的排列(N-1)!. 从而得

$$g(N,l) = \frac{(N+l-1)!}{l!(N-1)!} = \binom{l+N-1}{l}$$
 (8.16)

不可分辨的量子的分布代替可记数的粒子是量子统计的出发点. 当然,用了简并因子我们也可知道在给定能量(8.15)时的微观状态数 Ω . 简单地为 $\Omega=g_i$. 因此我们能够检验究竟是否 $S=\ln\Omega$ 也与表达式(8.10)一致. 应用 $l,N\gg1$ 以及斯特林公式于(8.16),得

$$S = k(l+N)\ln(l+N) - kl\ln l - Nk\ln N$$

要得到 S(E, V, N), 必须代入 $l = E/(\hbar \omega) - N/2$, 根据式(8.15)有:

$$S = k \left(\frac{E}{\hbar \omega} + \frac{N}{2} \right) \ln \left\{ \frac{E}{\hbar \omega} + \frac{N}{2} \right\} - k \left(\frac{E}{\hbar \omega} - \frac{N}{2} \right) \ln \left\{ \frac{E}{\hbar \omega} - \frac{N}{2} \right\} - Nk \ln N$$
 (8.17)

若想与式(8.10)比较, 我们还必须把能量表示为温度的函数,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{N, V} = \frac{k}{\hbar \omega} \ln \left\{ \frac{E + \frac{N}{2} \hbar \omega}{E - \frac{N}{2} \hbar \omega} \right\}$$

或

$$E = \frac{N}{2} \hbar \omega \frac{\exp{\left\{\beta \hbar \omega\right\}} + 1}{\exp{\left\{\beta \hbar \omega\right\}} - 1}$$
 (8.18)

这与式(8.11)一致. 将(8.18)代入(8.17), 我们的确重现了式(8.10). (例 8.1 完)

顺磁质

经典统计(玻尔兹曼统计,正则系综)特别感兴趣的一个问题是物质的顺磁性. 众所周知,很多物质的原子具有一个固有的磁矩 μ . 若这样的物质放在一外磁场 H 中,磁矩沿着沿磁场方向排列,其势能 – μ · H 变成极小(最小能量原理). 在这种情况下,所有原子的磁矩加在一起形成了物质的总磁矩 D_m . 另一方面,在一定的温度下,磁偶极子的统计运动抵抗排列. 意思是,这些磁偶极子具有一任意方向要比大家沿着同一排列具有更多的微观状态(熵极大原理). 在非常高的温度下,所有的磁偶极子统计分布磁矩互相抵消,总磁矩 D_m 消失. 在一有限的温度与有限的磁场下,平均总磁矩 (D_m) 在这些极限情况之间.

作为顺磁质的模型, 我们考虑一系统由 N 个可自由转动的磁偶极子所组成, 我们忽略它们的移动. (在固体中, 原子被放在一定的晶格位置上, 但在磁性液体与气体中, 也可以假定移动与磁性彼此无关.)

因此我们必须计算具有如下能量

$$E = -\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{H}$$
 (8.19)

的系统的配分函数. 若均匀的磁场指 z 方向,则每一个磁偶极子的方向可以用球坐标角度 θ_i , ϕ_i 来表示. 每一微观态相应于所有磁偶极子的一组 $\{\theta_i,\phi_i\}$. 与所有微观态有关的配分函数依赖于 T,H,N. 这里磁场的作用与通常的体积的地位相同:

$$Z(T, H, N) = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \cdots \int d\Omega_N \exp \left\{ \beta \mu H \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \right\}$$
 (8.20)

这里 $\mu \cdot H = \mu_{z_i} H_z = \mu H \cos \theta_i$. 积分 $\int d\Omega_i$ 遍布所有角度. 因为没有假定磁偶极子之间的相互作用, 因而配分函数可以分解成因子相乘:

$$Z(T, H, N) = [Z(T, H, 1)]^{N}$$

$$Z(T, H, 1) = \int d\Omega \exp \left| \beta \mu H \cos \theta \right| \qquad (8.21)$$

$$Z(T, H, 1) = 2\pi \int_{-1}^{1} dx \exp|\beta \mu Hx|$$

$$= \frac{2\pi}{\beta \mu} (\exp|\beta \mu H| - \exp|-\mu \beta H|)$$

$$= 4\pi \frac{\sinh(\beta \mu H)}{\beta \mu}$$
(8.22)

一个磁偶极子的方向在 $\theta \sim \theta + d\theta$ 和 $\phi \sim \phi + d\phi$ 之间的概率为

$$\rho(\theta, \phi) d\Omega = \frac{\exp{\{\beta \mu H \cos{\theta}\}}}{Z(T, H, 1)} \sin{\theta} d\theta d\phi \qquad (8.23)$$

与此类似,找到磁偶极子 1 在 d Ω_1 中,磁偶极子 2 在 d Ω_2 中等等的概率为(8.23)式形式的项相乘.利用(8.23)式,可以计算磁偶极子的平均磁矩〈 μ 〉.为此目的,我们在笛卡尔坐标系中重新写出 $\mu = \mu e_r$,我们发现有

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{1}{Z} \int \mu \begin{bmatrix} \sin\theta \cos\phi \\ \sin\theta \sin\phi \\ \cos\theta \end{bmatrix} \exp \{\beta\mu H \cos\theta \} \sin\theta d\theta d\phi \tag{8.24}$$

我们立即可以看到 $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$,因磁偶极子在与 z 轴垂直的方向是各向同性的. 对 $\langle \mu_z \rangle$ 我们可以得到

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu}{Z} \int \cos\theta \exp\{\beta \mu H \cos\theta\} \sin\theta \, d\theta \, d\phi$$
 (8.25)

当然,这个积分是很容易被积出的(这留给读者作为练习). 下面我们将寻求另一条路. 我们可以写出

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln Z(T, H, 1) = -\frac{\partial}{\partial H} F(T, H, 1)$$
 (8.26)

或总的在之方向的平均磁矩

$$\langle D_z \rangle = -\frac{\partial}{\partial H} F(T, H, N)$$
 (8.27)

这式子明显地显示了强度量 H 与相应的广延量 $\langle D_z \rangle = N \langle \mu_z \rangle$ 之间的联系,完全与理想气体中广延量 V 与强度量p 之间的联系类似. 我们可以让 F 对H 或 V 求导,分别得到 $\langle D_z \rangle$ 或 p(准确到一个负号). 因此,这里也是只要知道了自由能

$$F(T,H,N) = -kT \ln Z(T,H,N) = -NkT \ln \left\{ 4\pi \frac{\sinh(\beta \mu H)}{\beta \mu H} \right\}$$
(8.28)

就可以计算所有的热力学量. 明确地计算(8.25)与(8.27)不难得出

$$\langle D_z \rangle = N \langle \mu_z \rangle = N \mu \left[\coth(\beta \mu H) - \frac{1}{\beta \mu H} \right]$$
 (8.29)

总磁矩作为特征量 $x = \beta \mu H = \mu H/kT$ 的函数可以由图 8.4 展现出来. 对 x 很小时(磁场很小时), 可以有

$$L(x) \approx \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots$$
 (8.30)

这里函数

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \tag{8.31}$$

称为朗之万(Langevin)函数.

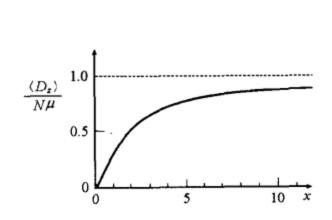


图 8.4 总磁矩随 $x = \beta \mu H = \mu H/kT$ 的变化

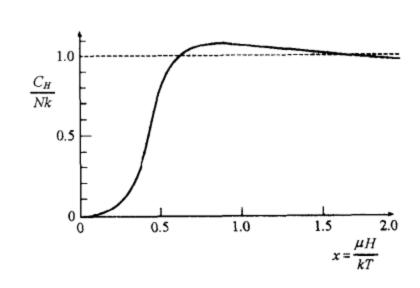


图 8.5 顺磁质的比热

在有限的温度下, 若磁场增加, 总磁矩随 H 线性增加. 几乎所有温度下对这个范围都感兴趣. 由于原子磁矩的数量级是玻尔磁子 μ_B , 例如, 在室温下即使很强的磁场也是 $x\ll 1$. 只有在很低的温度, $T\rightarrow 0$, 才能达到饱和的区域 $x\gg 1$, 这时几乎所有的磁偶极子都排列向磁场的方向了. 这时 $L(x)\approx 1$. 在 $x\ll 1$ 的区域, 总磁矩与磁场成正比.

$$\langle D_z \rangle \approx \frac{N\mu^2}{3kT}H - \cdots$$
 (8.32)

比例常数为磁化系数

$$\chi = \lim_{H \to 0} \frac{\partial \langle D_z \rangle}{\partial H} = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}$$
 (8.33)

关系式(8.33)是著名的居里(Curie)定律, C 称为居里常数, 系统的熵为(x = βμΗ);

$$S(T, H, N) = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{H, N} = Nk \ln \left(4\pi \frac{\sinh(x)}{x}\right) - \frac{N\mu H}{T}L(x)$$
 (8.34)

由式(8.28)、(8.29) 和(8.34), 平均能量为

$$U = F + TS = -\langle D_z \rangle H \tag{8.35}$$

这就是平均磁矩在磁场中的能量. 该式可以用来计算, 例如保持磁场为常数时的热容量.

$$C_{\rm H} = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{H,N} = \frac{\partial}{\partial x} (-N\mu L(x)) \frac{\partial x}{\partial T}$$

$$= -N\mu \left[1 - \frac{x^2}{\sinh^2 x}\right] \frac{1}{x^2} \frac{\partial x}{\partial T} = \frac{Nk}{H} \left[1 - \frac{x^2}{\sinh^2 x}\right]$$
(8.36)

这时比热显示出一个有趣的行为. 由于高温时($x\rightarrow 0$), $U\approx 0$. C_H 也趋近零(这可以通过将式 (8.36)中的 $\sinh^2 x$ 展开而得到证明). 这是能量具有上限的系统的典型性质. 对 $T\rightarrow \infty$ (完全混乱的方向)时, 能量 U 也不可能比零再大, 而且系统不再能够吸收能量, $C_H(T\rightarrow \infty)=0$.

因此, 在高温时, 磁偶极子对顺磁质的热容量不再有贡献.

到此为止,我们考虑的是经典的磁偶极子,它们允许具有所有各种可能的方向.然而,原子的磁矩是由于电子绕核运动而产生的,即它是一个量子力学的量.因此我们再一次用量子力学的偶极子来进行同样的研究.仍假定磁场 H 沿z 方向.在量子力学中, μ 是一个算符,被定义为

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = (g_l \hat{\boldsymbol{l}} + g_s \hat{\boldsymbol{s}}) \mu_B \tag{8.37}$$

这里 l 是角动量算符, s 为自旋算符, 它们现在都是无量纲的量. 因子 h 已经被吸收到玻尔磁子 $\mu_B = eh/(2mc)$ 中去了. (8.37)式是由这样的事实所建立的, 即一个电子在球上转动, 从经典看. 其磁矩与电子的角动量成正比.

类似,一个带电体自转,其磁矩正比于自旋(固有的角动量). 然而,一般讲,比例系数 g_l 与 g_s 可以不同. 例如对电子,有 g_l = 1, g_s \approx 2. 在本丛书的《量子力学:导论》中,这个问题,尤其是磁回旋因子(g 因子)的定义已经被广泛地讨论过了.

然后 μ 不再与总的角动量j=l+s 成正比,并且不再是一个守恒量.一个具有总角动量守恒的系统(例如原子), μ 绕j 着进动,平均讲只有 μ 对j 的投影保持常数,

$$\mu_p = \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{j}}{|\boldsymbol{j}|} \frac{\boldsymbol{j}}{|\boldsymbol{j}|} = (g_l \boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{j} + g_s \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{j}) \mu_B \frac{\boldsymbol{j}}{|\boldsymbol{j}|^2}$$
(8.38)

在这里,将j=l+s和 $l\cdot s=j^2-l^2-s^2$ 代入,整理后得

$$\mu_p = \frac{1}{2} ((g_l - g_s) l^2 + (g_s - g_l) s^2 + (g_l + g_s) j^2) \mu_B \frac{j}{|j|^2}$$
 (8.39)

现在,在一给定的原子的电子态中, l^2 , s^2 和 j^2 都是好量子数,并且在式(8.39)中我们把这些量用它们的本征值 l(l+1),s(s+1)和j(j+1)代入.(这里没有 h^2 ,一开始它就被吸收到 μ_B 中去了).我们得

$$\mu_{p} = g\mu_{B} j$$

$$g = \left(\frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}\right)$$
(8.40)

这里电子的 $g_l=1$ 和 $g_s=2$ 已经被代入. 投影因子是回旋比或朗道(Landau)因子. 式(8.40)对 所有电子的总磁矩仍正确, 只要用相应的总量 S,L,J 代替就行.

一个磁矩在磁场中可能的能量本征值为

$$E = -\mu_p \cdot H = -g\mu_B H j_z = -g\mu_B H m$$

$$m = -j, -j+1, \dots, +j$$
(8.41)

其中 m 为j 在磁场方向(z 方向)的分量. 对一个有 N 个磁偶极子组成的系统, 其配分函数为

$$Z(T, H, N) = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_N = -j}^{+j} \exp \left\{ \beta g \mu_B H \sum_{i=1}^{N} m_i \right\}$$
 (8.42)

因为现在对所有 N 个磁偶极子, 求和遍布所有可能的方向 m_i . 这里, 对无相互作用的系统, 配分函数仍为因子相乘:

$$Z(T, H, N) = [Z(T, H, 1)]^{N}$$
(8.43)

其中

$$Z(T,H,1) = \sum_{m=-j}^{+j} \exp\{xm\} = \sum_{m=-j}^{+j} q^m = q^{-j} \sum_{m=0}^{2j} q^m$$
 (8.44)

这里作为简化,我们引进特征参量 $x = \beta g \mu_B H$ 和 $q = e^x$. 在式(8.44)中的几何级数可以立即相加,得到如下结果

$$Z(T, H, 1) = \frac{q^{-j} - q^{j+1}}{1 - q} = \frac{\exp\{-jx\} - \exp\{(j+1)x\}}{1 - \exp\{x\}}$$

$$= \frac{\exp\{(j+\frac{1}{2})x\} - \exp\{-(j+\frac{1}{2})x\}}{\exp\{\frac{x}{2}\} - \exp\{-\frac{x}{2}\}}$$
(8.45)

应用双曲正弦函数,式(8.43)可以重写为

$$Z(T, H, N) = \left[\frac{\sinh|\beta g\mu_{\rm B}H(j+\frac{1}{2})|}{\sinh|\frac{1}{2}\beta g\mu_{\rm B}H|}\right]^{N}$$
(8.46)

自由能为

$$F(T, H, N) = -kT \ln Z(T, H, N) = -NkT \ln \left\{ \frac{\sinh |\beta g \mu_B H(j + \frac{1}{2})|}{\sinh |\frac{1}{2}\beta g \mu_B H|} \right\}$$
(8.47)

应用式(8.27), 很容易计算出总平均磁矩 $\langle D_z \rangle$ 为

$$\langle D_z \rangle = -\frac{\partial}{\partial H} F(T, H, N)$$

$$= Ng\mu_B \left\{ \left(j + \frac{1}{2} \right) \coth \left(\beta g \mu_B H \left(j + \frac{1}{2} \right) \right) - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B H \right) \right\}$$
(8.48)

这里, 类比朗之万函数, 作为简写, 引进了具有下标 j 的所谓的布里渊(Brillouin)函数,

$$B_{j}(y) = \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth\left\{\left(1 + \frac{1}{2j}\right)y\right\} - \frac{1}{2j} \coth\left\{\frac{y}{2j}\right\}$$
 (8.49)

应用该函数并考虑到 $y = \beta g \mu_E H_i$, 式(8.48)成为

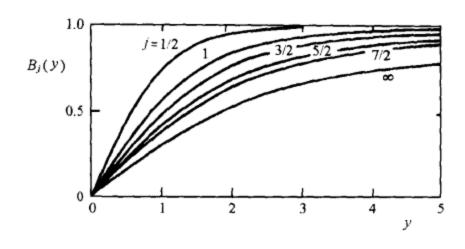


图 8.6 布里渊函数

$$\langle D_z \rangle = Ng\mu_{\rm R} j B_i(y) \tag{8.50}$$

对应不同 j 值的函数 $B_j(y)$ 曲线画在图 8.6 中. 对 $j \to \infty$,我们得到 $B_j(y) \to L(y)$ 的经典的结果,因为量子力学的偶极子在 $j \to \infty$ 时也几乎是连续地具有各种可能的方向.

很自然,最大的偏离发生在 j=1/2. 具有 j=1/2 的偶极子比 $j\to\infty$ 的更容易排列,因为前一种情况,热运动不容易把偶极子转离外场的方向. 也就是说,偶极子或是与外场平行或是与外场反平行. 高温时, $y=\beta g\mu_B H_j\to 0$, $B_j(y)$ 成线性:

$$B_{j}(y) \approx \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) y$$

$$- \frac{1}{45} \left\{ \left(\frac{2j+1}{2j} \right)^{4} - \left(\frac{1}{2j} \right)^{4} \right\} y^{3} + \cdots \quad (8.51)$$

磁化率成为

$$\langle D_z \rangle \approx N \frac{g^2 \mu_B^2 j (j+1)}{3kT} H$$

$$\Rightarrow \chi = N \frac{g^2 \mu_B^2 j (j+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \qquad (8.52)$$

经典的极限也能被证实:居里定律仍有效,然而,常数 C 与(8.33)中的不同. 若将经典的偶极矩 μ 代入式(8.33), $\mu = g\mu_B j$, 然后让 $j \rightarrow \infty$ 恰好重新获得式(8.52). 图 8.7 证明了理论与实验符合得很好.

由于它的特殊意义, 我们将更详细地去探讨 j = 1/2 的情况, 因为 g = 2, 偶极子只有两个可能的能量值:

$$E = -g\mu_B H m$$
, $m = -\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$,

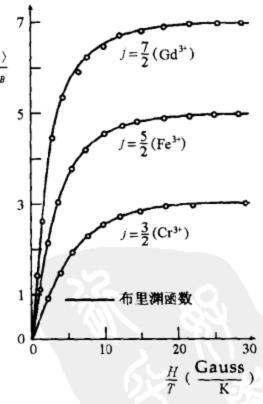


图 8.7 偶极矩: 计算的与实验的

$$E = \begin{cases} + \varepsilon, & m = -\frac{1}{2} \\ -\varepsilon, & m = +\frac{1}{2} \end{cases}$$
 (8.53)

其中 $\varepsilon = \mu_B H$. 单粒子配分函数简单地为

$$Z(T, H, 1) = \sum_{m=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \exp\{-\beta E\}$$

$$= \exp\{\beta \epsilon\} + \exp\{-\beta \epsilon\}$$

$$= 2\cosh(\beta \epsilon)$$
(8.54)

N 个粒子的配分函数仍为 $Z(T,H,N)=[Z(T,H,1)]^N$. 自由能则为

$$F(T, H, N) = -NkT \ln |2\cosh(\beta \epsilon)|$$
 (8.55)

这是式(8.45)—(8.47)对 j = 1/2 的特殊情况,若我们考虑了双曲函数的相加理论.由式(8.55) 得到热力学一系列函数

$$S(T, H, N) = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{H, N} = Nk[\ln|2\cosh(\beta \varepsilon)| - \beta \varepsilon \tanh(\beta \varepsilon)]$$
 (8.56)

$$U = F + TS = -N\epsilon \tanh(\beta \epsilon)$$
 (8.57)

$$\langle D_z \rangle = -\frac{\partial F}{\partial H} \Big|_{T,N} = N\mu_{\rm B} \tanh(\beta \, \epsilon)$$
 (8.58)

$$C_H = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{H} = NK(\beta \,\epsilon)^2 \cosh^{-2}(\beta \,\epsilon)$$
 (8.59)

这些量作为 $1/\beta \epsilon = kT/\epsilon$ 的函数画在图 8.8 与 8.9 中. 熵在 T=0 时为零,因为这里对整个系统只有一个可能的状态(全部排列起来了, $\Omega=1$). 也可以直接用式(8.56)证明这一点. $T\to\infty$ 时,对每一个偶极子都有两个状态(\uparrow , \downarrow);因此,我们有 $\Omega=2^N$,熵 S/Nk 趋于 $\ln 2$. 这也可

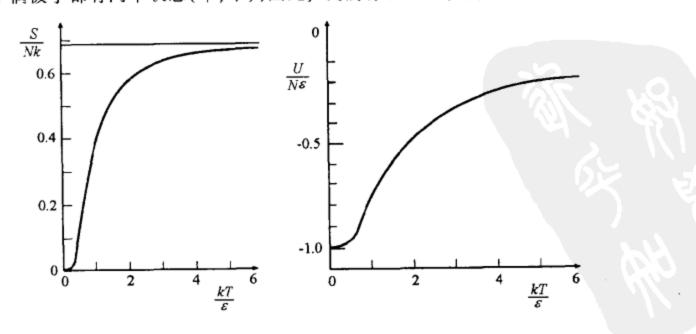


图 8.8 具有 $|s| = \frac{1}{2}$ 的偶极子系统的熵与内能

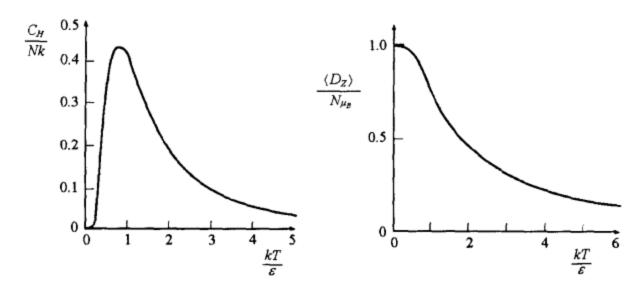


图 8.9 具有 $|s|=\frac{1}{2}$ 的偶极子系统的比热与总磁矩

以直接用式(8.56)证实. 可以看到, 熵在量子力学里是一个非常活跃的量.

内能在 T=0 时具有值 $U=-N\varepsilon$,因为所有的偶极子都排列起来了.从式(8.59)可以得到 $T=0(x\to\infty)$,热容量以 x^2e^{-2x} 的形式趋于零.这表明系统在 T=0 时不再吸收任何能量.或者说,只要 $\beta\varepsilon\gg1$,没有一个偶极子可以从全部偶极子的排列中脱离.

T→∞时, U 趋向零(所有偶极子统计指向). 这时系统也不能吸收任何能量(参考式 (8.59)).

这些行为显示了与顺磁质的经典处理的基本差别. 在经典情况下,我们有 $T \to \infty$ 时, $C_H \to 0$,因为在高温时,U = 常数 = 0. 这在量子力学情况下保持有效. 然而,在低温时,经典系统具有一个不变的热容量 $C_H = Nk$;即经典的偶极子仍可以吸收小的热能 kT. 而量子力学的偶极子在热能 $kT \ll \epsilon$ 时被激发的概率非常小;即当 $T \to 0$ 时, $C_H \to 0$,正如上面已经推导的那样.

这是又一个例子或事实,即具有分裂谱的量子系统遵从当 $T \rightarrow 0$ 时, $C \rightarrow 0$ 的规律. 比热因此显示了一个极大值,近似地处于 $\epsilon \approx kT$. 比热具有如下的普遍的形式

$$C = Nk \left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2 \exp\left\{\frac{\Delta}{kT}\right\} \left(1 + \exp\left\{\frac{\Delta}{kT}\right\}\right)^{-2}$$
 (8.60)

是有一个能隙 $\Delta = 2\varepsilon$ 的两能级系统的特征. 这是著名的肖特基(Schottky)比热,它的重要意义在于很多系统可以作为两能级系统来处理.

两能级系统中的负温度

从这个具有 j=1/2 (两能级系统)的顺磁质系统的例子, 我们去推广讨论温度的概念. 这个

系统的 N 个粒子中的每一个都有两个能级, $\pm \epsilon$. 令在 $+ \epsilon$ 能级上的粒子数为 N_+ ,在 $- \epsilon$ 能级上的为 N_- . 当然有

$$N = N_{+} + N_{-} \tag{8.61}$$

系统的总能量为

$$E = (N_+ - N_-)\varepsilon \tag{8.62}$$

从式(8.61)与(8.62)可以解出 N+与 N-为

$$N_{+} = \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\epsilon} \right)$$

$$N_{-} = \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\epsilon} \right)$$
(8.63)

系统在给定的能量 E 与粒子数N 下的可能状态数 Ω 为

$$\Omega(E,N) = \frac{N!}{N_{+}! N_{-}!} = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\epsilon}\right)\right]! \left[\frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)\right]!}$$
(8.64)

这就是,对这些粒子共有 N! 种不同的标记方法,而在能级 + ϵ 上粒子的不同标记方法(N_+ ! 种)不引起新的状态(同样在 - ϵ 能级上的不同标记(N_- !)也不引起新的状态). 从式(8.64)立即可以计算系统的熵,

$$S(E,N) = kN \ln N - k \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\epsilon} \right) \ln \left\{ \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\epsilon} \right) \right\}$$

$$- k \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\epsilon} \right) \ln \left\{ \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\epsilon} \right) \right\}$$
(8.65)

由于 N_+ , $N_-\gg 1$, 这里仍用了斯特林公式. 从式(8.65)可得温度为

$$\frac{1}{T} = \beta k = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{N} = \frac{k}{2\epsilon} \ln \left\{ \frac{N - \frac{E}{\epsilon}}{N + \frac{E}{\epsilon}} \right\}$$
 (8.66)

只要 E<0; 即有更多的粒子在较低的能级 $-\varepsilon$ 上, 具有与通常一样的 T>0. 若温度作为一个变量, 则当 $T\rightarrow\infty$, 粒子在上和下两能级上的分布相等($N_+=N_-\Rightarrow E=0$).

因此这不导致一个新的状态. 然而,这样的系统可以用一种特殊的机制使其激发,使得在高能级+ ϵ 上达到超载的状况. 在激光中这种机制称为抽运. 例如,用光学上的光辐射来完成. 在这种情况下的先决条件是,粒子停留在高能级(准稳态)上要有足够长的时间,否则一个高占有数 $N_{+}\gg N_{-}$ 就不能获得. 具有 $N_{+}\gg N_{-}$ 的态称为反转态. 由于 $E=(N_{+}-N_{-})\epsilon>0$,根据式(8.66),一个反转态相当于一个负温度的状态!

为了了解得更清楚一些,我们根据式(8.65)把 $S/(N_k)$ 作为 $E/(N_\epsilon)$ 的函数画出图来(图 8.10). 对 $E/(N_\epsilon)=-1$,所有粒子均在低能级上. 在 T=0 处斜率 $\beta \sim \partial S/\partial E$ 为无限大.

在高与低能级上的分布相等时 $(N_+=N_-)$ 我们有 $E/(N_\epsilon)=0$,和斜率 $\beta=0$. 在这里刚刚在高能级上略有多一点的粒子,温度就从 + ∞ 跳跃到 - ∞ . 若最后所有的粒子被聚集在高能级

上(抽运), 我们有 $E/(N_{\epsilon})=1$, 并且 T=0.

因此,对这样一个系统,确实有理由用负温度去描述一个反转的状态.这种反转状态不但对激光重要,具有分子磁矩的物质也能被反转.要做到这一点,只要用比较强的磁场在不太高的温度下尽可能地让很多磁矩排列起来.

若现在让磁场方向突然反向,几乎所有的粒子都在"坏"的状态(反转态). 当然,在一定的 弛豫时间后,它们将回到更合适的状态,但是在这段时间中,人们可以将它们归属为负温度.

实际上,这种情况在氟化锂中已经由珀塞耳(E.M.Purcell) 与庞德(R.V.Pound)在 1951 年

实现了. 原子磁矩被强磁场排列起来. 自旋之间的热平衡在弛豫时间 τ₁ 后达到, 弛豫时间的数量级为 10⁻⁵秒. 若现在突然将磁场倒转, 就得到一反转态, 在其中自旋要经过 10⁻⁵秒后才彼此得到确实的平衡. 因此有理由归属于自旋的负温度状态. 必须清楚, 整个 LiF 晶体仍处在实验室温度——只有自旋系统受磁场倒转的影响. 自旋与晶格达到热平衡所需的弛豫时间很大, τ₂≈5 分钟. 在这段时间 τ₂ 内, 人们可以用负的核磁矩来确定自旋系统的负温度. 约不到 5 分钟后系统仍然与室温平衡.

最后我们要注意,只有对能量有上限的系统才有可能合理地定义负温度. S(E)曲线的行为如图 8.10 所示,具有一个 $\beta \propto S/\partial E < 0$ 的区域. 若能量

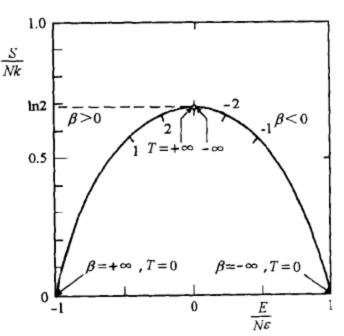


图 8.10 有关负温度问题

可以一直增加到无限大,则一般讲熵(状态数)是一直增加的.

具有内部自由度的气体

在我们处理理想气体时,我们假定粒子为理想的质点.然而,这只是对单原子惰性气体才合理.相反,大部分气体由分子组成,这些分子还有内部运动(转动、振动等等).我们现在来计算这些内部运动对热力学性质的影响.

在很多情况下, 假定分子的每个自由度彼此独立是一个很好的近似. 令一个分子的哈密顿 具有如下形式

$$H = H_{\text{trans}}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) + H_{\text{rot}}(\phi_i, p_{\phi_i}) + H_{\text{vib}}(q_i, p_j)$$
 (8.67)

第一项 H_{trans} 描写分子质心 R 的移动,第二项 H_{rot} 是分子转动能量,依赖于欧拉角 $\phi_i = (\theta, \phi, \phi)$ 以及其相应的角动量,最后的 H_{vib} 是分子振动能量,它用正则振动的普遍坐标 q_i 与相应的

动量来描述. 在式(8.67)中忽略了在自由度之间的相互作用($H_{rot, vib}$), 例如由于振动改变了转动惯量. 式(8.67)的方便之处是单粒子的配分函数可以像无相互作用粒子那样分解为因子相乘:

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int d^3R \int d^3P \frac{1}{h^3} \int d^3\phi \int d^3p_{\phi} \frac{1}{h^f} \int d^fq$$

$$\times \int d^fp \exp\left\{-\beta (H_{\text{trans}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}})\right\}$$

$$= Z_{\text{trans}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}$$
(8.68)

其中

$$Z_{\text{trans}} = \frac{1}{h^3} \int d^3 R \int d^3 P \exp\{-\beta H_{\text{trans}}\}$$
 (8.69)

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{h^3} \int d^3 \phi \int d^3 p_{\phi} \exp\{-\beta H_{\text{rot}}\}$$
 (8.70)

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{h^f} \int d^f q \int d^f p \exp\left[-\beta H_{\text{vib}}\right]$$
 (8.71)

N 个分子的气体的总配分函数为

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^{N} = \frac{1}{N!} Z_{\text{trans}}^{N} Z_{\text{rot}}^{N} Z_{\text{vib}}^{N}$$
 (8.72)

在 N≫1 时自由能成为

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

$$= -NkT \left[\ln \left\{ \frac{Z_{\text{trans}}}{N} \right\} + 1 \right] - NkT \ln Z_{\text{rot}} - NkT \ln Z_{\text{vib}}$$

$$= F_{\text{trans}} + F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}}$$
(8.73)

注意:移动的自由能为 $F(T, V, N) = -kT \ln Z_{trans}(T, V, N) = -kT \ln [Z_{trans}(T, V, 1)^N/N!]$ = $-NkT \{ \ln [Z_{trans}(T, V, 1)^N/N] + 1 \}$. 总的自由能简单地为各个自由度的贡献的和. 对其它 产证量当然也是这样. 用

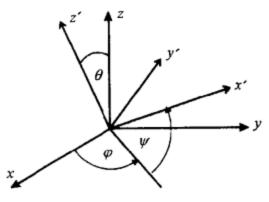


图 8.11 欧拉角

$$H_{\text{trans}} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \tag{8.74}$$

从移动的部分得到理想气体的配分函数,

$$Z_{\text{trans}} = V \left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2} \tag{8.75}$$

因此 F_{trans} 部分与理想气体的自由能是一样的. 转动惯量为 I_1 , I_2 和 I_3 , 用图 8.11 所示的欧拉角表示的对称转动的拉格朗日函数为

$$L_{\text{rot}} = \frac{I_1}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) + \frac{I_3}{2} (\dot{\psi} + \dot{\phi} \cos \theta)^2$$
 (8.76)

若我们将欧拉角关于时间的导数用相应的正则动量, $p_{\phi} = \partial L/\partial \phi$, 来表示, 则哈密顿为

$$H_{\text{rot}} = \frac{p_{\theta}^2}{2I_1} + \frac{p_{\psi}^2}{2I_3} + \frac{(p_{\phi} - p_{\psi}\cos\theta)^2}{2I_1\sin^2\theta}$$
 (8.77)

角 θ , ϕ 以及 ϕ 的范围为 $\theta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, 2\pi]$ 以及 $\phi \in [0, 2\pi]$. 这里 ϕ 描述了绕陀螺的对称 轴 ϵ ′的转动. 配分函数 Z_{ret} 因而为

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{h^3} \int d\theta d\phi d\psi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\theta} dp_{\phi} dp_{\phi} \exp \left\{ -\beta \left(\frac{p_{\theta}^2}{2I_1} + \frac{p_{\psi}^2}{2I_3} + \frac{(p_{\phi} - p_{\psi} \cos \theta)^2}{2I_1 \sin^2 \theta} \right) \right\}$$

$$(8.78)$$

初看,这积分好像有点麻烦,但它们很容易被解出.首先,这个被积函数与 ϕ 和 ϕ 无关,因而它们的贡献简单地为 $(2\pi)^2$.对 p_θ 的积分为高斯积分,其值为 $(2\pi I_1/\beta)^{1/2}$,剩下的为

$$Z_{\text{rot}} = \frac{(2\pi)^2}{h^3} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}} \int_0^{\pi} d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\psi} \exp\left\{-\beta \frac{p_{\psi}^2}{2I_3}\right\}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\psi} \exp\left\{-\beta \frac{(p_{\psi} - p_{\psi} \cos\theta)^2}{2I_1 \sin^2\theta}\right\}$$
(8.79)

其中最后的积分仍为高斯积分,只是移动了原点.然而,我们知道,高斯积分的结果与原点位置无关,因而我们得

$$Z_{\text{rot}} = \frac{(2\pi)^2}{h^3} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}} \int_0^{\pi} d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\psi} \exp\left\{-\beta \frac{p_{\psi}^2}{2I_3}\right\} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}} \sin\theta \qquad (8.80)$$

最后两个积分可分解因子并得到

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\pi \hbar^3} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi I_3}{\beta}}$$
 (8.81)

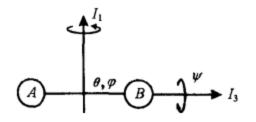
其中 $h = h/2\pi$. 这个配分函数形式与移动的配分函数非常类似. 然而, 我们现在必须用 $\pi^{-1/3}(2\pi IkT/h^2)^{1/2}$ 来代替 $V^{1/3}(2\pi MkT/h^2)^{1/2}$. 显然, 式(8.81)也是无量纲的, 因为转动惯量的量纲为[质量]·[长度]².

我们特别感兴趣的情况是双原子分子,如 HCl, H_2, O_2, N_2 等气体(见图 8.12).对这些分子,沿对称轴的转动惯量非常小.然而,我们不能简单地在式(8.81)中令 $I_3=0$,因为这样做等于让 Z_{rot} 为零了.理由是从式(8.76)到(8.77)的过程中我们曾经除以 I_3 .因此,我们必须在拉格朗日中消去自由度 ψ .即成为

$$H'_{\text{rot}} = \frac{p_{\theta}^2}{2I_1} + \frac{p_{\phi}^2}{2I_1 \sin^2 \theta} \tag{8.82}$$

因此, 计算必须从头开始. 我们发现在式(8.81)中最后的属于转动 ψ 的平方根自然地没有了, 从而得

$$Z'_{\text{rot}} = \frac{2I_1kT}{\hbar^2}$$
 (8.83)



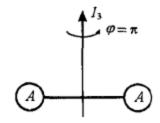


图 8.12 双原子分子

图 8.13 同原子核的双原子分子

对以相同原子组成的双原子分子还有另外的特征需要考虑. 若这样一些分子(如 O_2 , N_2 等)转动到 $\phi=\pi$ 时,恢复到初始状态,因为两个原子不可区分. 意思是,在这种情况下角度 ϕ 不是从 ϕ 0 到 ϕ 2 π ,而只是从 ϕ 0 到 ϕ 7 π 0 ,因为所有 ϕ 8 π 0 的角度所对应的微观态都已经被考虑过了. 由于积分 ϕ 0 动贡献只是一个因子 ϕ 2 π 0 ,在式(8.83)中对同原子核的双原子分子,因子 2 应该去掉. 这是一个与吉布斯因子完全类似的问题,这个问题不能用经典理论来解释.

因此, 双原子分子转动的自由能为

$$F'_{rot} = -NkT \ln Z'_{rot} = NkT \ln \left\{ \frac{\phi_{max} I_1 kT}{\pi \hbar^2} \right\}$$
 (8.84)

这里, 一般情况 $\phi_{max} = 2\pi$, 对同原子核的双原子分子 $\phi_{max} = \pi$. 其熵为

$$S'_{\text{rot}} = -\frac{\partial F'_{\text{rot}}}{\partial T}\Big|_{N} = Nk \left[\ln \left\{ \frac{\phi_{\text{max}} I_{1} k T}{\pi \hbar^{2}} \right\} + 1 \right]$$
 (8.85)

对内能的贡献为

$$U'_{rot} = F'_{rot} + TS'_{rot} = NkT$$
 (8.86)

对多原子分子,配分函数(8.81)必须被加入

$$F_{\text{rot}} = -NkT \ln Z_{\text{rot}} = -NkT \ln \left\{ \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{2\pi I_3}{\hbar^2}} (kT)^{3/2} \right\}$$
(8.87)

$$S_{\text{rot}} = -\frac{\partial F_{\text{rot}}}{\partial T} = Nk \left[\ln \left\{ \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{2\pi I_3}{\hbar^2}} (kT)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right]$$
(8.88)

$$U_{\rm rot} = F_{\rm rot} + TS_{\rm rot} = \frac{3}{2} NkT$$
 (8.89)

表 8.1 T=0℃时的一些气体的比热

气体	移动	自由度数转动	总	$C_V^{\text{exp}}[J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$C_{V}^{\text{theo}}[J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$
He	3	0	3	12.6	12.47
Ar	3	0	3	12.4	12.47
O_2	3	2	5	21.0	20.78
N ₂	3	2	5	20.7	20.78
H ₂	3	2	5	20.2	20.78
CO ₂	3	3	6	25.1	24.90
N ₂ O	3	3	6	26.5	24.90

总内能为理想气体的内能 $U_{ideal} = \frac{3}{2} NkT$ 加上转动内能(8.86)或(8.87). 对双原子分子气体我们得

$$U' = \frac{3}{2}NkT + NkT = \frac{5}{2}NkT \quad \text{fill} \quad C_{v}' = \frac{5}{2}Nk$$
 (8.90)

对多原子分子气体有

$$U = \frac{3}{2}NkT + \frac{3}{2}NkT = 3NkT \quad \text{fill} \quad C_V = 3Nk$$
 (8.91)

用气体常数 $R = N_{A}k = 8.31439$ J/(K·mol),可以用摩尔比热来计算式(8.90)与(8.91).理论与实验的比较列在表 8.1 中. 在表中我们也列出了分子的自由度数. 能量均分原理的有效性得到很好的证明. 这一原理说明粒子的每个自由度对内能的贡献为 kT/2,因而对比热的贡献相应的为 k/2.

对所有的情况,前面推导的对摩尔比热的关系式 $C_p = C_V + R$ 仍适用.

现在我们要研究若分子的转动不能用经典而是用量子力学来处理时结果的变化.由于一个 陀螺的量子力学理论在一般情况下是很复杂的,我们限制于讨论一个简单的球形陀螺,具有三个相等的转动惯量(I,I,I). 我们知道,这样的陀螺的哈密顿为

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I} \tag{8.92}$$

严格讲,这种描述只有对特殊的分子,像 CH₄ 和 CF₄ 才适用,但这样已经得到与经典情况重要的质的变化. 算符 Ĥ_{rot}本征值与角动量算符的本征值一样,

$$\varepsilon_{l,m} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2l}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = -l, -l+1, \dots, +l$$
 (8.93)

能量 $\epsilon_{l,m}$ 对投影 m 是简并的, 因为对一个球形的陀螺转动轴的方向是不重要的. 其配分函数为

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l+l} \exp\{-\beta \, \varepsilon_{l,m}\} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\{-\beta \, \frac{l(l+1) \, h^2}{2I}\}$$
 (8.94)

式(8.94)不能用闭合的形式来计算,但对于高温度($T \rightarrow \infty$)以及低温度($T \rightarrow 0$),可以得到很好近似.在高温时,用欧拉-马克劳林公式,系统地展开式(8.94)是可能的,这公式可用于数字积分.欧拉-马克劳林求和公式为:

$$\int_{a}^{b} f(x) dx = h \left(\frac{1}{2} f(x_{0}) + \sum_{v=1}^{N-1} f(x_{v}) + \frac{1}{2} f(x_{N}) \right)$$

$$+ \sum_{j=1}^{N-1} \frac{B_{2j}}{(2j)!} h^{2j} \left(f^{(2j-1)}(x_{0}) - f^{(2j-1)}(x_{N}) \right) + R$$
(8.95)

其中 $x_0=a$, $x_N=b$, h=(b-a)/N, $x_j=a+jh$. B_{2j} 为伯努利(Bernoulli)数. 现在我们应用此方程于函数

$$f(x) = (2x + 1)e^{-\frac{\Theta}{T}x(x+1)}$$

这里 $\theta = h^2/2Ik$. 由 a = 0, b = 0, h = 1 我们得

$$\int_0^\infty f(x) dx = \frac{1}{2} f(0) + \sum_{l=0}^\infty f(l) + \sum_{j=0}^\infty \frac{B_{2j}}{(2j)!} f^{(2j-1)}(0)$$

或

$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) = \int_{0}^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - + \cdots$$
 (8.96)

式(8.95)的第一项为

$$\int_{0}^{\infty} f(x) dx = \int_{0}^{\infty} (2x + 1) \exp\left\{-\frac{\Theta}{T}x(x + 1)\right\} dx$$
$$= \int_{0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\Theta}{T}y\right\} dy = \frac{T}{\Theta}$$
(8.97)

这里我们已经用 x(x+1)=y 代入. 以下的项为

$$f(0) = 1 (8.98)$$

$$f'(0) = 2 - \frac{\Theta}{T} \tag{8.99}$$

$$f''''(0) = -12\frac{\Theta}{T} + 12\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 \tag{8.100}$$

$$f^{(5)}(0) = 120 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - 180 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 + 30 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 - \left(\frac{\Theta}{T}\right)^5$$
 (8.101)

将此代入式(8.95),并且合并 Θ/T 的同次项得

$$Z_{\text{rot}} \approx \frac{T}{\Theta} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\Theta}{T} + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \cdots$$
 (8.102)

得到了一个 Θ/T 的级数展开式,它在高温时是一个很好的近似.对 $T \rightarrow \infty$ 可以得到双原子分子的经典配分函数(对称陀螺),参考式(8.83),

$$Z_{\rm rot}(T \to \infty) \approx \frac{T}{\Theta} = \frac{2I_1kT}{\hbar^2}$$
 (8.103)

在这种情况下, 平均热能 kT 是如此之大, 以至可假定陀螺有很高的角动量量子数 l, 而分裂能级之间的间隙比起 kT 来是非常小. 另一种极限 $T \rightarrow 0$ 也很容易研究. 因为这时式(8.94)中的

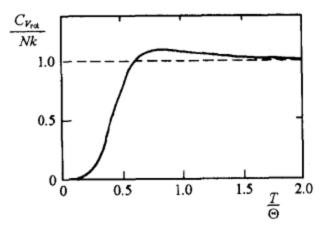


图 8.14 转动的比热

被加数变得非常小,只要考虑第一个被加数就足够了:

$$Z_{\text{rot}}(T \rightarrow 0) \approx 1 + 3\exp\left\{-2\frac{\Theta}{T}\right\} + 5\exp\left\{-6\frac{\Theta}{T}\right\} + \cdots$$

$$(8.104)$$

与经典的情况一样,自由能以及其它热力学性质两可以从配分函数 Z_{rot} 计算出来.在图 8.14 中我们描绘了转动的比热(是从式(8.94)用数字方法计算的)随温度的变化.对 $T/\Theta\gg1$,它趋向于经典极限,在 $T/\Theta\approx1/2$ 时,有一个很陡的坡度开始.

对 T/Θ≪1, 式(8.104)导致

$$C_{V_{\text{rot}}} \approx 12k \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \exp\left\{-2\frac{\Theta}{T}\right\}$$
 (8.105)

这为一个指数递减函数.

我们已经知道从另一个量子系统(谐振子)也有类似的性质. 这对具有分裂谱的系统是典型的. 在低温极限下, 平均热能 kT 已经不够激发量子陀螺到高能级, 使得比热以指数形式下降.

在将此论述与实验比较以前,需要计算一下分子振动的贡献.这用量子力学处理是没有困难的,因为分子的每一个正则振动都有完全一样的谐振子哈密顿:

$$\hat{H}_{vib} = \sum_{i=1}^{f} \left(\frac{p_i^2}{2B_i} + \frac{1}{2} B_i \omega_i^2 q_i^2 \right)$$
 (8.106)

这里 q_i 是正则振动的广义坐标(从静止位置伸长), 而 B_i 是相应的质量,可以从分子的几何形状以及所包含的原子的质量计算出来(参考本丛书中的《量子力学:对称性》). 正则振动的本征频率 ω_i 还与分子键的振动常数有关. 这里我们不想详细地对特殊分子进行计算,因为没有它也能定性地了解比热的性质.

根据例 8.1, 一个频率为 ω 的量子力学振子的配分函数为

$$Z_{\rm osc} = \left[2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right]^{-1} \tag{8.107}$$

对正则振动, 总配分函数为

$$Z_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{f} \left[2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_i \right) \right]^{-1}$$
 (8.108)

对自由能的贡献为

$$F_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{f} kT \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_i \right) \right\}$$
 (8.109)

相当于式(8.11), 其内能为

$$U_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{f} \hbar \omega_i \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp{\left\{ \beta \, \hbar \omega_i \right\}} - 1} \right]$$
(8.110)

于是比热为(参考式(8.14))

$$C_{Vvib} = \sum_{i=1}^{f} k (\beta \hbar \omega_i)^2 \frac{\exp{\{\beta \hbar \omega_i\}}}{(\exp{\{\beta \hbar \omega_i\}} - 1)^2}$$
(8.111)

尤其是对双原子分子,只有一个正则振动, f=1,在这里两个原子沿着分子轴以完全相反 的方向运动.比热随温度的变化表示在图 8.15 中.

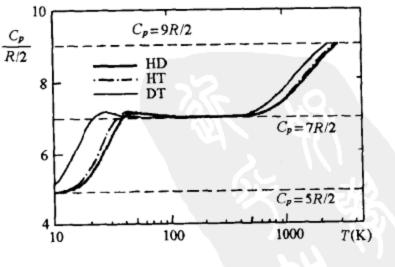


图 8.15 氢分子不同同位数的比热 C,

然而,一般讲,分子振动的典型能量 λω 的数量级为零点几个电子伏特. 相当于温度为几

千 K. 低于这个温度分子的振动不能显示出来.

与此比较,转动的典型能量 $k^2/2I$ 的数量级为电子伏特的几百分之一. 在室温下, $kT \approx 1/40$ eV, 因此只有转动是重要的,这与实验很好地符合. 对双原子气体,分子比热可以得到以下的定性的结论(这里在等压情况下 $C_p = C_V + R$):

对很低的温度 $T \approx 10$ K, 只有移动是重要的;在室温下转动被激发了;当温度很高时,振动才起作用. 然而,只有很少数目的气体在足够低的温度下不成为液体,使我们能用实验来检验理论. 具有这种情况的有,例如 H_2 ,尤其是分子 HD, HT D DT,在这些分子中,一个氢原子被其同位素氘或氚所代替.

在图 8.15 中可以看到,不但只是定性的行为与理论的预测一致,而且证实了化学性质一样的分子具有不同转动惯量和不同的振动频率 ω_i 的影响. 因此具有转动惯量 I 最大的 DT,有最低的转动激发能.

比较 HT 与 DT, 同位素 D及 T的比较大的质量同样导致比较低的正则振动的频率. 从化学上看(即, 有关电子结构), 气体 H_2 , HD, HT 及 DT 是完全相同的. 在很高的温度 $T \approx 5000 \, \mathrm{K}$ 时, 电子的激发开始, 导致分子的离解, 即, 电离, 故不能在从实验上观察到了.

相对论理想气体

现在我们转向另外一个在粒子物理中经常用到的系统:在大的加速器中,例如,在法兰克福与达姆斯塔特之间的重离子研究所(GSI)以及日内瓦的欧洲原子核研究中心(CERN),今天已经可以加速重离子到很高动能 $E\gg_m$,而且用它们完成很多实验. 若将此粒子打一个靶,则在原子核之间发生碰撞,在靶中核子被减速,假定前者的相对运动具有一个统计分布. 这能量是如此地大,比核子在核中的结合能(几个 MeV)大得多. 则在一短暂的时间内,可以得到一核子气体,可粗略的近似于没有相互作用的经典粒子组成的理想气体. 这种气体的哈密顿为

$$H = \sum_{i=1}^{N} mc^{2} \left\{ \left[1 + \left(\frac{p_{i}^{2}}{mc} \right)^{2} \right]^{1/2} - 1 \right\}$$
 (8.112)

这里,静止质量 mc^2 已经被减去,所以这里只留下了动能.与式(8.112)对应的配分函数可以分解因子,就像一般的无相互作用的系统那样,

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^{N}$$
 (8.113)

其中

$$Z(T,V,1) = \frac{1}{h^3} \int d^3q \int d^3p \exp\left\{-\beta mc^2 \left(\left[1 + \left(\frac{p^2}{2m}\right)^2\right]^{1/2} - 1\right)\right\}$$
 (8.114)

对坐标的积分得到气体的容积. 此外对动量的积分可以用球坐标代入而简化,

$$Z(T, V, 1) = \frac{4\pi V}{h^3} \exp{\left(\beta mc^2\right)} \int_0^\infty p^2 dp \exp{\left(-\beta mc^2\left[1 - \frac{p^2}{2m}\right]^{1/2}\right)}$$
(8.115)

现在我们来进行一个替代, 这在很多相对论的问题中是很有用的,

$$\frac{p}{mc} = \sinh x$$

$$dp = mc \cosh x dx$$

$$\left[1 + \left(\frac{p}{mc}\right)\right]^{1/2} = \cosh x$$
(8.116)

于是留下以下的式子需要计算,

$$Z(T, V, 1) = \frac{4\pi V}{h^3} (mc)^3 e^u \int_0^\infty dx \cosh x \sinh^2 x \exp\left[-u \cosh x\right]$$
 (8.117)

这里为了简化, 引进了特征参量 $u=\beta mc^2$. 量 u 衡量了粒子的静止能量 mc^2 与平均热运动能量 kT 的比值. 积分(8.117)可以从积分表上找到. 在那里可以找到如下的标准积分

$$\int_{0}^{\infty} \exp\{-u \cosh x\} \sinh(\gamma x) \sinh x \, dx = \frac{\gamma}{u} K_{\gamma}(u)$$
 (8.118)

这里 $K_{\gamma}(u)$ 是经常用到的圆柱函数之一,这函数也称为修正贝塞耳函数.一般讲,圆柱函数定义为下面的微分方程的解

$$z^{2} \frac{d^{2}w}{dz^{2}} + z \frac{dw}{dz} - (z^{2} + \gamma^{2})w = 0$$
 (8.119)

这里的 z 是一个复数. 式(8.119)的解在 z=0 处保持有限,为贝塞耳函数 $J_{y}(z)$,其异常解为诺伊曼函数 $N_{y}(z)$.最有用的是其线性组合 $H_{y}^{(1),(2)}(z)=J_{y}(z)\pm i\ N_{y}(z)$,分别被称为第一及第二类汉克尔函数. 现在函数 $K_{y}(z)$ 是具有复数宗量的汉克尔函数,

$$K_{\gamma}(z) = \frac{\pi i}{2} \exp\left\{\frac{\pi}{2}\gamma i\right\} H_{\gamma}^{(1)}(iz). \qquad (8.120)$$

K-函数的主要性质如图 8.16 所示. 它们是指数递减函数, 当 $z \to \infty$ 时发散. 在小宗量($z \ll 1$, 实数)以及大宗量($z \gg 1$, 实数)时可以从公式表上找到.

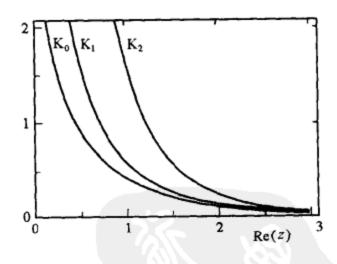


图 8.16 K函数

 $K_n(z)$ 的级数展开为

$$K_{n}(z) = \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{n-1} (-)^{k} \frac{(n-k-1)!}{k!} \left(\frac{z}{2}\right)^{2k-n}$$

$$+ (-)^{n+1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k! (n+k)!} \left(\frac{z}{2}\right)^{2k+n}$$

$$\times \left[\ln \frac{z}{2} - \frac{1}{2} \psi(k+1) - \frac{1}{2} \psi(n+k+1) \right]$$
(8.121)

这里函数 ϕ 是大家熟知的高斯函数,是 Γ 函数的对数的导数: $\phi(x) = d\{\ln\Gamma(x)\}/dx$. 对小的 宗量,K 函数以 $K_n(z) \approx \frac{1}{2}(n-1)!$ $(z/2)^{-n}$ 形式发散,这可以在式(8.121)级数展开中看到. 对大宗量时,这些函数的行为像改进的指数函数 ∞e^{-z} :

$$K_{n}(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \left\{ \sum_{k=0}^{l-1} \frac{\Gamma\left(n+k+\frac{1}{2}\right)}{k! \Gamma\left(n-k+\frac{1}{2}\right)} (2z)^{-k} + \Theta \frac{\Gamma\left(n+l+\frac{1}{2}\right)}{n! \Gamma\left(n-l+\frac{1}{2}\right)} (2z)^{-l} \right\}$$

$$(8.122)$$

这里 l 是一个自然数, 从它起级数就截断了, $\Theta \in [0.1]$. 最后一项正好对应于泰勒展开的误差. 用恒等式 $\cosh x \sinh x = \frac{1}{2} \sinh(2x)$, 我们发现配分函数(8.117)为

$$Z(T, V, 1) = \frac{4\pi V}{h^3} (mc)^3 e^u \frac{K_2(u)}{u}$$
 (8.123)

用 $u = \beta mc^2 \rightarrow \infty$,即 $mc^2 \gg kT$,立即得到非相对论极限. 若平均热能量 kT 比起粒子的静止质量 mc^2 来要小得多的话,根据式(8.122),我们有 $K_2(u) \approx \left(\frac{1}{2}\pi/u\right)^{1/2}e^{-u}$,因此有

$$Z(T, V, 1) \approx \frac{4\pi V}{h^3} (mc)^3 \left(\frac{1}{\beta mc^2}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$$
 (8.124)

这相当于非相对论情况(参考例 7.12). 同样,对很高的温度 $u = \beta mc^2 \ll 1$,用式(8.121) $K_2(u) \approx 2/u^2$,并有 $e^u \approx 1$,从式(8.123)得

$$Z(T, V, 1) \approx \frac{8\pi V}{h^3} (mc)^3 \left(\frac{1}{\beta mc^2}\right)^3 = 8\pi V \left(\frac{kT}{hc}\right)^3$$
 (8.125)

这刚好是超相对论理想气体的配分函数,在这里是在极限 $kT \gg mc^2$,即高温,或小的静止质量下得到的. 根据式(8.113),总的配分函数为

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left[4\pi V \left(\frac{mc}{h} \right)^3 \exp \left(\beta mc^2 \right) \frac{K_2(\beta mc^2)}{\beta mc^2} \right]^N$$
 (8.126)

可以用来计算自由能,这里与通常一样,我们假定 $N\gg1$ 并有 $\ln N! \approx N \ln N - N$,故有

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

$$= -NkT \left[\ln \left\{ 4\pi \frac{V}{N} \left(\frac{mc}{h} \right)^3 \frac{K_2(u)}{u} e^u \right\} + 1 \right]$$

$$= -NkT \left[\ln \left\{ 4\pi \frac{V}{N} \left(\frac{mc}{h} \right)^3 \frac{K_2(\beta mc^2)}{\beta mc^2} \right\} + 1 \right] - Nmc^2$$
(8.127)

对压强有

$$p(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T, N} = \frac{NkT}{V}$$
 (8.128)

即,理想气体状态方程对相对论理想气体仍适用. 化学势也很容易被计算如下

$$\mu(T, V, N) = \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T, V} = -kT \ln\left(4\pi \frac{V}{N} \left(\frac{mc}{h}\right)^3 \frac{K_2(\beta mc^2)}{\beta mc^2}\right) - mc^2 \qquad (8.129)$$

这里我们加一个简短的附注. 由于在式(8.112)中我们已经明显地减去了粒子的静止质量,在式(8.123)中出现了因子 $e^{\mu} = \exp\{\beta mc^2\}$. 这意味着在自由能(8.127)中所有粒子的静止能量 Nmc^2 已经被减去,所以只有粒子的动能保留着. 同样的理由,在式(8.129)出现了项 mc^2 . 这样就具有方便性,即在极限情况 $T \rightarrow 0$ 时重现了非相对论结果.

然而,人们常常也丢掉 e". 其意思是所有能量包含着粒子静止质量的贡献. 然后在式(8.129)中,项-mc² 将去掉,并且在化学势中将刚好增加这个值. 当然,在严格的相对论考虑下这是合理的,因为在平衡时给系统增加一个粒子需要的最小能量(化学势)正是粒子的静止质量.

相对论理想气体的熵计算起来要困难一些. 我们有

$$S(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{N, V} = Nk \left[\ln \left\{ 4\pi \frac{V}{N} \left(\frac{mc}{h} \right)^3 \frac{K_2(\beta mc^2)}{\beta mc^2} \right\} + 1 \right] + NkT \left[\frac{u}{K_2(u)} \left(\frac{K_2'(u)}{u} - \frac{K_2(u)}{u^2} \right) \frac{du}{dT} \right]$$
(8.130)

其中

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\beta mc^2) = -\frac{mc^2}{kT^2} = -\frac{u}{T}$$
 (8.131)

我们计算 K2-函数的导数时用以下的递推公式:

$$K'_n(u) = -K_{n-1}(u) - \frac{n}{u}K_n(u)$$
 (8.132)

将它代入式(8.130), 我们得

$$S(T, V, N) = Nk \left[\ln \left\{ 4\pi \frac{V}{N} \left(\frac{mc}{h} \right)^3 \frac{K_2(u)}{u} \right\} + 1 \right] + Nk \left[u \frac{K_1(u)}{K_2(u)} + 3 \right]$$

$$= Nk \left[\ln \left\{ 4\pi \frac{V}{N} \left(\frac{mc}{h} \right)^3 \frac{K_2(u)}{u} \right\} + 4 + u \frac{K_1(u)}{K_2(u)} \right]$$

$$(8.133)$$

这里我们可以在 $u\gg1$ 的极限下重新得到非相对论的结果. 在 $u\gg1$ 时, 式(8.133)的第一项中我们有 $K_2(u)/u\approx(\pi/2)^{1/2}u^{-3/2}e^{-u}$. 因子 $u^{-3/2}$ 与其它因子一起刚好得 $V/(N\lambda^3)$,即非相对论时对数的宗量. 项 $e^{-u}=-u$ 加上 $uK_1(u)/K_2(u)\approx u\left(1+\frac{3}{8}u^{-1}+\cdots\right)\bigg/(1+15/(8)+\cdots)\approx u-\frac{3}{2}+\cdots$ 得到一常数 4-3/2=5/2 ,因此正是这一项在非相对论熵中遗漏了(参考式(7.52)).

用同样的方法,在式(8.133)中可以检验 $u\ll1$ 的超相对论的极限.这时 $uK_1(u)/K_2(u)\approx u^2/2\approx0$ 而且 $K_2(u)/u\approx2/u^3$,这刚好得到对数中的恰当的宗量.(参考练习 7.2). 从式

(8.127)以及(8.133), 其内能可以被计算为

$$U(T, V, N) = F + TS = NkT \left[3 + u \frac{K_1(u)}{K_2(u)} \right] - Nmc^2$$

$$= Nmc^2 \left[\frac{K_1(u)}{K_2(u)} + \frac{3}{u} - 1 \right]$$
(8.134)

这里 $u\to\infty$ 时也得到非相对论极限 $U\approx\frac{3}{2}NkT$,同时对 $u\to0$ 我们有 $K_1(u)/K_2(u)\approx u/2$,故有 $U\approx3Nmc^2/u=3NkT$. 内能因此连续地增加,从小 T 时的非相对论情况 $\frac{3}{2}NkT$ 到暂近超相对论情况 =U3NkT. 式(8.134)得到比热为

$$C_{V} = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{V} = -\frac{u}{T}\frac{\partial}{\partial u}U\Big|_{V}$$

$$= -Nmc^{2}\frac{u}{T}\Big\{\frac{K_{1}^{'}(u)}{K_{2}^{'}(u)} - \frac{K_{1}^{'}(u)K_{2}^{'}(u)}{K_{2}^{2}(u)} - \frac{3}{u^{2}}\Big\}$$

$$= \frac{Nmc^{2}}{T}\Big\{u\frac{K_{0}(u)}{K_{2}(u)} - \frac{K_{1}(u)}{K_{2}(u)}\Big(1 + u\frac{K_{1}(u)}{K_{2}(u)}\Big) + \frac{3}{u}\Big\}$$
(8.135)

这里我们又一次用到递归公式(8.132).

表达式(8.135)还可以被简化一点, 若应用以下递推公式

$$K_{n-1} = K_{n+1} - \frac{2}{u} K_n \tag{8.136}$$

将式(8.136)代入式(8.135), 对 n-1=0 我们得

$$C_V = \frac{Nmc^2}{T} \left\{ u + \frac{3}{u} - \frac{K_2(u)}{K_2(u)} \left(3 + u \frac{K_1(u)}{K_2(u)} \right) \right\}$$
 (8.137)

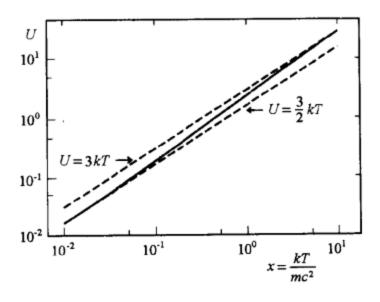


图 8.17 相对论理想气体的内能

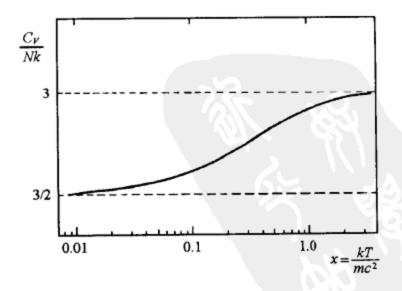


图 8.18 相对论理想气体的比热

在式(8.137)中只有比值 $K_1(u)/K_2(u)$ 保留着需要计算, 比起式(8.135)来要简单得多. 应用近似

$$\frac{K_1(u)}{K_2(u)} \approx 1 - \frac{3}{2u} + \frac{240}{128u^2} + \frac{240}{128u^2} + \frac{1455}{1024u^3} + \dots \qquad u \gg 1$$
 (8.138)

以及

$$\frac{\mathrm{K}_1(u)}{\mathrm{K}_2(u)} \approx \frac{u}{2} + \cdots \qquad u \ll 1 \tag{8.139}$$

我们可以又一次从式(8.135)得到非相对论情况 $C_V = \frac{3}{2} N_k$ 以及超相对论情况 $C_V = 3 N_k$ (见图 8.18).

现在我们需要对用展开计算加以小心! 必须注意人们经常始终如一地考虑所有项直到展开的参量一定幂次. 例如, 若推导式(8.135)对 $u\gg1$ 到 u^{-2} 次,则 $K_1(u)/K_2(u)$ 必须到第三级,因为出现了项 $uK_1(u)/K_2(u)$,等等.



第9章

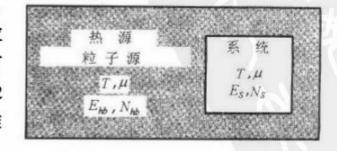
巨正则系综

已经比较详细地研究了微正则与正则系综,我们现在来讨论所谓的巨正则系综,它在应用上是很重要的.系综中的相空间密度表示找到系统在与一定的宏观态相应的微观态上的概率.微正则系综描写一具有给定的 E, V, 和 N 的孤立系统,正则系综描写处在一热源中,也就是有一定的 T, V 和 N 的系统.

现在我们将讨论一个开放系统,这个系统的热与粒子都可以与外界交换.这里 T, V 和 μ 是独立变量.与一个具有一定的温度的热源相似,与系统接触的还有一个很大的具有一定化学势的粒子源.若粒子源足够大,化学势的值只依赖于粒子源的性质.由于系统与粒子源不断交换粒子,系统不再具有一定的粒子数.对这样的系统,一个粒子数的平均值与最概然值将被确立,正如对一给定的温度下的系统有一平均能量和最概然能量一样.

研究具有一定的 T, V 和 μ 的系统有很大的实际意义. 考虑这样的情况,液体与它的蒸汽在一定的温度下平衡(液体+蒸汽的系统放在一个热源里). 分子不断地从液体进入蒸汽或反之. 现在这个总系统(热源+液体+蒸汽)可以用微正则系综描述,或系统(液体+蒸汽)可以用正则系综来描述. 然而,若我们只对其中的一个相感兴趣,用以上两种系综将很不方便,这使人们转向巨正则系综.

为此目的,我们必须首先确定一个具有一定的 T, V 和 μ 的系统的相空间密度. 不但需要用具有一定粒子数 N 的相空间密度来表示概率,还要指出系统具有 N 个粒子的概率,因为原则上所有粒子数 N=0, 1, 2 … ∞ 都是被允许的. 为了确定概率分布,我们进行与推导正则系综类似的过程(参看第七章).



首先,我们用微正则系综的概念于总系统,其总能量

图 9.1 所考虑的系统的示意图

$$E = E_{\rm S} + E_{\rm R} \tag{9.1}$$

为一固定值. 总粒子数也为常数:

$$N = N_S + N_R \tag{9.2}$$

我们要求热源与粒子源都比系统要大得多,

$$\frac{E_S}{E} = \left(1 - \frac{E_R}{E}\right) \ll 1, \qquad \frac{N_S}{N} = \left(1 - \frac{N_R}{N}\right) \ll 1 \tag{9.3}$$

假定系统 S 有所有可能的粒子数 $N_s \in [0, 1, \cdots N]$ 以及所有可能的能量 $E_s \in [0, \cdots m]$. 若它在一定的微观态上,则可以用一定的粒子数 N_s 以及一定的能量 $E_s = E_i$ 的相空间点 i 来表征,同时热源(同时也是粒子源)仍被处理为具有大数量的微观态 Ω_R ,具有能量 $E_R = E - E_s$ 与粒子数 $N_R = N - N_S$. 找到系统在微观态 i 上并有粒子数 N_S 的概率 p_{i, N_S} 正比于 $\Omega_R(E_R, N_R) = \Omega_R(E - E_i, N - N_S)$,

$$p_{i, N_S} \propto \Omega_R(E_R, N_R) = \Omega_R(E - E_i, N - N_S)$$
 (9.4)

由于式(9.3)的假定,我们可以对小量 E_i 和 N_S 进行级数展开.为了确定这过程中的导数,我们首先展开 $\ln\Omega_R$:

$$k \ln \Omega_{R}(E - E_{i}, N - N_{S}) = k \ln \Omega_{R}(E, N) - \frac{\partial}{\partial E}(k \ln \Omega_{R}(E, N)) E_{i}$$
$$- \frac{\partial}{\partial N}(k \ln \Omega_{R}(E, N)) N_{S} + \cdots$$
(9.5)

我们有

$$\frac{\partial}{\partial E}(k \ln \Omega_{R}(E, N)) = \frac{\partial S_{R}}{\partial E} = \frac{1}{T}$$
 (9.6)

$$\frac{\partial}{\partial N}(k \ln \Omega_{R}(E, N)) = \frac{\partial S_{R}}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$
 (9.7)

若我们的讨论只限制于式(9.5)所列出的项,将其代入并取指数,得

$$\Omega_{\rm R}(E - E_i, N - N_{\rm S}) \propto \Omega_{\rm R}(E, N) \exp\left\{-\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_{\rm S}}{kT}\right\}$$
 (9.8)

由于 $\Omega_R(E, N)$ 是一个常数, 所以

$$p_{i, N_S} \propto \exp\left\{-\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_S}{kT}\right\}$$
 (9.9)

缺少的比例系数可以从归一化条件 $\sum_{N_c} \sum_{i} p_{i, N_s}$ 得到

$$p_{i, N} = \frac{\exp\{-\beta(E_{i} - \mu N)\}}{\sum_{i} \sum_{i} \exp\{-\beta(E_{i} - \mu N)\}}$$
(9.10)

这里我们已经去掉粒子数的下标 S 因为下面已经不怕混淆了. 与正则系综一样, 对 i 的相加遍布所有 N 个粒子的相空间微观态.

式(9.10)所表示的分布, 是给定的温度 T 与化学势 μ 下, 找到系统在具有个 N 粒子能量

为 E_i 的微观态i上的概率.相应的相空间密度可以转变到连续形式,从而获得,

$$\rho_{gc}(N, q_{\nu}, p_{\nu}) = \frac{\exp\{-\beta(H(q_{\nu}, p_{\nu}) - \mu N)\}}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \exp\{-\beta(H(q_{\nu}, p_{\nu}) - \mu N)\}}$$
(9.11)

式(9.10)与(9.11)所表示的分布称为巨正则分布。在我们更详细地探讨这个分布以前,我们再一次从系综理论来推导它,并且证明式(9.10)与(9.11)是在给定的温度 T 与化学势 μ 下的最概然分布.

为此,我们再一次考虑 N个相同的系统处在给定的 T, V 以及 μ 下.在一给定的时刻,每个系统具有粒子数 N 以及处于一定的相空间点(注意 N 与 N 的不同).

现在我们将 N=1, 2, ……个粒子的相空间分割成相同大小的相格 $\Delta\omega_{i,N}$, 这里以 i, N 两个量标志. 下标 i 遍布 N 个粒子的相空间的所有相格. 在每一个相格中有系综中的 $n_{i,N}$ 个系统, 现在我们要计算最概然分布 $\{n_{i,N}^*\}$.

数 $n_{i,N}$ 必须满足三个约束条件. 第一,系统的总数 \mathcal{N} 是固定的:

$$\sum_{i \in N} n_{i, N} = \mathcal{N} \tag{9.12}$$

第二,在一定的温度下,系统不再有固定的能量,但所有在相格中的能量的平均值具有一定值:

$$\sum_{i,N} n_{i,N} E_i = \mathcal{N} \langle E_i \rangle = \mathcal{N} U$$
 (9.13)

条件(9.12)与(9.13)在正则系综中我们已经知道. 现在这里还有另外一个条件, 由于粒子数 N不再是固定值, 但在平衡时, 有着一定的平均粒子数 $\langle N \rangle$:

$$\sum_{i,N} n_{i,N} N = \mathcal{N} \langle N \rangle \tag{9.14}$$

我们可以直接从正则或微正则得出给定的分布 $\{n_{i,N}\}$,

$$W\{n_{i,N}\} = \mathcal{N}! \prod_{i,N} \frac{(\omega_{i,N})^{n_{i,N}}}{n_{i,N}!}$$
 (9.15)

可是现在相格被两个下标所记数. 此处 $\omega_{i,N}$ 仍是在相格 $\Delta\omega_{i,N}$ 中找到一个微观态的概率. 最概然分布的寻找仍与前面一样, 将上式变为

$$\ln W \{n_{i, N}\} = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_{i \in N} \{(n_{i, N} \ln n_{i, N} - n_{i, N}) - n_{i, N} \ln \omega_{i, N}\}$$
 (9.16)

然后找 $n_{i,N}$ 的极值, 利用三个拉格朗日不定乘子 λ , $-\beta$, 和 α 来消除约束(9.12)—(9.14):

$$d\ln W \{n_{i, N}\} = -\sum_{i, N} \{\ln n_{i, N} - \ln \omega_{i, N}\} dn_{i, N} = 0$$
 (9.17)

$$\lambda \sum_{i \in N} \mathrm{d}n_{i, N} = 0 \tag{9.18}$$

$$-\beta \sum_{i} E_i dn_{i, N} = 0 \tag{9.19}$$

$$\alpha \sum_{i,N} N \, \mathrm{d} n_{i,N} = 0 \tag{9.20}$$

若将这些等式相加,则得

$$\sum_{i,N} (\ln n_{i,N} - \ln \omega_{i,N} - \lambda + \beta E_i - \alpha N) dn_{i,N} = 0$$
 (9.21)

这里所有的 $dn_{i,N}$ 都是相互独立的, 故其系数都为零, 以后满足约束条件的 λ , $-\beta$ 和 α 将被确定:

$$n_{i, N}^* = \omega_{i, N} e^{\lambda} \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}$$
 (9.22)

量 λ 由(9.12)确定,这里我们仍假定相同大小的相格的概率 $\omega_{i,N}$ 是相等的:

$$\frac{n_{i,N}^*}{\mathcal{N}} = \frac{\exp\{-\beta E_i + \alpha N\}}{\sum_{i \in N} \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}}$$
(9.23)

β和α由式(9.13)和(9.14)所确定:

$$U = \frac{\sum_{i,N} E_i \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}}{\sum_{i,N} \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}}$$
(9.24)

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{i,N} N \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}}{\sum_{i,N} \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}}$$
(9.25)

然而, 要确定 β 和 α , 我们再一次应用熵这大家熟知的惯例. 将式(9.23)写成连续形式为

$$\rho_{gc}(N, q_{\nu}, p_{\nu}) = \frac{\exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu}) + \alpha N\}}{\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu}) + \alpha N\}}$$
(9.26)

与正则情况类似,分母仍写成为

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \exp\{-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu}) + \alpha N\}$$
 (9.27)

现在 3 称为巨配分函数. 我们将看到, 其意义与正则配分函数 Z 类似.

我们知道,一般讲,熵可以写成系综平均,

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle \tag{9.28}$$

对巨正则分布,式(9.28)可以明确地写成

$$S(\beta, V, \alpha) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \rho_{gc}(N, q_{\nu}, p_{\nu}) [k \ln \mathcal{Z} + k\beta H(q_{\nu}, p_{\nu}) - k\alpha N]$$
(9.29)

现在,在系综平均的过程中,我们不但要对所有相空间点积分,而且必须对所有可能的粒子数相加.

在式(9.29)方括号中的第一项既不与相空间点有关,也不与粒子数有关,因此可以拿出积分号外,故剩下的只是 ρ_{gc} 的归一化. 由第二项简单地得到能量平均值的定义,

$$\langle H(q_{\nu}, p_{\nu}) \rangle = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \rho_{gc}(N, q_{\nu}, p_{\nu}) H(q_{\nu}, p_{\nu})$$
 (9.30)

最后一项相当于平均粒子数

$$\langle N \rangle = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3n}q \int d^{3N}p \rho_{gc}(N, q_{\nu}, p_{\nu})N$$
 (9.31)

因此式(9.29)可以重写为

$$S(\beta, V, \alpha) = k \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \alpha) + k\beta \langle H \rangle - k\alpha \langle N \rangle \tag{9.32}$$

此式与(7.27)类似. 若我们将平均能量 $\langle H \rangle$ 与热力学内能 U 等同, 粒子数平均值 $\langle N \rangle$ 与热力学粒子数等同,则 α 与 β 可以在式(9.32)中得出. 必须注意, β 是U 与 α 的函数(根据式(9.24)),而 α 是 $\langle N \rangle$ 与 β 的函数(根据式(9.25)),

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \beta}{\partial U} \frac{\partial}{\partial \beta} k \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \alpha) + k \frac{\partial \beta}{\partial U} U + k\beta$$
 (9.33)

我们必须考虑到 $\mathcal{Z}(\beta, V, \alpha)$ 仅仅是对显含的 β 求导, 对隐含的 $\alpha(\beta, \langle N \rangle)$ 不求导. 这是因为 α 与 U 无关, 而 k $\ln \mathcal{Z}$ 一开始就对 U 求导. 我们很容易确信 $\partial(k \ln \mathcal{Z})/\partial \beta = -kU$, 因此

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = k\beta, \quad \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$$
 (9.34)

进一步我们有

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} \frac{\partial}{\partial \alpha} k \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \alpha) - k \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} \langle N \rangle - k\alpha \qquad (9.35)$$

而且有 $\partial(k\ln\mathcal{Z})/\partial\alpha = -k\langle N\rangle$ (同样我们要注意只对显含的 α 导数),由于 $dS = dU/T + PdV/T - \mu dN/T$ (例如参考式(3.1)),上式成为

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = -\frac{\mu}{T} = -k\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{\mu}{kT}$$
 (9.36)

这就确定了 α 与 β . 现在让我们回忆式(4.111)的巨热力学势. 因此,式(9.32)对我们有更多的用途. 若把 α 与 β 代入并略微改变一点,我们得

$$U - TS - \mu \langle N \rangle = -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \tag{9.37}$$

由于式(4.111), 我们可以根据下式从巨配分函数计算巨热力学势 4:

$$\phi(T, V, \mu) = -kT\ln\mathcal{Z}(T, V, \mu) \tag{9.38}$$

从热力学,我们知道了系统在给定的 T, V, 和 μ 下的巨热力学势 ϕ ,与在给定的 T, V,和 N 下知道了系统的自由能,或一孤立系统在给定的 E, V,和 N 下知道了熵具有相同的意义.因此,巨配分函数提供了计算系统的所有热力学量的知识.

由于巨配分函数 ≇的重要意义,我们再一次把它写下来.正如正则分布那样,在应用到不可分辨粒子时必须加上吉布斯校正因子 1/N!

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \exp[-\beta H(q_{\nu}, p_{\nu}) - \mu N)] \qquad (9.39)$$

吉布斯因子保证了这样的事实,即只是由于 N 个粒子的记数不同不是系统不同的微观态.对可分辨粒子,这个因子不出现.应用式(9.39),我们得到巨配分函数一个很重要的关系式:

$$\mathscr{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \left(\exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} \right)^{N} Z(T, V, N)$$
 (9.40)

$$Z(\beta, N, V) = \sum_{E} \exp\{-\beta E\} g(E, N, V)$$
 (9.41)

这里的 E 不再是一固定量,而只有其平均值 $\langle E \rangle = U$ 才固定. 另外,温度 $T = (k\beta)^{-1}$ 为一固定值,由热源所决定.

巨正则配分函数 \mathscr{L} 是在一定的温度 T,体积 V,与一定粒子数 N 下的正则配分函数 Z,以权重 $\exp[\beta\mu N]$ 相加而成(式(9.40)). 然而,粒子数 N 不再是固定的,只有其平均值和化学势具有固定值,被粒子源所决定.

一般讲,式(9.40)可以用无相互作用的系统来评价.对这样的系统,我们有(不可分辨粒子)

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^{N}$$
 (9.42)

若将此代入式(9.40), 可得

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} Z(T, V, 1) \right]^{N}$$
$$= \exp\left\{ \exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} Z(T, V, 1) \right\}$$
(9.43)

因此,我们可以对很多已经在正则形式中处理过的问题直接写出 Z(T, V, μ). 作为一个例子,我们可以证明对理想气体巨正则系综与其它两系综得到同样的结果.

例 9.1 巨正则系综中的理想气体

根据式(9.43)计算 $Z(T, V, \mu)$ 是很容易的. 对一理想气体(例 7.1)我们有

$$Z(T, V, 1) = \frac{V}{\lambda_3}$$

其中

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2}$$

因而得

$$\mathscr{Z}(T, V, \mu) = \exp\left\{\exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\}V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right\}$$

巨正则势为

$$\phi(T, V, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = -kT \exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} V\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

从它立即可以得状态方程

$$-\frac{\partial \phi}{\partial T}\Big|_{V,\mu} = S(T, V, \mu) = \exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} k\left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT}\right]$$
(9.44)

$$-\frac{\partial \phi}{\partial V}\Big|_{T, \mu} = p(T, V, \mu) = kT \exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{9.45}$$

$$-\frac{\partial \phi}{\partial \mu}\Big|_{T, V} = N(T, V, \mu) = \exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$$
 (9.46)

若将式(7.46)代入式(9.45)和(9.44),可以得到理想气体的状态方程与大家熟知的理想气体熵公式. (例 9.1 完)

我们想用另外方法把式(9.38)写出. 热力学势 🛊 被定义为

$$\phi = U - TS - \mu N \tag{9.47}$$

由于欧拉关系式(参考式(2.72))

$$U = TS - pV + \mu N \tag{9.48}$$

式(9.47)与(9.38)也可以用如下的公式表示

$$-\frac{\phi}{kT} = \frac{pV}{kT} = \ln \mathcal{Z} \tag{9.49}$$

在理想气体的情况下,正像例 9.1 所讨论, $\ln \mathcal{Z} = N$. (9.49)式的意义在于对实际气体,可以用级数展开(参阅本书第四部分). 这样, (9.49)式直接给出了实际气体的状态方程.

在这一节的最后,我们还将注意到我们对推导巨正则配分函数的规定具有很普遍的性质,并且在特殊情况下可以用来推导不同的实际的状态方程。这意思是,我们很清楚联系所有配分函数的数学运算。这就是拉普拉斯变换!有时它可以方便地考虑另外的热力学变量来代替 (E, V, N), (T, V, N)或 (T, V, μ) , 例如(T, P, N).则相应的配分函数可以通过另外一个拉普拉斯变换得到。在我们的这个例子,可从正则配分函数以一个拉普拉斯乘子 γ 作如下拉普拉斯变换而得到。

$$\Xi(T, p, N) = \sum_{V} \exp[-\gamma V p] Z(T, V, N)$$
 (9.50)

这个配分函数计算对一具有一定的温度、粒子数和压强的系统是很方便的. 这里, 体积不再是固定的, 但在一定的压强下, 一个体积的平均值 $\langle V \rangle$ 将被确定.

所有到现在为止处理过的配分函数的对数与热力学势的联系如下所示:

$$g \leftrightarrow S = k \ln g$$

$$Z \leftrightarrow F = -kT \ln Z$$

$$\mathcal{Z} \leftrightarrow \phi = -kT \ln \mathcal{Z}$$
(9.51)

 Ξ 也可以与一个热力学势联系如下: 让 ρ Ξ 表示与 Ξ 有关的相空间密度,

$$\rho_{\Xi} = \frac{\exp\{-\beta H - \gamma p V\}}{\sum \int d^{3N}q \int d^{3N}p \frac{1}{h^{3N}} \exp\{-\beta H - \gamma p V\}}$$
(9.52)

则我们有

$$S = \langle -k \ln \rho_{\Xi} \rangle = \sum_{V} \int \frac{d^{3N}q \ d^{3N}p}{h^{3N}} \rho_{\Xi} \{ k \ln \Xi(T, P, N) + k\beta H + k\gamma p V \}$$

$$= k \ln \Xi + k\beta \langle H \rangle + k\gamma p \langle V \rangle$$
(9.53)

或 $-kT \ln \Xi = U - TS + k\gamma Tp(V)$. 经过一个类似在情况 \mathcal{Z} 中完成过的过程, 并把 γ 与 β 等同, 就可得:

$$G = -kT \ln\Xi \tag{9.54}$$

因此, 吉布斯自由焓就是与 E相应的热力学势(参考第4章).

巨正则系综的涨落

在前一节中我们计算了找到巨正则系综中一系统处于粒子数 N 以及相空间点i 的概率 $p_{i,N}$:

$$p_{i, N} = \frac{1}{2} \exp\{-\beta (E_i - \mu N)\}\$$
 (9.55)

这里 E_i 是系统在相格 i 中相应的能量, \mathcal{L} 是巨正则配分函数,

$$\mathscr{Z} = \sum_{i=N} \exp\{-\beta(E_i - \mu N)\}$$
 (9.56)

与正则系综类似,从式(9.55)我们可以计算找到一系统在能量 E(不管在什么微观态 i)和粒子数 N 的概率 p(E,N):若 $g_N(E)$ 是粒子数 N 时能量区间在E 与E+dE 之间的微观状态数,则

$$p(E, N) = \frac{1}{\mathscr{Z}} g_N(E) \exp\left[-\beta (E - \mu N)\right] \qquad (9.57)$$

而巨配分函数则为

$$\mathscr{Z} = \sum_{N=1}^{\infty} \int_{0}^{\infty} dE \, g_N(E) \exp\{-\beta (E - \mu N)\}$$
 (9.58)

若粒子数固定为 N,则巨正则系综的能量分布与正则系综相同.然而,仍有一个粒子数分布存在.我们可以计算能量与粒子数的最概然值:

$$\frac{\partial p(E, N)}{\partial E}\Big|_{E=E} = 0 \Rightarrow \frac{\partial g_N(E)}{\partial E}\Big|_{E=E} = \beta g_N(E^*)$$
 (9.59)

由于 $g_N(E) \approx \Omega(E, V, N)/\Delta E$, 这个巨正则系综的能量最概然值与正则系综一样, 为

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=E^*} = \frac{1}{T} \tag{9.60}$$

并且也与粒子数固定的微正则情况一样. 最概然粒子数 N*必须遵从

$$\frac{\partial p(E, N)}{\partial N}\Big|_{N=N} = 0 \Rightarrow \frac{\partial g_N(E)}{\partial N}\Big|_{N=N} = -\beta \mu g_N(E)$$
 (9.61)

或

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{N=N} = -\frac{\mu}{T} \tag{9.62}$$

即 N*与微正则系综的给定粒子数是一致的. 与正则系综类似, 由于

$$\langle E \rangle = \phi + TS + \mu N \tag{9.63}$$

我们有 $N^* = \langle N \rangle = N_{mc}$ 以及 $E^* = \langle E \rangle = E_{mc}$,这一平均能量是 ϕ 的勒让德逆变换,而且与热力学内能一致.相应地我们可以计算平均粒子数:

$$\langle N \rangle = \sum_{i, N} N p_{i, N} = \frac{1}{2!} \sum_{i, N} N \exp\{-\beta (E_i - \mu N)\}$$

$$= \frac{\partial}{\partial \mu} (kT \ln \mathcal{Z})_{T, V} = -\frac{\partial \phi}{\partial \mu} \Big|_{T, V}$$
(9.64)

平均粒子数 $\langle N \rangle$ 与热力学粒子数 $N = -\partial \phi/\partial \mu \mid_{T,V}$ 一致,等于微正则系综中的固定粒子数. 在巨正则系综对平均值的偏离用分布的标准偏差给出,

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \tag{9.65}$$

愐

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{i \in \mathbb{N}} N^2 p_{i, N} = \frac{1}{2!} \sum_{i \in \mathbb{N}} N^2 \exp\{-\beta (E_i - \mu N)\} = \frac{(kT)^2}{2!} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{Z} \Big|_{T, V}$$
 (9.66)

由于 $kT\partial Z/\partial \mu \mid_{T, V} = \mathcal{Z}\langle N \rangle$,

$$\langle N^2 \rangle = \frac{kT}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \mu} (\mathcal{Z}\langle N \rangle)_{T, V} = \langle N \rangle^2 + kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_{T, V}$$
 (9.67)

$$\sigma_N^2 = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_{T, V} = kT \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{T, V}$$
 (9.68)

在最后一个式子中, $\langle N \rangle$ 已经用热力学粒子数 N 代替. 热力学量 $\partial N/\partial \mu$ $\mid_{T,V}$ 可以用系统的压缩系数 κ 代替.

对强度变量的吉布斯-杜哈姆关系式(2.74)为

$$\mathrm{d}\mu = v\mathrm{d}p - s\mathrm{d}T \tag{9.69}$$

其中 v = V/N, s = S/N, 当温度与压强为常数时, 导致

$$\frac{\partial \mu}{\partial v}\Big|_{T} = v \frac{\partial p}{\partial v}\Big|_{T} \tag{9.70}$$

现在,我们将 T, V, N 作为独立变量,压强为它们的函数 p(T,V,N). 然而,压强与温度是强度量,而体积与粒子数是广延量.因此,压强不可能单独地依赖于量 V 与N,而只能依赖其强度组合 v=V/N.因而函数 p(T,V,N)必须是其特殊的形式 p(T,V/N)或p(T,v). 当然,这是强度量的零级均匀近似的结果. 压强 p(T,V/N)特殊的形式,现在允许我们对式 (9.70)的右边重写对 N 的导数,与对 V 求导那样. 也就是根据链规则,我们有

$$\frac{\partial}{\partial N} p(T, V/N) \Big|_{T, V} = \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)} p(T, V/N) \Big|_{T} \frac{\partial \left(\frac{V}{N}\right)}{\partial N} \Big|_{V}$$

$$= -\frac{V}{N^2} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)} p(T, V/N) \Big|_{T}$$
(9.71)

在另一方面,N 为常数时,对V 的导数为

$$\frac{\partial}{\partial V} p(T, V/N) \Big|_{T, N} = \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)} p(T, V/N) \Big|_{T} \frac{\partial \left(\frac{V}{N}\right)}{\partial V} \Big|_{N}$$

$$= \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)} p(T, V/N) \Big|_{T} \tag{9.72}$$

比较(9.71)与(9.72), 我们得到等式

$$\frac{\partial p}{\partial N}\Big|_{T=V} = -\frac{V}{N} \frac{\partial p}{\partial V}\Big|_{T=N} \tag{9.73}$$

代入(9.70)的右边得

$$\frac{\partial \mu}{\partial N}\Big|_{T, V} = -\left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{\partial p}{\partial V}\Big|_{T, N} \tag{9.74}$$

化学势的导数就表示为压缩系数 $\kappa = -(1/V)\partial V/\partial p \mid_{T,N}$. 将(9.74)代入(9.68)得到最后的结果

$$\frac{\sigma_N^2}{N^2} = \frac{kT}{V} \kappa \quad \vec{\mathfrak{R}} \quad \frac{\sigma_N}{N} = \sqrt{\frac{kT}{V} \kappa} \tag{9.75}$$

由于压缩系数为一强度量, 粒子数相对于 N 的相对涨落在体积很大时, 以 $1/\sqrt{V}$ 形式趋于零, 或者, 在热力学极限($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, N/V = 常数), 为 $O(1/\sqrt{N})$. 对具有大量粒子的系统, 在巨正则系综中对平均值的偏离是小到趋于零的.

然而,这只是在压缩系数具有有限值时才正确. 也有例外的情况,例如气-液相变时. 在麦克斯韦结构情况下(第3章),我们已经注意到有无限大的压缩性. 这里尤其是在气体的临界点,粒子数的涨落在两种相都变化得很大,在临界点处可以以乳光的形式从实验上观察到. 大的涨落相当于气体到液滴的短时间的凝聚,液滴很快又被蒸发. 这涨落在临界点处变得很大,这里有 $\rho_{\rm fl} \approx \rho_{\rm gas}$ 而且对光产生一强烈的衍射(乳光). 在两个重原子核在碰撞时也会发生相变的临界涨落. 在这种情况下,我们把核物质的相处理为,例如, π 介子凝聚或向夸克-胶子等离子体的转变. 临界涨落是核子截面增加的结果,导致不同的聚合行为(与流体力学比较).*

现在,我们转向能量的标准偏差. 平均能量为

M. Gyulassy, W. Greiner: Annals of Physics, 109(1977)485

$$\langle E \rangle = \sum_{i, N} E_{i} p_{i, N} = \frac{1}{2} \sum_{i, N} E_{i} \exp\{-\beta (E_{i} - \mu N)\}$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z}\Big|_{z, V}$$
(9.76)

在上面的偏导数中, 逸度 $z = \exp[\beta \mu]$ 保持不变, 在导数中已经以下标 z 表出. 量 $\langle E^2 \rangle$ 可以简单地计算如下:

$$\langle E^{2} \rangle = \sum_{i, N} E_{i}^{2} p_{i, N} = \frac{1}{\mathscr{Z}} \frac{\partial^{2}}{\partial \beta^{2}} \mathscr{Z} \Big|_{z, V}$$

$$= \frac{1}{\mathscr{Z}} \frac{\partial}{\partial \beta} (-\mathscr{Z} \langle E \rangle) \Big|_{z, V} = \langle E \rangle^{2} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \Big|_{z, V}$$
(9.77)

因而有

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \mathcal{Z} \Big|_{z, V} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \Big|_{z, V}$$
 (9.78)

若将 $\langle E \rangle = U$ 代入,就得对平均能量的相对偏离为

$$\frac{\sigma_E^2}{U^2} = \frac{kT^2}{U^2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z, V} \tag{9.79}$$

这一表达式与式(7.124)并不完全一致. 那里, 代替 $\partial U/\partial T \mid_{z, V}$ 的是 $\partial U/\partial T \mid_{N, V}$. 然而, 这两个偏导数的关系来源于 U(T, V, N(T, V, z)), 粒子数在巨正则情况下依赖于(T, V, μ)或(T, V, z),

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{z, V} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, N} + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{T, V} \left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{V, z} \tag{9.80}$$

这里 $\partial U/\partial T \mid_{N, V} = C_V$ 与式(7.124)一样. 现在我们重新写出(9.80)中的后面一项,对 $N(T, V, \mu)$,我们有($\mu = kT \ln z$),

$$\frac{\partial N}{\partial T}\Big|_{V,z} = \frac{\partial N}{\partial T}\Big|_{V,\mu} + \frac{\partial N}{\partial \mu}\Big|_{T,V} \frac{\partial \mu}{\partial T}\Big|_{V,z} \tag{9.81}$$

若我们考虑 $V = 常数时 N(T, V, \mu)$ 的全微分,

$$dN = \frac{\partial N}{\partial T} \Big|_{V, \mu} dT + \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{V, T} d\mu$$
 (9.82)

则对 dN = 0 有

$$\frac{\partial N}{\partial T}\Big|_{V, \mu} = -\frac{\partial N}{\partial \mu}\Big|_{V, T} \frac{\partial \mu}{\partial T}\Big|_{N, V} \tag{9.83}$$

注意这里 dN=0 导致式(9.82)的右边出现了 $\partial_{\mu}/\partial T \mid_{N, V}$, 即在 N, V 不变情况下的偏导数.

将此代入式(9.81), 并由 $\partial \mu/\partial T \mid_{V,Z} = \mu/T$, 得

$$\frac{\partial N}{\partial T}\Big|_{V_{0,T}} = \frac{\partial N}{\partial \mu}\Big|_{V_{0,T}} \left(\frac{\mu}{T} - \frac{\partial \mu}{\partial T}\Big|_{N_{0,T}}\right) \tag{9.84}$$

$$\frac{\partial U}{\partial N}\Big|_{T, V} = \mu + T \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{T, V} = T\Big(\frac{\mu}{T} - \frac{\partial \mu}{\partial T}\Big|_{N, V}\Big)$$
(9.85)

在最后一步中, 我们应用了麦克斯韦关系式(4.122), 即 $-\partial S/\partial N \mid_{V,T} = \partial \mu/\partial T \mid_{V,N}$. 将其代入式(9.84) 和(9.80) 得

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{z, V} = C_V + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{V, T} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{T, V} \right)^2$$
 (9.86)

能量的相对涨落由两部分组成(考虑式(9.68)):

$$\frac{\sigma_E^2}{U^2} = \frac{kT^2}{U^2} C_V + \left(kT \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{V, T} \right) \left(\frac{1}{U} \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{T, V} \right)^2
= \frac{\sigma_{\text{can}}^2}{U^2} + \frac{\sigma_N^2}{U^2} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{T, V} \right)^2$$
(9.87)

也就是说,在正则系综中我们已经知道的部分,加上由于粒子数变化引起的部分.在巨正则系综中总的涨落是要大于正则系综的,但在 $N
ightarrow \infty$ 时以 $O(1/\sqrt{N})$ 趋向于零.这就是为什么所有的系综(微正则,正则,巨正则)对大量粒子的系统都具有同样结果的理由.

我们已经证明了,可以从正则配分函数 $Z(\beta, V, N)$ 用逆拉普拉斯变换计算状态密度 $g_N(E)$,它与微正则量 $\Omega(E, V, N)$ 密切相关.相应地,也可以从巨配分函数 \mathcal{Z} 计算正则配分函数.为了证明这一点,最好从式(9.40)出发:

$$\mathscr{Z}(T, V, z) = \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z(T, V, N)$$
 (9.88)

形式上,在式(9.88)中我们也可以允许变量 $z = \exp[\beta\mu]$ 的复数值. 然后式(9.88)只是解析函数 $\mathfrak{L}(z)$ 的泰勒展开. 从函数理论,已经知道如何确定展开系数 $a_N = Z(T, V, N)$.

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\partial K} \frac{\mathcal{Z}(T, V, z)}{z^{N+1}} dz$$
 (9.89)

其中的积分是围绕着点 z=0 在式(9.88)的收敛半径以内的球积分. 对无相互作用的系统,式(9.89)没有意义,因为

$$\mathscr{Z}(T, V, z) = \exp\{zZ(T, V, 1)\} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^N}{N!} [Z(T, V, 1)]^N \qquad (9.90)$$

导致大家熟知的式子

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^{N}$$
 (9.91)

第三部分

量子统计





第 10 章

密度算符

基础

经典统计的出发点,是认识到对一个给定了宏观(热力学)状态量的系统,可以假定有很多微观态.在系综理论的框架上,只要几个很普遍的假设,就能推导出系统在一定微观态的概率密度.所有可观察量就根据概率密度对所有可能的微观态作平均而得.现在将这个概念转换到量子系统.

为此目的,我们首先考虑如何去定义一个量子力学微观态.在经典统计中,一个微观态相当于相空间的一定点 (r_i, p_i) .然而,对量子系统,用同样方法对粒子定义坐标与动量是不可能的.在量子力学里以系统的波函数 $\Psi(r_1, \dots, r_N, t)$ 随时间的变化来代替经典的相空间轨迹 $(r_i(t), p_i(t))$.我们现在仍来考虑一个具有一定的宏观变量 E, V, N 的孤立系统,该系统的总波函数为薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \hat{H}(\mathbf{r}_i, \hat{\mathbf{p}}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$
 (10.1)

的解,由于一个孤立系统即使在量子力学里,其总能量也是一个守恒量(因此方程(10.1)中的 \hat{H} 不显含时间),方程(10.1)中含时间的部分可以分开,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \Psi_E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \exp\left\{-i\frac{Et}{\hbar}\right\}$$
 (10.2)

其中本征函数 Ψ_E 满足定态薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi_E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi_E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \tag{10.3}$$

一般讲,由于式(10.3)只有一定能量本征值的解,因而系统的总能量 E 只能假定具有一定值.然而,对一个具有宏观大小的系统,其能量本征值彼此非常接近,而且简并使许多解具有同一

能量 E. 我们已经计算过一个以微正则处理的, 具有 N 个量子粒子的系统在一个盒子中的例子 (参考第 5 章).

此外,从实际观点看,对一个宏观系统严格确定一个能量是不现实的. 因此(正如经典的微正则系综),我们允许一个小的不确定值 ΔE . 因此,存在着一系列具有能量本征值在 E 与 E + ΔE 之间的状态. 当然,这样处理对系统具有连续能谱时更有效. 特殊的微观态相当于不同的波函数 $\Psi_E^{(i)}(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N)$. 我们可以简单地通过数出本征值在能量 E 与 E + ΔE 之间的状态数来得到微正则量 $\Omega(E,V,N)$,或对连续谱确定状态密度 g(E),并由 $\Omega(E)=g(E)\Delta E$ 来获得.

我们从与量子微正则处理理想气体完全一样的方法开始。在量子力学情况下,我们对具有能量 E 与 $E + \Delta E$ 之间的状态 $\Psi_E^{(i)}$ 作平均。代替在经典中能壳 $E \leq H(r_i, p_i) \leq E + \Delta E$ 之间的相空间点平均,然而,一个微观态 $\Psi_E^{(i)}$ 对一任意可观察量 $f(r_i, p_i)$ 不是得到一确定值,而是 f 被测定为某值,只能是具有一定的概率。

在量子力学中,每一个可观察量 $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ 对应于一个厄米算符 $\hat{f}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$. 这算符有一系列的本征函数 $\phi_f(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)$,即

$$\hat{f}\phi_f = f\phi_f \tag{10.4}$$

每一个本征值 f 相当于被观察量 $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ 的可能出现的观察值. 在一微观态 $\mathbf{\Psi}_{\mathbf{E}}^{(i)}$,可以以如下的量子力学概率幅度测量到本征值 f:

$$\langle \phi_f | \Psi_E^{(i)} \rangle = \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \phi_f^{\star} (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_E^{(i)} (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$
 (10.5)

上式表示 $\Psi_E^{(i)}$ 具有 ϕ_f 状态的概率幅度(具有(10.5)式所表达的与 ϕ_f 的重叠). 因此,即使对一固定的微观态,我们也只能得到可能观察量的概率分布. 若有人完成了在一系列相同系统中对可观察量 $f(\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_i)$ 在同样的微观态 $\Psi_E^{(i)}$ 上的测量,每一个本征值 f 以概率 $|\langle \mathbf{p}_f | \Psi_E^{(i)} \rangle|^2$ 出现,量子力学对所有观察量的平均值就是期望值

$$\langle \Psi_E^{(i)} | \hat{f} | \Psi_E^{(i)} \rangle = \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \Psi_E^{*(i)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{f}(\hat{\mathbf{r}}_i, \dots, \hat{\mathbf{p}}_i) \Psi_E^{(i)}(\mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$$
(10.6)

在量子统计中,要加上另一个平均.人们不再能告诉系统到底在哪个特殊微观态 $\Psi_{k}^{(i)}$ 上. 若现在对可观察量f在一系列相同系统中完成一个测量,只能测量到以概率 ρ_{i} 为权重的量子力学期望值的平均,

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{i} \rho_{i} \langle \Psi_{E}^{(i)} | \hat{f} | \Psi_{E}^{(i)} \rangle$$
 (10.7)

然而,这不是统计平均的最一般表达,因为这儿只考虑了对角期望值 $\langle \Psi_E^{(i)} | \hat{f} | \Psi_E^{(i)} \rangle$.在量子力学中,还有些可测量量依赖于任意矩阵元 $\Psi_E^{(i)} | \Psi_E^{(k)} \rangle$,从而把式(10.7)扩充为

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{i,k} \rho_{ki} \langle \Psi_E^{(i)} \mid \hat{f} \mid \Psi_E^{(k)} \rangle \qquad (10.8)$$

量 ρ_{ik} 为矩阵元 $\langle \Psi_E^{(i)} | \hat{f} | \Psi_E^{(k)} \rangle$ 对可观察量 \hat{f} 的统计平均值 $\langle \hat{f} \rangle$ 贡献的概率. 从对角表象式 (10.7)转变为(10.8)不难表达,若我们将状态 $\Psi_E^{(i)}$ 用一完全系列 ϕ_k 展开,

$$\Psi_E^{(i)} = \sum_{k} a_k^{(i)} \phi_k \tag{10.9}$$

将此代入式(10.7)得

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{i} \rho_{i} \sum_{k,k'} a_{k}^{(i)*} a_{k}^{(i)} \langle \phi_{k} \mid \hat{f} \mid \phi_{k'} \rangle = \sum_{k,k'} \left(\sum_{i} \rho_{i} a_{k}^{(i)*} a_{k}^{(i)*} \right) \left\langle \phi_{k} \mid \hat{f} \mid \phi_{k'} \right\rangle \quad (10.10)$$

在括号内的表示式现在与一般的概率 $\rho_{k'k}$ 相同, 它包括了非对角项,

$$\rho_{k'k} = \sum_{i} \rho_{i} a_{k}^{(i)} a_{k}^{(i)*}$$
 (10.11)

因而我们从式(10.10)得到表达式

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{k,k'} \rho_{k'k} \langle \phi_k \mid \hat{f} \mid \phi_{k'} \rangle \qquad (10.12)$$

我们现在可以把 $\rho_{k'k}$ 理解为算符 $\hat{\rho}$ 以基矢 ϕ_k 表达的矩阵元 $\rho_{k'k} = \langle \phi_{k'} | \hat{\rho} | \phi_k \rangle$. 则式(10.12)为

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{k=k'} \langle \phi_{k'} \mid \hat{\rho} \mid \phi_k \rangle \langle \phi_k \mid \hat{f} \mid \phi_{k'} \rangle \qquad (10.13)$$

或,由于基矢的闭合关系式,

$$1 = \sum_{k} | \phi_{k} \rangle \langle \phi_{k} | \qquad (10.14)$$

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{k'} \langle \phi_{k'} \mid \hat{\rho} \, \hat{f} \mid \phi_{k'} \rangle = \operatorname{tr}(\hat{\rho} \, \hat{f})$$
 (10.15)

如上所见,一个可观察量 \hat{f} 的统计平均相当于算符 \hat{f} 与一个统计算符 $\hat{\rho}$ (密度算符)的乘积的迹. 在任意基矢下的矩阵元 ρ_{ki} ,正是可观察量 \hat{f} 的矩阵元 $\langle i | \hat{f} | k \rangle$ 对统计平均做贡献的概率(见式 (10.12)).

从量子力学我们知道,对一个算符的迹的定义为: $\operatorname{tr}\hat{O} = \sum_k \langle \phi_k \mid \hat{O} \mid \phi_k \rangle$. 迹正是一个算符在任意基矢下的期望值(对角矩阵元)之和. 其值与基矢的选择无关,由于 $\phi_k = \sum_i S_{ki} \Psi_i$,很快就得

$$\sum_{k} \langle \phi_{k} | \hat{O} | \phi_{k} \rangle = \sum_{k, i, j} S_{ki}^{*} S_{kj} \langle \Psi_{i} | \hat{O} | \Psi_{j} \rangle$$

$$= \sum_{ij} \delta_{ij} \langle \Psi_{i} | \hat{O} | \Psi_{j} \rangle = \sum_{i} \langle \Psi_{i} | \hat{O} | \Psi_{i} \rangle$$
(10.16)

转换基矢 \$ 的幺正性是必须的.

当然,若我们用算符或可观察量的本征态作为基矢,则表达式(10.15)还原到我们最初的公式(10.7). 在这基矢里,我们有 $\rho_{ik}=\rho_i\delta_{ik}$ 或 $\langle i|\hat{f}|k\rangle=\langle i|\hat{f}|i\rangle\delta_{ik}$.

量子力学里计算统计平均值的式子(10.15)完全与经典统计的系综平均类似.

$$\langle f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$$
 (10.17)

唯一不同的是,在量子力学中,不是对所有相空间点 (r_i, p_i) 求和,而是对覆盖所考虑的系统的

希耳伯特(Hilbert)空间的所有态求和.量子统计中的密度算符与经典统计力学中相空间密度具有同样的作用.在量子力学中,对于相空间密度用一个算符表示的必要性是很清楚的,因相空间密度本身也是一个经典可观察量,而在量子力学中,我们对每一个经典可观察量都用一个算符来表示.

$$\rho(\mathbf{r}_1, \, \cdots, \, \mathbf{r}_N, \, \mathbf{p}_1, \, \cdots, \, \mathbf{p}_N, \, t) \rightarrow \hat{\rho}(\hat{\mathbf{r}}_1, \, \cdots \hat{\mathbf{r}}_N, \, \hat{\mathbf{p}}_1, \, \cdots, \, \hat{\mathbf{p}}_N, \, t) \tag{10.18}$$

原则上,我们可以写出三种经典系综的密度算符,我们只要将在经典相空间出现的可观察量用算符重新写出.

然而,在我们这样做以前,我们必须更细致地研究统计平均与量子力学平均之间的差别, 以及密度算符的一般性质.

纯态与混合态

若一量子力学系统处在一定的微观态上,以态矢量 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 描写,我们称之为它处于纯态.另一方面,若系统以概率 ρ_i 分别处于许多不同的微观态 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 上,我们称之为它处于混合态.我们现在来证明,混合态与纯态一样可以完全用密度算符的矩阵元来描述,即密度矩阵已知,任意可观察量的量子力学平均以及统计平均都可以计算.

为此目的,我们首先把密度算符以任意的基矢 | ﴿ 》用秋拉克(Dirac) 符号表示如下

$$\hat{\rho} = \sum_{k,k'} | \phi_{k'} \rangle \rho_{k'k} \langle \phi_k | \qquad (10.19)$$

根据前面一节,对角矩阵元 $\rho_{kk} = \langle \phi_k | \hat{\rho} | \phi_k \rangle$ 正是系统处于 $| \phi_k \rangle$ 的概率,而非对角元 $\rho_{k'k} = \langle \phi_{k'} | \hat{\rho} | \phi_k \rangle$ 给出系统自发地从状态 $| \phi_k \rangle$ 跃迁到另一状态 $| \phi_{k'} \rangle$ 的概率. 若我们让系统在任一状态 $| \Psi^{(i)} \rangle$ 的概率为 ρ_{ii} , 而对 $i \neq k$, $\rho_{ik} = 0$, 密度算符是对角的(状态具有明确规定的概率):

$$\hat{\rho} = \sum_{i} | \Psi^{(i)} \rangle \rho_{ii} \langle \Psi^{(i)} | \qquad (10.20)$$

这里我们假定状态 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 构成一正交系. 这正交性常常可以通过施密特(Schmidt)步骤获得. 纯态定义为在(10.20)的求和中只有一个态矢量有贡献. 对混合态,则有几个项有贡献,即不可能完全确定系统在哪个态. 注意状态 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 不一定充满全部希耳伯特(Hilbert) 空间,他们只是覆盖了希耳伯特空间的一部分,因而在这空间状态矢量不能精确确定.

若有几个以概率 ρ_{ii} 出现的状态 $|\Psi^{(i)}\rangle$, 这系统处于混合态. 然而, 若只有一个系统的状态 矢量 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 被精确知道, 即 $\rho_{ii}=1$, 而其它为零. 方程(10.20)成为纯态,

$$\hat{\rho}^{\text{pure}} = | \Psi^{(i)} \rangle \langle \Psi^{(i)} | \qquad (10.21)$$

若系统处于被精确地定义的纯态 $|\Psi^{(i)}
angle$ 中,密度算符还原成投影算符

$$P_{|\Psi^{(i)}\rangle} = |\Psi^{(i)}\rangle\langle\Psi^{(i)}| \qquad (10.22)$$

投影于这已知的状态,相应的子空间为一维.密度矩阵只包含对应于态 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 的一个不消失的元,即 $\rho_{ii}=1$,而其它 $\rho_{ik}=0$.然而,注意对于一任意的基矢,一纯态的密度矩阵也可以包括许多不为零的矩阵元.若将式(10.21)转换到另外的基矢,可得

$$\hat{\rho}^{\text{pure}} = \sum_{kk'} | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \Psi^{(i)} \rangle \langle \Psi^{(i)} | \phi_{k'} \rangle \langle \phi_{k'} | = \sum_{kk'} | \phi_k \rangle a_k^{(i)} a_k^{(i)*} \langle \phi_{k'} | \qquad (10.23)$$

若 $a^{(i)}$ 是式(10.9)展开的系数,新基矢密度矩阵为

$$\rho_{kk}^{\text{pure}} = a_k^{(i)} a_k^{(i)*} \tag{10.24}$$

从投影算符的一般性质,

$$P_{|\Psi\rangle}^2 = P_{|\Psi\rangle} \tag{10.25}$$

由于 $|\Psi\rangle\langle\Psi|\Psi\rangle\langle\Psi|=|\Psi\rangle\langle\Psi|$, 当密度矩阵描述一纯态时就有了一个方便的准则. 在这种情况下必须有(与基矢无关)

$$(\hat{\rho}^{\text{pure}})^2 = \hat{\rho}^{\text{pure}} \tag{10.26}$$

在另一方面, 若系统可以有几个(或甚至无穷多个)具有概率 ρ_{ii} 的态 $|\Psi^{(i)}\rangle$, 则状态矢量不固定, 每一个被 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 覆盖的子空间的矢量都有贡献. ρ_{ii} 成为在混合态中发现特殊的分量 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 的概率. 要把它们作为概率解释, 当然必须满足

$$\sum_{i} \rho_{ii} = 1, \quad 0 \le \rho_{ii} \le 1 \tag{10.27}$$

现在我们将证明,若在一种基矢中已知密度矩阵,则所有量子力学可观察量都可以被计算. 让 \hat{f} 为系统的一可观察量,而 $|\phi_f\rangle$ 为本征态,相应的本征值为 f. 最一般的可测量是在纯态 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 中能测到本征值 f 的概率 $|\langle \phi_f | \Psi^{(i)}\rangle|^2$. 这概率可以表示为属于纯态 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 的密度矩阵 $\hat{\rho}^{\text{pure}} = |\Psi^{(i)}\rangle\langle\Psi^{(i)}|$. 让 $P_{|\phi^{(i)}\rangle} = |\phi_f\rangle\langle\phi_f|$ 为投影到可观察量 \hat{f} 属于本征值f 的本征态上的投影算符(与 $\hat{\rho}^{\text{pure}}$ 是投影到 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 上相同). 则有如下恒等式

$$|\langle \phi_f | \Psi^{(i)} \rangle|^2 = \operatorname{tr}(\hat{\rho}^{\operatorname{pure}} P | \phi^{(i)} \rangle)$$
 (10.28)

要证明此恒等式,我们必须用算符 \hat{f} 的本征函数 $|\phi_f\rangle$ 为基矢,重新计算式(10.28)中的迹.

$$\operatorname{tr}(\hat{\rho}^{\text{pure}}P \mid \phi^{(i)}\rangle) = \sum_{f} \langle \phi_{f'} \mid \hat{\rho}^{\text{pure}}\hat{P} \mid \phi_{f}\rangle \mid \phi_{f'}\rangle$$

$$= \sum_{f} \langle \phi_{f'} \mid \Psi^{(i)}\rangle \langle \Psi^{(i)} \mid \phi_{f}\rangle \langle \phi_{f} \mid \phi_{f'}\rangle$$

$$= \langle \phi_{f} \mid \Psi^{(i)}\rangle \langle \Psi^{(i)} \mid \phi_{f}\rangle \qquad (10.29)$$

这里明显地插入了表达式 $\hat{\rho}^{pure} = |\Psi^{(i)}\rangle\langle\Psi^{(i)}|$ 以及 $P_{|\phi(i)\rangle} = |\phi_f\rangle\langle\phi_f|$,并且利用了基矢的正交条件 $\langle\phi_f|\phi_f\rangle = \delta_{ff'}$. 由于存在因子 $\delta_{ff'}$,求和由于必须 f = f'而减少. 非常类似,我们获得对混合态密度矩阵的迹

$$\operatorname{tr}(\left.\hat{\rho}P_{\perp\phi_{f}}\right\rangle) = \sum_{f} \sum_{i} \left\langle \phi_{f'} \left| \boldsymbol{\Psi}^{(i)} \right\rangle \rho_{ii} \left\langle \boldsymbol{\Psi}^{(i)} \left| \phi_{f} \right\rangle \left\langle \phi_{f} \left| \phi_{f'} \right\rangle \right\rangle$$

$$= \sum_{i} \langle \phi_{f} | \boldsymbol{\Psi}^{(i)} \rangle \rho_{ii} \langle \boldsymbol{\Psi}^{(i)} | \phi_{f} \rangle$$

$$= \sum_{i} \rho_{ii} | \langle \phi_{f} | \boldsymbol{\Psi}^{(i)} \rangle |^{2}$$
(10.30)

即在量子力学每一状态 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 出现的概率 $|\langle \phi_f | \Psi^{(i)} \rangle|^2$ 上附加一个统计概率 ρ_{ii} .

一般讲、对一任意算符以及任意基矢 | Ф, > 完成迹的计算得

$$\langle \hat{f} \rangle = \operatorname{tr}(\hat{\rho} \, \hat{f}) = \sum_{ki} \langle \Phi_{k} \mid \Psi^{(i)} \rangle \, \rho_{ii} \langle \Psi^{(i)} \mid \hat{f} \mid \Phi_{k} \rangle$$

$$= \sum_{i} \rho_{ii} \sum_{kk'} \langle \Phi_{k} \mid \Psi^{(i)} \rangle \langle \Psi^{(i)} \mid \Phi_{k'} \rangle \langle \Phi_{k'} \mid \hat{f} \mid \Phi_{k} \rangle$$

$$= \sum_{i} \rho_{ii} \sum_{kk'} a_{k}^{(i)} a_{k}^{(i)*} \langle \Phi_{k'} \mid \hat{f} \mid \Phi_{k} \rangle \qquad (10.31)$$

当然,这与式(10.10),(10.12)和(10.18)是一致的.然而,在式(10.31)中,我们已经看到量子力学平均与统计平均的主要差别,前者用振幅 $a_k^{(i)}$,而后者用概率 ρ_{ii} .振幅 $a_k^{(i)}$ 是一复数具有绝对值和相,而 ρ_{ii} 是一个实数概率.这说明量子力学平均(用波图象来说)将出现相干现象,但统计平均却不会.

例如,让我们考虑被矢量 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 所覆盖的子空间.若系统的矢量 $|\Psi\rangle$ 完全知道,可以用一线性组合表示

$$|\Psi\rangle = \sum_{i} a_i |\Psi^{(i)}\rangle \qquad (10.32)$$

这里 $\{\Psi^{(i)}\}$ 可以补充一些矢量而形成一正交完全的函数系. 其系数 $a_i = \langle \Psi^{(i)} | \Psi \rangle$ 为复数, 具有一定的绝对值与相对的相角(如所周知, 波函数的绝对相角是没意义的). 一可观察量 \hat{f} 的量子力学期望值现在为

$$\langle \Psi \mid \hat{f} \mid \Psi \rangle = \sum_{i,k} a_i^* a_k \langle \Psi^{(i)} \mid \hat{f} \mid \Psi^{(k)} \rangle \qquad (10.33)$$

然而,若我们对一混合态作出纯统计平均,这里状态 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 出现的概率为 ρ_{ii} ,则得

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{i} \rho_{ii} \langle \boldsymbol{\Psi}^{(i)} \mid \hat{f} \mid \boldsymbol{\Psi}^{(i)} \rangle$$
 (10.34)

可以看到,这里没有交叉项.即使我们给出一个系统,其混合态的 pii在数值上与 | ai | 2相当,这 并不失去其普遍性,也不可能得到同样的平均值,因为相角是不包括在统计平均中的.

量子力学平均(10.33)称为相干的,由于其可以干涉;而统计平均(10.34)称为非相干的.

例 10.1 自由电子

一自由电子连同它的自旋、其波函数为

$$\Phi_{k,s}(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp\{ik \cdot r \mid \chi_s$$

其中

$$\chi + 1/2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$
$$\chi - 1/2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

这里 $s = \pm 1/2$ 表示了自旋的两个投影方向. 每一个线性组合

$$\Psi_{k} = a_{+} \Phi_{k, +1/2} + a_{-} \Phi_{k, -1/2} \tag{10.35}$$

是自由哈密顿的本征函数. 两个函数 $\Phi_{k,+1/2}$ 和 $\Phi_{k,-1/2}$ 是正交归一化的, 而且覆盖了每个给定动量或能量本征值的希耳伯特空间的子空间. 根据式(10.35), 在状态 Ψ_k 我们测得自旋 $s=\pm 1/2$ 的概率为 $|a_k|^2$.

如所周知,电子一定的自旋投影相当于一个极化电子波. 例如,对 $a_+=1$ 和 $a_-=0$,波是右手极化,而对 $a_+=0$ 和 $a_-=1$,波是左手极化. 但根据式(10.35),所有相干的线性组合对应于一定的极化状态,一般讲为椭圆极化. 我们可以用极化矢量来描述极化

$$P = \langle \Psi_k \mid \sigma \mid \Psi_k \rangle,$$

这里 σ 为泡里矩阵. 若我们将式(10.35)代入并应用平面波的正交归一化, 得

$$\mathbf{P} = (a_{+}^{*}, a_{-}^{*})\boldsymbol{\sigma} \begin{pmatrix} a_{+} \\ a_{-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{+}^{*} a_{-} + a_{-}^{*} a_{+} \\ i(a_{-}^{*} a_{+} - a_{+}^{*} a_{-}) \\ a_{+}^{*} a_{+} - a_{-}^{*} a_{-} \end{pmatrix}$$

由于 $|a_+|^2 + |a_-|^2 = 1$,我们可以确信常常有|P| = 1,即系统是最大极化的. 然而,若我们在一个电子的统计系综(例如从一热阴极)测量极化,这些电子一般讲完全没有极化. 然而,这不是简单地指在一个非极化的电子流中,两个自旋投影 $s = \pm 1/2$ 以相等的机会出现(这也是线性极化的电子流具有 $|a_+| = |a_-| = 1/\sqrt{2}$ 的情况),在统计系综中,状态矢量在对应于 $s = \pm 1/2$ 的子空间没有被确定. 我们只能给出找到电子在状态 $\Phi_{k_++1/2}$ 或 $\Phi_{k_++1/2}$ 中的实数的概率 ρ_+ 或 ρ_- ,意思是两种状态的所有相对相角都可以出现,相应的对于非相干(统计的)平均的极化矢量为

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \rho_{+} \langle \mathbf{\Phi}_{\mathbf{k}, +1/2} \mid \mathbf{\sigma} \mid \mathbf{\Phi}_{\mathbf{k}, +1/2} \rangle + \rho_{-} \langle \mathbf{\Phi}_{\mathbf{k}, -1/2} \mid \mathbf{\sigma} \mid \mathbf{\Phi}_{\mathbf{k}, -1/2} \rangle$$

$$= \rho_{+} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \rho_{-} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \rho_{+} - \rho_{-} \end{pmatrix}$$

若两个概率为 $\rho_+ = \rho_- = 1/2$, 则这电子流为完全没有极化, $|\langle P \rangle| = 0$. (例 10.1 完)

在这例子中,已经很清楚,若我们不掌握从量子力学可能得到的最大的信息,例如在许多信息(能量,自旋投影等等)中我们只确定了几个(如能量),则用混合态来处理.

现在,在一个状态上的几个量子数常常相当于几个可相互交换的算符,它们可以同时被安排为对角形式.状态矢量没有固定的希耳伯特空间的子空间,现在正好被量子数没有确定的矢量的本征态所覆盖.例如,在上面例子中电子自旋的密度矩阵为

$$\rho_{s, s'} = \begin{pmatrix} \rho_{+} & 0 \\ 0 & \rho_{-} \end{pmatrix}, \ \rho_{+} + \rho_{-} = 1$$
 (10.36)

另一方面, 纯态(10.35)的密度矩阵可以用 a_{\pm} 表示或更简单地用极化矢量来表示,

$$\rho_{s,s'}^{\text{pure}} = \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_+^* & a_-^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_+^* & a_+ & a_-^* & a_+ \\ a_+^* & a_- & a_-^* & a_- \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1 - P_z \end{pmatrix}$$
(10.37)

密度矩阵的性质

密度矩阵满足的一些重要性质可以直接从上两节得出. 从密度矩阵在任意基矢中的矩阵元的定义

$$\rho_{kk'} = \sum_{i} \rho_{i} a_{k}^{(i)} a_{k}^{(i)*}$$
 (10.38)

立即可得到密度矩阵的厄米性质,由于 ρ_i 是实数

$$\rho_{k'k}^* = \rho_{kk'} \quad \vec{\mathfrak{D}} \quad \hat{\rho}^+ = \hat{\rho} \tag{10.39}$$

从归一化 $\sum \rho_i = 1$,可得

$$\sum_{k} \rho_{kk} = \sum_{i} \rho_{i} \left(\sum_{k} |a_{k}^{(i)}|^{2} \right) = 1 \quad \text{if} \quad \text{tr} \hat{\rho} = 1$$
 (10.40)

如已经提到的, 若

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho} \tag{10.41}$$

则密度矩阵表示纯态. 在任意基矢中的矩阵元

$$\rho_{k'k} = \langle \Phi_{k'} | \hat{\rho} | \Phi_{k} \rangle \tag{10.42}$$

被分别解释为系统在状态 $|\Phi_k\rangle$ (概率 ρ_{kk})中的概率,或从状态 $|\Phi_k\rangle$ 自发跃迁到状态 $|\Phi_{k'}\rangle$ 的概率.根据粒子的密度矩阵在坐标空间的表象,

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}' | \hat{\rho} | \mathbf{r} \rangle \tag{10.43}$$

解释为粒子从 r 迁移到 r′的概率. 其对角元 $\rho(r) = \langle r | \hat{\rho} | r \rangle$ 正好是密度在坐标空间的分布. 同样, 动量分布是通过密度矩阵在动量空间的对角元 $\langle p' | \hat{\rho} | p \rangle$ 得到的. 注意由于存在测不准关系, 我们只能单独得到坐标空间分布或动量空间分布, 不可能同时得到两者. 无论如何, 密度矩阵所包含的另外一些信息, 从经典的观点是不可能理解的. 例如, 自发从 r 到 r′的跃迁概率, 没有相应的经典类似.

现在我们来研究密度矩阵随时间的变化.为此目的,我们取随时间变化的特殊状态 $|\Psi^{(i)}(t)\rangle$ (在薛定谔表象中)用它来对概率 ρ_i 作平均.每一个状态矢量满足薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \Psi^{(i)}(t) \rangle = \hat{H} + \Psi^{(i)}(t) \rangle$$
 (10.44)

或其厄米共厄方程

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi^{(i)}(t) | = \langle \Psi^{(i)}(t) | \hat{H}$$
 (10.45)

另一方面, 概率不随时间变化,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\rho_i = 0\tag{10.46}$$

这些概率只确定初始时(t=0) 状态矢量的准确性. 以后,系统根据哈密顿而发展, ρ_i 保持常数一直到受到外界动乱为止. 我们得密度矩阵随时间的变化为

$$-i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \hat{\rho} = i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{i} | \Psi^{(i)}(t) \rangle \rho_{i} \langle \Psi^{(i)}(t) |$$

$$= \sum_{i} | \hat{H} | \Psi^{(i)}(t) \rangle \rho_{i} \langle \Psi^{(i)}(t) | - | \Psi^{(i)}(t) \rangle \rho_{i} \langle \Psi^{(i)}(t) | \hat{H} |$$

$$= \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}$$
(10.47)

或

$$i\hbar \frac{d}{dt}\hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \qquad (10.48)$$

该密度矩阵的运动方程称为冯·诺伊曼(von Neumann)方程,这与经典相空间密度的刘维方程类似:

$$\frac{\mathrm{d}\rho(\mathbf{r}_i,\ \mathbf{p}_i,\ t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}_i,\ \mathbf{p}_i,\ t) + |H,\ \rho| = 0 \tag{10.49}$$

经典的泊松(Poisson)括号 $\{H,\rho\}$,在量子力学中被代之以对易子 $1/i\hbar[\hat{H},\hat{\rho}]$.我们必须强调,不能把冯·诺伊曼方程(10.48)与算符在海森伯(Heisenberg)表象下的动力学方程混淆.后者为

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{O}_{H}(q(t), \ \not p(t), \ t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{O}_{H}(q, \ \not p, \ t) + [\hat{O}_{H}, \ \hat{H}_{H}]$$
 (10.50)

这里所有状态 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 在海森伯表象中与时间无关。由于密度矩阵正是在这些与时间无关的状态 矢量上的投影的线性组合,在海森伯表象中有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\hat{\rho}_H = 0\tag{10.51}$$

对比起来,冯·诺伊曼方程起源于薛定谔表象,在这个表象里,虽然算符明显地与时间相关,但状态矢量 $|\Psi^{(i)}(t)\rangle$ 也与时间有关。对一个任意的算符 \hat{f} 的期望值与时间的关系可以用薛定谔表象得到

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{f} \rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \operatorname{tr}(\hat{\rho} \hat{f}) = \operatorname{tr}\left(i\hbar \frac{d}{dt}(\hat{\rho} \hat{f})\right)$$

$$= \operatorname{tr}\left[\hat{H}, \hat{\rho}\right] \hat{f} + \hat{\rho}\left(i\hbar \frac{\partial \hat{f}}{\partial t}\right)$$

$$= \operatorname{tr}([\hat{H}, \hat{\rho}] \hat{f}) + i\hbar \left(\frac{\partial \hat{f}}{\partial t}\right)$$
(10.52)

这里在薛定谔表象中, \hat{f} 至少明显依赖时间. 一个密度矩阵, 它满足

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0 \tag{10.53}$$

被称为稳定.在这种情况下,与经典的稳定系综完全相似,不可能从时间有关的密度矩阵对时间有关的期望值得到任何帮助.

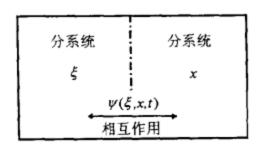


图 10.1 由两个相互有作用的分系统组成的系统

现在我们将从另外的观点再一次考虑密度矩阵. 设想总系统由两个有相互作用的分系统所组成(图 10.1). 对第一个分系统我们给以坐标 ξ , 给第二个分系统以坐标 x. 总的波函数 $\Psi(\xi, x, t)$ 随时间的变化由薛定谔方程所决定

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\xi, x, t) = \hat{H}(\xi, x) \Psi(\xi, x, t)$$
 (10.54)

令 $\hat{S}(x)$ 为一个可观察量,并有一组完整的本征函数 $\phi_s(x)$,它依赖于其中一个分系统的坐标 x.则总的波函数可以用 $\phi_s(x)$ 展开,其展开系数 $\Phi_s(\xi,t)$ 与 ξ 及 t 有关.系统的具有坐标 ξ 的 波函数为

$$\Psi(\xi, x, t) = \sum_{S} \Phi_{S}(\xi, t) \phi_{S}(x)$$
 (10.55)

此外, 令 \hat{f} 为另一个坐标x的分系统的可观察量. 则其期望值为

$$\langle \Psi \mid \hat{f} \mid \Psi \rangle = \sum_{S, S'} \langle \Phi_{S}(\xi, t) \phi_{S}(x) \mid \hat{f}(x) \mid \Phi_{S'}(\xi, t) \phi_{S'}(x) \rangle$$

$$= \sum_{S, S'} \langle \Phi_{S}(\xi, t) \mid \Phi_{S'}(\xi, t) \rangle \langle \phi_{S}(x) \mid \hat{f}(x) \mid \phi_{S'}(x) \rangle \qquad (10.56)$$

这里出现了两个空间积分(狄拉克括号),因为在期望值 $\langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle$ 中要对 x 以及 ξ 积分. 若令

$$\rho_{S',S}(t) = \langle \Phi_S(\xi,t) \mid \Phi_{S'}(\xi,t) \rangle \tag{10.57}$$

式(10.56)成为

$$\langle \Psi \mid \hat{f} \mid \Psi \rangle = \sum_{S,S'} \rho_{S',S} \langle \phi_S(x) \mid \hat{f}(x) \mid \phi_{S'}(x) \rangle = \operatorname{tr}(\hat{\rho} \hat{f}) \qquad (10.58)$$

显然,式(10.57)定义了分系统 x 的密度矩阵.这密度矩阵因此描写了外界对有观察量 \hat{f} 的分系统的影响.特别是,具有坐标 ξ 的分系统可能是热源,或其它什么.

应用式(10.57)再一次计算密度矩阵与时间的关系是很有趣味的,

$$i\hbar \, \dot{\rho}_{S'S}(t) = i\hbar \int d\xi \{ \dot{\Phi}_S^*(\xi, t) \Phi_{S'}(\xi, t) + \Phi_S^*(\xi, t) \, \dot{\Phi}_{S'}(\xi, t) \}$$
 (10.59)

将(10.55)代入(10.54)可得两个关于时间的导数, 乘以 $\phi_{S'}^*(x)$ 并对 x 积分:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_{S'}(\xi, t) = \sum_{K} \langle \phi_{S'}(x) | \hat{H}(\xi, x) | \phi_{K}(x) \rangle \Phi_{K}(\xi, t) \qquad (10.60)$$

矩阵元仍依赖于坐标 ξ ;让我们以 $H_{S'K}(\xi)$ 表之.则我们得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_{S'}(\xi, t) = \sum_{K} H_{S'K}(\xi) \Phi_{K}(\xi, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_{S}^{*}(\xi, t) = -\sum_{K} \Phi_{K}^{*}(\xi, t) H_{KS}(\xi)$$
(10.61)

若我们将此代入式(10.59), 可得

$$i\hbar \ \rho'_{S'S}(t) = \sum_{K} \int d\xi \{ \Phi_S^*(\xi, t) H_{S'K}(\xi) \Phi_K(\xi, t) - \Phi_K^*(\xi, t) H_{KS}(\xi) \Phi_{S'}(\xi, t) \}$$
(10.62)

此处,一般讲不能把右边用式(10.57)那样的密度矩阵表示出来,除非是哈密顿 $\hat{H}(\xi,x)$ 与 ξ 无关的情况.则 $H_{S'K}(\xi) = H_{S'K}$ 只是一个数字,可以拿出积分号外.只有这种情况,对 $\Phi_S^*\Phi_K$ 和 $\Phi_K^*\Phi_{S'}$ 的积分可以根据式(10.57)用 ρ_{KS} 和 $\rho_{S'K}$ 来表示.在这种情况下,式(10.62)简化为

$$i\hbar \ \dot{\rho}_{S'S}(t) = \sum_{K} |H_{S'K}\rho_{KS} - \rho_{S'K}H_{KS}|$$
 (10.63)

正好是冯·诺伊曼方程. 因此, 冯·诺伊曼方程成立的必要条件是系统与外界没有相互作用,即分系统的哈密顿 $\hat{H}(x)$ 与外界坐标无关. 这与我们预先指出的概率 ρ_i 只有在与外界没有作用时才与时间无关是一致的.

量子统计的密度算符

有了这些准备工作以后,将经典相空间密度用密度算符写出来就不困难了.它们只依赖于守恒量,因根据上一节,对稳定的系综必须有[\hat{H} , $\hat{\rho}$]=0.由于经典的相空间密度主要依赖于哈密顿,因而用能量本征态作为基矢是方便的,能量本征态由下式确定

$$\hat{H} + \phi_n \rangle = E_n + \phi_n \rangle \tag{10.64}$$

这里下角标 n 记数所有不同状态. 在这样的基矢下, 密度算符是对角的,

$$\rho_{mm} = \rho_n \delta_{mn} \tag{10.65}$$

量 $\rho_n = \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_n \rangle$ 可以被解释为系统在特殊的能量状态 $| \phi_n \rangle$ 的概率. 因此, 若我们在大量相同的, 具有相同的哈密顿以及相同的密度矩阵的系统(一个系综)中去测量能量状态, 可以找到一

个任意选择的系统,该系统以概率为 ρ_n 处在能量 E_n 上. 在微正则系综中,我们固定一个孤立系统的能量为 E 准确到一个小的不确定量 ΔE . 所有能量在 E 与 E + ΔE 之间的状态具有相同的概率. 这是我们基本假设的结果,即对所有微观态是等概率的. 这在微正则情况下就是

$$\rho = \begin{cases}
1/\Omega, & E \leq E_n \leq E + \Delta E \\
0, & \sharp \Xi
\end{cases}$$
(10.66)

其中 $\Omega(E, V, N)$ 为在这能量区间的状态数。在一具有连续能谱的系统中,我们首先计算状态密度 g(E),然后有 $\Omega = g\Delta E$.

注意概率 ρ_n 可以通过与经典同样的方式推导而得. 现在分裂的能量取代了能量曲面上的面积元. 人们一般也可以在任意基矢中表示密度算符. 为此目的, 我们从式(6.3)出发, 而且把经典的哈密顿作为一个算符来解释

$$\hat{\rho} = \frac{\delta(\hat{H} - E \cdot 1)}{\operatorname{tr}(\delta(\hat{H} - E \cdot 1))}$$
(10.67)

这表达式看起来似乎有点毛病,而且对计算不很合适.实际上,我们最好是用简单的能量表象 (10.66).式(10.67)的分母使其满足归一化 $tr\hat{\rho}=1$,同时,只要 $\hat{\rho}$ 不作用在能量本征值 E 的状态上, δ 函数为零.

正则密度算符在能量表象中具有对角矩阵元

$$\rho_n = \frac{\exp\{-\beta E_n\}}{\sum \exp\{-\beta E_n\}}$$
 (10.68)

其配分函数为

$$Z(T, V, N) = \sum_{n} \exp\{-\beta E_{n}\}$$
 (10.69)

在这种情况下, 算符也可以用任意的基矢写出,

$$\hat{\rho} = \frac{\exp\{-\beta \hat{H}\}}{\operatorname{tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\})}$$
(10.70)

将算符的指数函数作为泰勒级数展开:

$$\exp\{-\beta \,\hat{H}\} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta \,\hat{H})^k}{k!} \tag{10.71}$$

式(10.70)的分母的迹的作用仍是为了归一化,并且与配分函数一致,

$$tr(\exp\{-\beta \hat{H}\}) = \sum_{n} \langle \phi_{n} | \exp\{-\beta \hat{H}\} | \phi_{n} \rangle$$

$$= \sum_{n} \langle \phi_{n} | \exp\{-\beta E_{n}\} | \phi_{n} \rangle$$

$$= \sum_{n} \exp\{-\beta E_{n}\} = Z(T, V, N)$$
(10.72)

这里,等式成立是由于 $|\phi_n\rangle$ 是 \hat{H} 的本征函数,具有本征值 E_n ,故可以简单地把 $\exp\{-\beta \hat{H}\}$ 作用在本征函数上得到 $\exp\{-\beta E_n\}$.

知道了在任何表象下的密度矩阵的知识,便可以确定系统的任何可观察量.例如,一可观察量的平均值 $\langle \hat{f} \rangle$ 可表示为

$$\langle \hat{f} \rangle = \operatorname{tr}(\hat{\rho}\hat{f}) = \frac{\operatorname{tr}(\exp\{-\beta\hat{H}\}\hat{f})}{\operatorname{tr}(\exp\{-\beta\hat{H}\})}$$
(10.73)

这个表达式与经典的系综平均很类似的. 经典时用相应的相空间积分(参看, 例如式(7.68))代替了求迹(各状态相加). 尤其对平均能量, 有

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\operatorname{tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\} \hat{H})}{\operatorname{tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\})} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\operatorname{tr} \exp\{-\beta \hat{H}\})$$
 (10.74)

或

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T, V, N)$$
 (10.75)

完全与经典一样, 从配分函数 Z(T, V, N)可以通过求导得到所有热力学可观察量. 当然, 我们确定熵为如下平均

$$S = \langle -k \ln \hat{\rho} \rangle = -k \operatorname{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \tag{10.76}$$

这里, 对数算符形式上是指数函数的逆函数. 尤其是对正则密度算符用式(10.70)可以得

$$S = -k \operatorname{tr}(\hat{\rho}(-\beta \hat{H} - \ln Z(T, V, N))) = k\beta \langle \hat{H} \rangle + k \ln Z(T, V, N)$$
 (10.77) 利用式(10.74)以及 $\beta = 1/kT$,立即可得

$$F = U - TS = -kT \ln Z(T, V, N) = -kT \ln | tr(exp| - \beta \hat{H}|)$$
 (10.78)

这方程保持与经典情况一样,只是现在用式(10.69)或式(10.70)来计算配分函数.

对巨正则密度算符, 在能量表象中, 其对角矩阵元为

$$\rho_n = \frac{\exp|-\beta(E_n - \mu N)|}{\sum_{n=1}^{\infty} \exp|-\beta(E_n - \mu N)|}$$
(10.79)

其巨正则配分函数为

$$\mathscr{Z}(T, V, \mu) = \sum_{n, N} \exp\{-\beta (E_n - \mu N)\} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N)$$
 (10.80)

与经典一样,它表示为对所有不同的粒子数 N 的正则配分函数求和,并以逸度 $z = \exp[\beta \mu]$ 为权重,用算符的符号,式(10.79)成为

$$\hat{\rho} = \frac{\exp\left[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})\right]}{\operatorname{tr}(\exp\left[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})\right])}$$
(10.81)

这里,在量子力学中必须把粒子数 N 看成算符 \hat{N} . 只有对固定粒子数的系统,该算符才能用其本征值 N 代替. 对可以产生与消灭粒子的系统,算符 $\hat{\rho}$ 作用在一普遍的希耳伯特空间,所谓的福克(Fock)空间. 这个空间为所有固定粒子数的希耳伯特空间的直接和. 相应地,式(10.81)的分母中的迹,对福克空间计算的状态的 $\exp\{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})\}$ 的矩阵元遍布求和. 对熵可得.

$$S = \langle -k \ln \hat{\rho} \rangle = -k \operatorname{tr}(\hat{\rho}(-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N} - \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu)))$$
$$= k\beta \langle \hat{H} \rangle - k\beta \mu \langle \hat{N} \rangle + k \ln \mathcal{Z}$$
(10.82)

这又可以表达为热力学量,

$$\Phi = U - TS - \mu N = -kT \ln \mathcal{Z} \tag{10.83}$$

这里, 巨配分函数一般表示为

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \operatorname{tr}(\exp\{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})\})$$
 (10.84)

而 Φ 为巨正则热力学势.与经典中一样,巨正则密度算符可以被普遍化.例如,若守恒量 \hat{O} 具有[\hat{O} , \hat{H}]=0,不再有一个固定的本征值,而只是平均守恒,我们可以令

$$\hat{\rho} = \frac{\exp\left\{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N} + \alpha\hat{O})\right\}}{\operatorname{tr}(\exp\left\{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N} + \alpha\hat{O})\right\})}$$
(10.85)

强度变量 α (拉格朗日参量)现在与算符 \hat{O} 的平均值联系着,

$$\langle \hat{O} \rangle = \operatorname{tr}(\hat{\rho}\hat{O}) \tag{10.86}$$

若我们固定强度量 $\beta \alpha$,可以根据(10.86)得到可观察量 \hat{O} 的一定的平均值. 这与当温度一定可以得到平均能量,或 $\mu\beta$ 固定,可以得到平均粒子数是完全一样的. 另一方面,对一给定的平均值 $\langle \hat{O} \rangle$,我们可以从式(10.86)确定强度量 $\beta \alpha$.

如我们所看到的,我们得到在能量表象中的密度算符与前面我们在经典统计的框架上对量 子系统的描述是一样的.

显然,密度算符的引进并没有解决粒子不可分辨的问题.在第五章中我们用量子力学微正则计算理想气体的性质已得到与经典基本一样的结果.这结果必须用吉布斯因子校正,与经典中所做的那样.我们将得到关于这类问题的一个解决办法,并且得到一个一致的量子统计理论,只要我们考虑到在量子力学状态中相同的粒子都是不可分辨的.

在这之前,我们先来计算一些具体的密度矩阵.

例 10.2 动量表象中的自由粒子

找出一自由粒子在一体积为 $V = L^3$ 以及周期性边界条件的容器里的, 动量表象的正则密度矩阵. 自由粒子的哈密顿为 $\hat{H} = p^2/2m$, 能量本征函数为平面波:

$$\hat{H} + \phi_k \rangle = E + \phi_k \rangle$$
, $\sharp \Phi = E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

和

$$\phi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot r\}, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$
 (10.87)

能量本征值是分裂的,但在一宏观大的体积中它们相互差别是如此小,从而仍可以简化为连续的动量和能量.利用一个盒子与周期性的边界来形成公式的方便性,在于自动地把粒子包括在有限的体积

内, 而对自由的平面波却不是这种情况.

函数 $\phi_k(r)$ 是正交归一化的,

$$\langle \phi_{\mathbf{k}'} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \delta_{n_s n_s} \delta_{n_s n_s} \delta_{n_s n_s}$$

而且对波长满足式(10.87)的所有周期性函数是完全的:

$$\sum_{k} \phi_{k}^{*}(\mathbf{r}') \phi_{k}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad -\frac{L}{2} \leq r_{i}, \quad r'_{i} \leq \frac{L}{2}$$
 (10.88)

我们首先计算矩阵元

$$\langle \phi_{\mathbf{k}'} | \exp \{-\beta \hat{\mathbf{H}} | | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \exp \left\{-\frac{\beta \hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2\right\} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \exp \left\{-\frac{\beta \hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2\right\} \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$$
(10.89)

可以立即预测到, 若我们将 $\exp\{-\beta \hat{H}\}$ 以泰勒级数展开, 则每一个项 \hat{H} "得到本征值($(\hbar k)^2/2m$)", 而且整个表达式成为 $\exp\{-\beta (\hbar k)^2/2m\}$. 正则配分函数成为

$$Z(T, V, 1) = \operatorname{tr} \exp\{-\beta \hat{H}\} = \sum_{k} \langle \phi_{k} | \exp\{-\beta \hat{H}\} | \phi_{k} \rangle = \sum_{k} \exp\{-\frac{\beta \frac{1}{h}^{2}}{2m} k^{2}\}$$
 (10.90)

如已经提到的,由于在一个很大的体积内,本征值非常接近,计算(10.90)时,用积分来代替求和不会引起多大误差,

$$Z(T, V, 1) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \exp\left\{-\frac{\beta \hbar^2}{2m} k^2\right\} = \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta \hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}$$
 (10.91)

因子 $V/(2\pi)^3$ 必须出现,因为在用积分代替求和后仍必须满足式(10.88).这个配分函数与经典结果一致.然而,与经典计算 Z(T,V,1)不同的是,因子 h^{-3} 自动地出现.记住:在 N 个粒子的相空间中的体积单位 h^{3N} ,在第五章只是对一量子力学系统得到,然后应用于所有经典系统的.

密度矩阵的矩阵元因而成为

$$\langle \phi_{k'} | \hat{\rho}_{\perp} \phi_{k} \rangle = \frac{\lambda^{3}}{V} \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar^{2}}{2m} k^{2} \right\} \delta_{k'k}$$

因此, 密度矩阵是对角的, 其矩阵元与经典的动量具有相同的形式.(例 10.2 完)

例 10.3 在坐标表象中的自由粒子

找出一自由粒子在一体积为 $V=L^3$ 以及周期性边界条件的容器里的, 坐标表象的正则密度矩阵.

在上一个例子里,我们计算了 $\hat{\rho}$ 在动量表象中的密度矩阵.我们只要将其转换到坐标表象中就成为:

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{\rho} | \mathbf{k} \rangle = \frac{\lambda^3}{V} \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \right\} \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$$

这里为了简单,我们只将量子数表示在刁矢与刃矢中.

$$\langle \mathbf{r}' | \hat{\rho} | \mathbf{r} \rangle = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}} \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \hat{\rho} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle$$

$$= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \left(\frac{\lambda^3}{V} \exp\left\{ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \right\} \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \right) \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$$

$$= \frac{\lambda^3}{V} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \exp\left\{ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 + i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right\}$$

$$(10.92)$$

这里求和仍用积分代替. 若在指数的宗量中配成平方, 则可以将积分简化成高斯积分,

$$-\frac{\beta \hbar^{2}}{2m} k^{2} + i k \cdot (r' - r)$$

$$= -\frac{\beta \hbar^{2}}{2m} \left\{ k^{2} - \frac{2m i}{\beta \hbar^{2}} (r' - r) \cdot k + \left(\frac{m i}{\beta \hbar^{2}} \right)^{2} (r' - r)^{2} \right\} - \frac{m}{2\beta \hbar^{2}} (r' - r)^{2}$$

$$= -\frac{\beta \hbar^{2}}{2m} (k - k_{0})^{2} - \frac{m}{2\beta \hbar^{2}} (r' - r)^{2},$$

其中 $k_0 = mi(r'-r)/(\beta h^2)$, 式(10.92)因而成为

$$\langle \mathbf{r}' + \hat{\rho} + \mathbf{r} \rangle = \frac{\lambda^3}{V} \frac{1}{(2\pi)^3} \exp\left\{-\frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2\right\} \int d^3 \mathbf{k} \, \exp\left\{-\frac{\beta \hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2\right\}$$

现在 k_0 是一个复数,但我们知道,高斯积分与中心位置无关. 因此我们得

$$\langle \mathbf{r}' | \hat{\rho} | \mathbf{r} \rangle = \frac{\lambda^3}{V} \frac{1}{(2\pi)^3} \exp\left\{-\frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2\right\} \left(\frac{2m\pi}{\beta \hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$= \frac{1}{V} \exp\left\{-\frac{\pi}{\lambda^2} (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2\right\}$$
(10.93)

这里,我们又一次用了经常出现的热波长 $\lambda = (h^2/2\pi mkT)^{1/2}$.因此,在坐标表象中密度矩阵不再是对角矩阵,而是(r'-r)的高斯函数.在坐标表象中的密度矩阵对角元,可以与上个例子很相似地解释为相应的坐标空间的密度分布.这又一次与经典的恒定密度相符:

$$\langle r \mid \hat{\rho} \mid r \rangle = \rho(r) = \frac{1}{V}$$

非对角元 r'=r 可以解释为粒子从点 r 运动到新的点 r' 的概率. 这些迁移与量子力学非对角可观察量的不确定性有关. 他们限制在空间范围内具有热波长的大小. 在很高温度时($\lambda \to 0$), 就很难观察到, 但在低温时, λ 变得很大. 这是低温时, 量子效应显著的第一个线索.

以后, 我们将常常需要这矩阵元

$$\langle \mathbf{r}' \mid \exp\{-\beta \,\hat{H}\} \mid \mathbf{r}\rangle = \frac{1}{\lambda^3} \, \exp\left\{-\frac{\pi}{\lambda^2} (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2\right\} = f(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \tag{10.94}$$

因此我们在这里引进对它的简写 $f(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$. (例 10.3 完)

练习 10.4 威格纳变换

我们可以对每一个量子力学单粒子算符 $\hat{O}(\hat{r},\hat{p})$,通过威格纳(Wigner)变换,给予一个相应的经典可观察量 $O_{W}(r,p)$,若我们已经知道在坐标表象中的矩阵元 $(r'|\hat{O}|r)$:

$$O_{\mathbf{W}}(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \int \left\langle \mathbf{R} - \frac{1}{2}\mathbf{r} \mid \hat{O} \mid \mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{r} \right\rangle \exp\left\{ \frac{\mathbf{i}}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \right\} d^{3}\mathbf{r}$$
 (10.95)

威格纳变换的逆变换是韦尔(Weyl)的量子化方法。它允许我们对每一个经典可观察量 $O_{\mathbf{W}}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 提供一个量子力学算符 \hat{O} 在坐标表象中的矩阵元 $\langle \mathbf{r}'|\hat{\mathbf{O}}|\mathbf{r}\rangle$:

$$\langle \mathbf{r}' \mid \hat{O} \mid \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{h^3} \int O_{\mathbf{w}} \left(\frac{1}{2} (\mathbf{r}' + \mathbf{r}), \ \mathbf{p} \right) \exp \left\{ \frac{\mathrm{i}}{h} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right\} \, \mathrm{d}^3 \mathbf{p} \tag{10.96}$$

证明

- 1) 量子力学密度算符(10.93)的矩阵元($\mathbf{r}'|\hat{\rho}|\mathbf{r}\rangle$ 的威格纳变换得到经典的正则相空间密度 $\rho(\mathbf{r},\mathbf{p})$.
- 2) 韦尔的量子化方法应用在经典的正则相空间密度上获得量子力学密度算符的矩阵元 $\langle \mathbf{r}' | \hat{\rho} |$ $\mathbf{r} \rangle$.

解:1) 我们必须计算

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \int \left\langle \mathbf{R} - \frac{1}{2} \mathbf{r} \mid \hat{\rho} \mid \mathbf{R} + \frac{1}{2} \mathbf{r} \right\rangle \exp \left\{ \frac{\mathbf{i}}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \right\} d^{3} \mathbf{r}$$

用矩阵元(10.93)

$$\left\langle \mathbf{R} - \frac{1}{2}\mathbf{r} \mid \hat{\rho} \mid \mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{r} \right\rangle = \frac{1}{V} \exp\left\{ -\frac{\pi}{\lambda^2}\mathbf{r}^2 \right\}$$

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} \exp\left\{ -\frac{\pi}{\lambda^2} \left(\mathbf{r}^2 - 2\frac{i\lambda^2}{h}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \right) \right\}$$
(10.97)

如在上一例子中那样, 我们可以把指数函数的宗量配平方,

$$\mathbf{r}^2 - 2 \frac{\mathrm{i}\lambda^2}{\mathrm{h}} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 - \mathbf{r}_0^2$$

若令 $\mathbf{r}_0 = (i\lambda^2/h)\mathbf{p}$, 则(10.97)成为

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \frac{1}{V} \exp\left\{-\frac{\pi}{\lambda^2} r_0^2\right\} \int d^3 \mathbf{r} \, \exp\left\{-\frac{\pi}{\lambda^2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2\right\}$$

高斯积分的结果为 λ^3 . 以 r_0 代入得

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \frac{\lambda^3}{V} \exp\left\{-\frac{\pi\lambda^2}{h^2}\mathbf{p}^2\right\} = \frac{\lambda^3}{V} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2\right\}$$
(10.98)

这就是经典的相空间密度(参看例 7.4).

2) 若将式(10.98)代入(10.96), 我们可以计算

$$\langle \mathbf{r}' \mid \hat{\rho} \mid \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{h^3} \frac{\lambda^3}{V} \int \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} \left(\mathbf{p}^2 - 2 \frac{m i}{\beta \hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right) \right\} d^3 \mathbf{p}$$

再一次我们对指数配平方

$$p^2 - 2 \frac{m i}{\beta h} p \cdot (r' - r) = (p - p_0)^2 - p_0^2$$

这里我们令 $p_0 = mi(r' - r)/\beta h$. 从而得

$$\langle r' \mid \hat{\rho} \mid r \rangle = \frac{1}{h^3} \frac{\lambda^3}{V} \exp\left\{\frac{\beta}{2m} p_0^2\right\} \int d^3 p \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} (p - p_0)^2\right\}$$

高斯积分的结果现在为

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

其中 $\lambda = (h^2/2\pi mkT)^{1/2}$. 将指数中 p_0 的值代入,最后为

$$\langle \mathbf{r}' \mid \hat{\rho} \mid \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{V} \exp \left\{ -\frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2 \right\} = \frac{1}{V} \exp \left\{ -\frac{\pi}{\lambda^2} (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2 \right\}$$

与(10.93)式的矩阵元完全一致. (练习 10.4 完)

练习 10.5 计算一自由电子的 $\langle \hat{H} \rangle$

计算上一个例子所讨论的自由电子的哈密顿的平均值.

解: 平均值被定义为

$$\langle \hat{H} \rangle = \operatorname{tr}(\hat{\rho}\hat{H})$$

用动量表象来计算比较方便

$$\begin{split} \langle \hat{H} \rangle &= \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k} + \hat{\rho} + \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' + \hat{H} + \mathbf{k} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \left(\frac{\lambda^3}{V} \exp\left\{ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \right\} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \right) \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\lambda^3}{V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \mathbf{k}^2 \exp\left\{ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \right\} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \lambda^3 \frac{2}{(2\pi)^2} \int_0^\infty d\mathbf{k} \mathbf{k}^4 \exp\left\{ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \right\} \end{split}$$

用通常的替代, $x=(\beta h^2/2m)k^2$, 则上式成为

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\hbar^2 \lambda^3}{m} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\beta \hbar^2} \right)^{5/2} \int_0^\infty dx x^{3/2} \exp\{-x\}$$

这个积分值为 $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$. 将其因子整理一下并用 $\hbar = h/2\pi$ 代入,则有

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{3}{2}kT \tag{10.99}$$

H平均值完全相当于经典的平均. 当然,这个平均值可以直接从配分函数得到

$$Z(T, V, 1) = \frac{V}{\lambda^3}$$

由于

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\operatorname{tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\} \hat{H})}{\operatorname{tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\})} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \{\operatorname{tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\})\}$$

或

$$\langle \hat{H} \rangle = U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T, V, 1)$$

这导致与(10.99)同样的结果. (练习10.5 完)

练习 10.6 N 个自由粒子的正则密度矩阵

计算 N 个自由粒子在一体积为 $V = L^3$ 以及周期性边界条件的容器里的, 动量和坐标表象的正则密度矩阵. 假定许多粒子的波函数为单粒子状态(10.87)波函数的乘积.

解: 多粒子波函数

$$\Psi_{k_1, \dots k_N}(r_1, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \phi_{k_i}(r_i)$$
 (10.100)

为哈密顿 $\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} p_i^2/2m$ 的本征函数. 在下面,我们简写为 $|\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N\rangle$

$$\hat{H} + \mathbf{k}_1, \cdots, \mathbf{k}_N \rangle = E + \mathbf{k}_1, \cdots, \mathbf{k}_N \rangle \quad \text{ i.e. } E = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_i^2}{2m}$$

我们的目的是计算 $\langle \mathbf{k'}_1, \cdots, \mathbf{k'}_N | \hat{\rho} | \mathbf{k}_1, \cdots, \mathbf{k}_N \rangle$. 开始,与式(10.89)非常相似:

$$\langle \mathbf{k}'_1, \cdots, \mathbf{k}'_N + \exp\{-\beta \hat{H}\} + \mathbf{k}_1, \cdots, \mathbf{k}_N \rangle = \exp\{-\beta E\{\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}_1} \cdots \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}_N}\}$$
(10.101)

由于算符 $\exp\{-\beta \hat{H}\}$ 可以写成相应的单粒子算符的乘积,因此总的矩阵元(10.101)成为每个粒子的矩阵元的乘积,现在其配分函数可被计算为

$$Z(T, V, N) = \operatorname{tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\}) = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N} \langle \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N + \exp\{-\beta \hat{H}\} + \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N \rangle$$

求迹遍布所有不同的能量本征态. 其配分函数也为因子相乘,

$$Z(T, V, N) = \prod_{i=1}^{N} \sum_{\mathbf{k}_{i}} \langle \mathbf{k}_{i} + \exp\{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_{i}^{2}\} + \mathbf{k}_{i} \rangle$$
$$= \prod_{i=1}^{N} Z(T, V, 1) = [Z(T, V, 1)]^{N}$$

因此我们获得与(10.91)类似的结果

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{\lambda^{3N}}$$
 (10.102)

若我们将(10.102)与经典的结果(7.50)比较,我们可以注意到吉布斯矫正因子没有了.因此这里引进的密度矩阵,如已经推测的那样,实际上不能解决有关全同的量子力学粒子是不可分辨的问题.原因是(10.100)式所表示的波函数,粒子仍被考虑为可分辨的.(10.100)式的波函数明确表达了这样的事实,即1号粒子的动量为 tk1,2号粒子的动量为 tk2等等.然而,实际上,在量子系统中,不可能告诉哪一个粒子是在第一状态.因此错误缘起于对多粒子波函数的太幼稚的假定.这是哈密顿的本征函数,但每一个通过重新对坐标(或动量)标号的另外的波函数也同是一个本征函数.在下一章中我们将广泛地讨论此问题.

用式(10.101)与(10.102), 密度矩阵可写为

$$\langle \mathbf{k'}_1, \cdots, \mathbf{k'}_N + \hat{\rho} + \mathbf{k}_1, \cdots, \mathbf{k}_N \rangle = \prod_{i=1}^N \left(\frac{\lambda^3}{V} \exp \left\{ -\frac{-\beta \hbar^2}{2m} \mathbf{k}_i^2 \right\} \delta_{\mathbf{k'},\mathbf{k'}} \right)$$
(10.103)

如上面所讨论的那样,我们也可以将式(10.103)转换成坐标表象:

$$\langle \mathbf{r}'_{1}, \cdots, \mathbf{r}'_{N} + \hat{\rho} + \mathbf{r}_{1}, \cdots, \mathbf{r}_{N} \rangle$$

$$= \sum_{\mathbf{k}'_{1}, \cdots, \mathbf{k}'_{N}, \mathbf{k}_{1}, \cdots, \mathbf{k}_{N}} \langle \mathbf{r}'_{1}, \cdots, \mathbf{r}'_{N} + \mathbf{k}'_{1}, \cdots, \mathbf{k}'_{N} \rangle$$

$$\times \langle \mathbf{k}'_{1}, \cdots, \mathbf{k}'_{N} + \hat{\rho} + \mathbf{k}_{1}, \cdots, \mathbf{k}_{N} \rangle \langle \mathbf{k}_{1}, \cdots, \mathbf{k}_{N} + \mathbf{r}_{1}, \cdots, \mathbf{r}_{N} \rangle$$

$$(10.104)$$

这里, 闭合的关系式

$$\sum_{\mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_N} | \mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_N \rangle \langle \mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_N | = 1$$

被应用了两次. 将波函数与式(10.103)代入, (10.104)成为

$$\langle \mathbf{r}'_{1}, \cdots, \mathbf{r}'_{N} + \hat{\rho} + \mathbf{r}_{1}, \cdots, \mathbf{r}_{N} \rangle = \sum_{\mathbf{k}'_{1}, \cdots, \mathbf{k}'_{N}, \mathbf{k}_{1}, \cdots, \mathbf{k}_{N}} \sum_{i=1}^{N} \left(\prod_{i=1}^{N} \phi_{\mathbf{k}'_{i}}(\mathbf{r}'_{i}) \right)$$

$$\times \prod_{i=1}^{N} \left(\frac{\lambda^{3}}{V} \exp \left\{ -\frac{-\beta \hbar^{2}}{2m} \mathbf{k}_{i}^{2} \right\} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}_{i}} \right) \left(\prod_{i=1}^{N} \phi_{\mathbf{k}_{i}}^{*}(\mathbf{r}_{i}) \right)$$

$$= \frac{\lambda^{3N}}{V^{N}} \sum_{\mathbf{k}_{1}, \cdots, \mathbf{k}_{N}} \prod_{i=1}^{N} \phi_{\mathbf{k}_{i}}(\mathbf{r}'_{i}) \exp \left\{ -\frac{-\beta \hbar^{2}}{2m} \mathbf{k}_{i}^{2} \right\} \phi_{\mathbf{k}_{i}}^{*}(\mathbf{r}_{i})$$

$$= \frac{\lambda^{3N}}{V^{N}} \prod_{i=1}^{N} \left(\sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}_{i}}(\mathbf{r}'_{i}) \exp \left\{ -\frac{-\beta \hbar^{2}}{2m} \mathbf{k}_{i}^{2} \right\} \phi_{\mathbf{k}_{i}}^{*}(\mathbf{r}_{i}) \right)$$

$$(10.105)$$

在表达式(10.92)的括号中, 出现了粒子 i 的下标. 因此, (10.105)的矩阵元仍是单粒子矩阵元的简单乘积,

$$\langle \mathbf{r'}_1, \dots, \mathbf{r'}_N + \hat{\rho} + \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle = \prod_{i=1}^N \left(\frac{1}{V} \exp \left\{ -\frac{\pi}{\lambda_2} (\mathbf{r'}_i - \mathbf{r}_i)^2 \right\} \right)$$
 (10.106)

(练习10.6完)

练习 10.7 一个谐振子的密度矩阵

用能量及坐标表象来计算一个谐振子的密度矩阵. 研究它在 $T \rightarrow \infty$ 及 $T \rightarrow 0$ 两个极限的情况. 提示:在坐标表象中的能量本征函数为:

$$\Psi_n(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{H_n(x)}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left\{-\frac{1}{2}x^2\right\}$$
 (10.107)

其中 $x=(m\omega/\hbar)^{1/2}q$, 能量本征值为 $E_n=\hbar\omega(n+1)$. 应用积分表示

$$H_n(x) = (-)^n \exp\{x^2 | \left(\frac{d}{dx}\right)^n \exp\{-x^2 |$$

$$= \frac{\exp\{x^2 | }{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (-2iu)^n \exp\{-u^2 + 2ixu | du$$
(10.108)

解:能量表象下的密度矩阵普通为:

$$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{mn}$$
 其中 $\rho_n = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)\right\}, \quad n = 0, 1, 2, \cdots$

这里

$$Z(T, V, 1) = \operatorname{tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\}) = \sum_{n} \exp\{-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)\}$$
$$= \left[2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta \hbar \omega\right)\right]^{-1}$$

已经在例 8.1 中计算了.

在另一方面, 坐标表象比较难得到:

$$\langle q' | \hat{\rho} | q \rangle = \sum_{n'} \langle q' | n' \rangle \langle n' | \hat{\rho} | n \rangle \langle n | q \rangle$$

这里我们两次代入(10.107)的能量本征函数完备组.

$$\begin{split} \langle q' \, | \, \hat{\rho} \, | \, q \rangle &= \sum_{nn'} \Psi_{n'}(q') \rho_{nn'} \Psi_{n}^{*}(q) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{n} \exp \left\{ -\beta \, \hbar \omega \left(\, n + \frac{1}{2} \right) \, \right\} \Psi_{n}^{*}(q) \, \Psi_{n}(q') \\ &= \frac{1}{Z} \left(\frac{m \omega}{\pi \, \hbar} \right)^{1/2} \, \exp \left\{ -\frac{1}{2} (x^2 + x'^2) \, \right\} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \exp \left\{ -\beta \, \hbar \omega \left(\, n + \frac{1}{2} \right) \, \right\} H_{n}(x) H_{n}(x') \end{split}$$

此处代入 H, 的积分表示(10.108)式

$$\langle q' + \hat{\rho} + q \rangle = \frac{1}{Z\pi} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp\left\{ + \frac{1}{2} (x^2 + x'^2) \right\} \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} dv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2uv)^n}{n!} \exp\left\{ -\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\} \exp\left\{ -u^2 + 2ixu | \exp\left\{ -v^2 + 2ix'v \right\}$$
 (10.109)

对n的求和可以得出,因为

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

$$= \exp\left\{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega\right\} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-2uv \exp\left[-\beta \hbar \omega\right])^n$$

$$= \exp\left\{-\frac{1}{2} - \beta \hbar \omega\right\} \exp\left[-2uv \exp\left[-\beta \hbar \omega\right]\right\}$$

因此,式(10.109)成为

$$\langle q' \mid \hat{\rho} \mid q \rangle = \frac{1}{Z\pi} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp\left\{ + \frac{1}{2} (x^2 + x'^2 - \beta\hbar\omega) \right\} \int_{-\infty}^{-\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} dv$$

$$\exp\left\{ - u^2 + 2ixu - v^2 + 2ix'v - 2uv \exp\left\{ - \beta\hbar\omega \right\} \right\}$$

其指数的宗量是一般的二次式, 若我们令

$$A = 2 \begin{pmatrix} 1 & \exp(-\beta \hbar \omega) \\ \exp(-\beta \hbar \omega) & 1 \end{pmatrix}, \quad b = 2 \begin{pmatrix} x \\ x \end{pmatrix}, \quad w = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

上面指数的宗量可以写成如下形式

$$-u^{2} + 2ixu - v^{2} + 2ix'v - 2uv \exp\{-\beta \hbar \omega\} = -\frac{1}{2}w^{T}Aw + ib \cdot w$$

现在若 A 是一个可逆的对称矩阵, 这个普遍的公式

$$\int d^{n}\mathbf{w} \exp\left\{-\frac{1}{2}\mathbf{w}^{T}\hat{A}\mathbf{w} + i\mathbf{b} \cdot \mathbf{w}\right\} = \frac{(2\pi)^{n/2}}{\left[\det\hat{A}\right]^{1/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\mathbf{b}^{T}\hat{A}^{-1}\mathbf{b}\right\}$$
(10.110)

得到满足,

可以证明如下:首先我们代入新的变量 z=w-iy, 这里 y 被定义为 $y=A^{-1}b$. 这个变换的雅可比行列式具有绝对值 1, 因而没有附加的因子出现在积分中. 然后有

$$-\frac{1}{2}\mathbf{w}^{T}\hat{A}\mathbf{w} + \mathrm{i}\mathbf{b} \cdot \mathbf{w} = -\frac{1}{2}(\mathbf{z} + \mathrm{i}\mathbf{y})^{T}\hat{A}(\mathbf{z} + \mathrm{i}\mathbf{y}) + \mathrm{i}\mathbf{b} \cdot (\mathbf{z} + \mathrm{i}\mathbf{y})$$

$$= -\frac{1}{2}\mathbf{z}^{T}\hat{A}\mathbf{z} - \frac{\mathrm{i}}{2}(\mathbf{y}^{T}\hat{A}\mathbf{z} + \mathbf{z}^{T}\hat{A}\mathbf{y}) + \frac{1}{2}\mathbf{y}^{T}\hat{A}\mathbf{y} + \mathrm{i}\mathbf{b} \cdot \mathbf{z} - \mathbf{b} \cdot \mathbf{y}$$

$$= -\frac{1}{2}\mathbf{z}^{T}\hat{A}\mathbf{z} - \frac{1}{2}\mathbf{b}^{T}\hat{A}^{-1}\mathbf{b}$$

在第二行,因为 $b \cdot z = b^T z$,第二项与最后的第二项相互抵消.第三项与最后一项可以合起来,因为 $b \cdot y = b^T y$.第三行的第二项不再依赖 z,可以拿出积分号外,而第一项是一纯粹的平方项.对每一个对称矩阵 \hat{A} ,存在着一个正交矩阵 \hat{O} ,且有 $\hat{O}^{-1} = \hat{O}^T$ 以及 $\det \hat{O} = 1$,故

$$\hat{O}^T \hat{A} \hat{O} = \operatorname{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$$

为一个对角矩阵,对角元为其本征值.用新的变量 $s = \hat{O}^{-1}z$,可以得到

$$\int d^n z \, \exp\left\{-\frac{1}{2}z^T A z\right\} = \int d^n s \, \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \lambda_i s_i^2\right\} = \prod_{i=1}^n \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda_i}}$$

从 z 变换到 s 的雅可比行列式刚好是 \hat{O} 的行列式,其绝对值为 1,故没有附加的因子出现.然而,本征值的乘积等于 \hat{A} 的行列式,由于 $\det(\hat{A}\hat{O}\hat{O}^{-1}) = \det(\hat{O}^{-1}\hat{A}\hat{O}) = \det(\hat{O}^T\hat{A}\hat{O}) = \det(\det(\hat{A}\hat{O}\hat{O}^{-1})$,由此式(10.101)得以证明.用

$$\hat{A}^{-1} = \frac{1}{2(1 - \exp\{-2\beta\hbar\omega\})} \begin{pmatrix} 1 & -\exp\{-\beta\hbar\omega\} \\ -\exp\{-\beta\hbar\omega\} & 1 \end{pmatrix}$$
$$\det \hat{A} = 4(1 - \exp\{-2\beta\hbar\omega\})$$

可得 $-\frac{1}{2}b^{T}A^{-1}b = -(1-\exp(-2\beta\hbar\omega))^{-1}(x^{2}+x'^{2}-2xx'\exp(-\beta\hbar\omega)),$

$$\langle q' + \hat{\rho} + q \rangle = \frac{1}{Z} \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/2} \frac{\exp\left\{ -\frac{1}{2}\beta \hbar\omega \right\}}{(1 - \exp\{ -2\beta \hbar\omega \})^{1/2}}$$

$$\times \exp\left\{ \frac{1}{2} (x^2 + x'^2) - (1 - \exp\{ -2\beta \hbar\omega \})^{-1} (x^2 + x'^2 - 2xx' \exp\{ -\beta \hbar\omega \}) \right\}$$

$$\langle q' + \hat{\rho} + q \rangle = \frac{1}{Z} \left[\frac{m\omega}{2\pi \hbar} \frac{m\omega}{\sinh(\beta \hbar\omega)} \right]^{1/2} \exp\left\{ -\frac{1}{2} (x^2 + x'^2) \coth(\beta \hbar\omega) + \frac{xx'}{\sinh(\beta \hbar\omega)} \right\}$$

若这里利用恒等式

$$\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) = \left|\cosh(\beta\hbar\omega) - 1\right| \left(\sinh(\beta\hbar\omega)\right)^{-1} = \frac{\sinh(\beta\hbar\omega)}{1 + \cosh(\beta\hbar\omega)}$$

最后可得

$$\langle q' + \hat{\rho} + q \rangle = \frac{1}{Z} \left[\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh(\beta\hbar\omega)} \right]^{1/2}$$

$$\exp\left\{ -\frac{m\omega}{4\hbar} \left[(q + q')^2 \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) + (q - q')^2 \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right] \right\}$$
(10.111)

由在坐标表象中的密度矩阵的对角元直接得到一量子力学振子在温度 T 时的平均密度分布:

$$\rho(q) = \left[\frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right]^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)q^2\right\}$$

这是一高斯分布, 其宽度为

$$\sigma_q = \left[\frac{\hbar}{2m\omega \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}\right]^{1/2}$$

在高温的极限下, $\beta\hbar\omega\ll1$, 有 $\tanh(\beta\hbar\omega/2)\approx\beta\hbar\omega/2$, 因而有

$$\rho(q) \approx \left(\frac{m\omega^2}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega^2 q^2}{2kT}\right)$$

这就是经典的分布, 也可以从经典的相空间密度得到.

在另一极限情况, β ħω \gg 1, 则 tanh(β ħω/2) \approx 1, 可得

$$\rho(q) \approx \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega q^2}{\hbar}\right)$$

这是振子在基态(T→0)时,纯粹的量子力学密度分布.

因此, 密度矩阵(10.111)包含了:在高温时, 经典极限;在很低温度时, 量子力学基态密度. (练习 10.7 完)

第 11 章

多粒子波函数的对称性质

现在转向解决我们经常提到的全同粒子的不可分辨性的原则问题. 这是量子力学粒子的性质, 用经典的观点是不可能真正理解的. 在经典力学中, 可以(至少在理论上)确定在每一时刻粒子的所有坐标与动量. 因此, 我们可以在相空间随着时间的推移跟随每一个粒子的轨迹. 粒子具有独立性, 表现在它们可以记数, 并且表现在在每一瞬间可以完全知道它们的运动状态(坐标与动量).

然而,在量子力学理论里,对粒子的记数没有意义,因为一个粒子不可能有比相格的大小 h^3 更准确的位置. 当然,这是测不准关系 $\Delta x \Delta p \ge h$ 的结果. 由于粒子在相空间不是沿独立的路径运动,而是模糊地以一定的概率分布在整个区域,所以只能找到在一个粒子在一个相格中的总的概率. 总而言之,我们不可能回答某一个特定粒子是否在一个相格中的问题.

当我们讨论正则相空间密度时,我们看到全同粒子的不可分辨性,在经典理论中后来人为地加上吉布斯校正因子。我们也看到粒子的不可分辨性密切地联系着在变化粒子坐标与动量的记数时哈密顿的不变性。哈密顿的不变性在量子理论中要比在经典力学中有更深入的结果。从量子力学关于对称性的讲解(本丛书的(量子力学:对称性))中可以了解,哈密顿户的每一个对称性质属于一个另外的算符,这个算符与户可以交换,因此能够与户同时对角化。这意味着能量本征函数可以通过某种方法构成该对称算符的本征函数。要找到对哈密顿变化记数不变的对称算符并不困难。它们是算符 \hat{P}_{ik} ,它交换波函数中 r_i 与 r_k 的位置:

$$\hat{P}_{ik}\Psi(r_1,\cdots,r_i,\cdots,r_k,\cdots,r_N) = \Psi(r_1,\cdots,r_k,\cdots,r_i,\cdots,r_N)$$
 (11.1)

若对交换所有粒子的记数哈密顿保持不变,则有

$$[\hat{H}, \hat{P}_{ik}] = 0$$
 对所有 $i, k = 1, \dots, N$ 和 $i \neq k$ (11.2)

P.,的本征函数必须满足

$$\hat{P}_{ik}\Psi(\cdots,\mathbf{r}_i,\cdots,\mathbf{r}_k,\cdots) = \lambda\Psi(\cdots,\mathbf{r}_i,\cdots,\mathbf{r}_k,\cdots)$$

$$\Psi(\cdots, r_k, \cdots, r_i, \cdots) = \lambda \Psi(\cdots, r_i, \cdots, r_k, \cdots)$$
 (11.3)

这里 λ 为算符 \hat{P}_{ik} 的可能的本征值. 若再一次将 \hat{P}_{ik} 作用在式(11.3)上,则有

$$\hat{P}_{ik}^2 \Psi(\cdots, r_i, \cdots, r_k, \cdots) \equiv \Psi(\cdots, r_i, \cdots, r_k, \cdots) = \lambda^2 \Psi(\cdots, r_i, \cdots, r_k, \cdots)$$
 (11.4)

即这个实数本征值必须满足 $\lambda^2 = 1$. 因此, 算符 \hat{P}_{ik} 的本征值只可能是 $\lambda = \pm 1$. 通过坐标 r_i 与 r_k 的交换, \hat{P}_{ik} 的本征函数可以保持不变($\lambda = +1$, 对称波函数)或变化一个符号($\lambda = -1$, 反对称波函数). 交换算符统称为置换算符 \hat{P} , 它的作用是产生下标的任意置换:

$$\hat{P}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi(r_{P_1}, r_{P_2}, \dots, r_{P_N})$$
(11.5)

这里, P_1 , …, P_N 为 1, …, N 的任意置换(实际上, 个别的算符属于彼此交换, 但还是说是置换 算符). 若哈密顿与 \hat{P}_{ik} 交换, 或同样, 哈密顿与置换算符交换, 则可以用某种方法构成交换粒子 坐标(或粒子标号)完全对称或完全反对称的能量本征函数.

若我们从一个任意的并没有定义对称性质的能量本征函数 $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ 出发,通过下式,可以得到完全对称以及完全反对称的波函数:

$$\Psi^{S}(\mathbf{r}_{1},\cdots,\mathbf{r}_{N}) = A \sum_{P} \hat{P}\Psi(\mathbf{r}_{1},\cdots,\mathbf{r}_{N})$$
(11.6)

$$\Psi^{A}(\mathbf{r}_{1}, \dots, \mathbf{r}_{N}) = B \sum_{P} (-1)^{P} \hat{P} \Psi(\mathbf{r}_{1}, \dots, \mathbf{r}_{N})$$
 (11.7)

这里,求和遍布下角标 $1, \dots, N$ 的所有置换 P_1, \dots, P_N . 式(11.7)中的符号(-1) P 被定义为

$$(-1)^P = \begin{cases} +1, & \text{Algh} \\ -1, & \text{Bly} \end{cases}$$
 (11.8)

这保证了在交换两个下标时 Ψ^A 反对称. 上式注释中的偶与奇决定于获得一定的置换需要的对交换的次数. 因子 A 与 B 由归一化条件所决定.

这是实验事实,即自然界只能用定义了对称性的波函数来描写.并且,实验告诉我们,本征值λ对每一种粒子都具有相同的值.换句话说,在自然界明显地存在着两种粒子:用对称波函数描述的粒子以印度物理学家玻色(Bose)的名字命名,称为玻色子;和用反对称波函数描述的粒子,以意大利物理学家费米(Fermi)的名字命名,称为费米子.

与经典中一样,没有相互作用的系统在量子力学中可以简单地处理,因为其哈密顿可以分 开为单粒子算符之和:

$$\hat{H}(r_1, \dots, r_N, p_1, \dots p_N) = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(r_i, p_i)$$
 (11.9)

若已经解出算符 $\hat{h}(r_i, p_i)$ 的本征值

$$\hat{h}\phi_k(r) = \epsilon_k \phi_k(r) \tag{11.10}$$

我们可以用单粒子波函数 ﴿ () 来构成总的波函数. (11.9)的哈密顿的最简单的波函数为

$$\Psi_{k_1,\dots,k_N}^E(r_1,\dots,r_N) = \prod_{i=1}^N \phi_{k_i}(r_i)$$
 (11.11)

这里我们将出现状态的量子数用下标表示. 波函数的能量本征值为

$$E = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_{k_i} \tag{11.12}$$

相乘的波函数(11.11)式可以用狄拉克符号刁矢与刃矢清楚地写出. 多粒子波函数的状态矢量可以用出现的状态的量子数来表征. 它是单粒子状态矢量的直乘:

$$|k_1, \dots, k_N\rangle = |k_1\rangle |k_2\rangle \dots |k_N\rangle$$
 (11.13)

相应的希耳伯特空间是单粒子空间的直接相加.则式(11.13)意思是1号粒子在量子态 k₁,2号粒子在量子态 k₂等等.状态矢量的厄密共轭为

$$\langle k_1, \cdots, k_N | = \langle k_N | \langle k_{N-1} | \cdots \langle k_1 |$$
 (11.14)

在式(11.13)与(11.14)中,我们必须小心量子数的次序,由于我们这里是假定粒子是可分辨的,因此哪个粒子出现在一定的状态是重要的.如果单粒子的波函数是正交与完备的,则总的状态矢量也是正交的,

$$\langle k_{1}^{'}\cdots k_{N}^{'}|k_{1}\cdots k_{N}\rangle = \langle k_{N}^{'}|k_{N-1}^{'}|\cdots\langle k_{1}^{'}|k_{1}\rangle\cdots|k_{N}\rangle$$

$$= \langle k_{1}^{'}|k_{1}\rangle\langle k_{2}^{'}|k_{2}\rangle\cdots\langle k_{N}^{'}|k_{N}\rangle$$

$$= \delta(k_{1}^{'}-k_{1})\delta(k_{2}^{'}-k_{2})\cdots\delta(k_{N}^{'}-k_{N})$$
(11.15)

而且是完备的,

$$1 = \sum_{k_1 \cdots k_N} |k_1 \cdots k_N\rangle \langle k_1 \cdots k_N| \qquad (11.16)$$

一个任意的波函数(即使是相互作用系统)因此可以用 $|k_1\cdots k_N\rangle$ 展开. 对分立的量子数,式 (11.15)中的 δ 函数被理解为克罗内克符号. 在状态矢量的坐标表象也就得到了(11.11)式的波函数

$$\Psi_{k_1 \cdots k_N}^E(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N | k_1 \cdots k_N \rangle
= \langle \mathbf{r}_N | \mathbf{r}_{N-1} | \cdots \langle \mathbf{r}_1 | k_1 \rangle | k_2 \rangle \cdots | k_N \rangle
= \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N)$$
(11.17)

这个波函数没有意义明确的对称性,由于交换两粒子的坐标(或等价地交换两个量子数)导致一完全不同的波函数.另一方面,(11.9)式的哈密顿与置换算符可以交换,因此我们可以构成具有明确的对称性的本征函数,对称波函数用上角标 S 标志

$$\Psi_{k_1\cdots k_N}^{S,E}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N) = \text{Norm} \sum_{P} \hat{P}\phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_N)$$
 (11.18)

和反对称波函数用上角标 A 标记

$$\Psi_{k_1 \cdots k_N}^{A,E}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P} (-1)^{P} \hat{P} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N)$$
(11.19)

这里,求和号是对单粒子波函数 $\phi_n(r_n)$ 中宗量的所有 $1\cdots N$ 的置换 $P_1,\cdots P_N$ 的求和. 然而,我们立刻注意到究竟交换坐标的下标还是交换量子数是没有关系的. 描写费米子的反对称波函数 (11.19)可以写成一行列式,

$$\Psi_{k_1\cdots k_N}^{A,E}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1) & \cdots & \phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_1) & \cdots & \phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_N) \end{bmatrix}$$
(11.20)

这个行列式称为斯莱特(Slater)行列式. 这里对于费米子的著名的泡利(Pauli)原理很明显成立,该原理告诉我们两个费米子不可能出现在同一单粒子态. 若出现了这样情况,量子数 $k_1 \cdots k_N$ 中将有两个相等,因此,行列式中的两行将完全相同. 然后波函数将自动为零.

norm =
$$[N! n_1! n_2! \cdots]^{-1/2}$$
 (11.21)

若考虑到存在全部 N! 种置换,上式变得很清楚. 然而在同一量子态上的置换导致式(11.18)的求和中的相同项.

例 11.1 两个粒子对称波函数的归一化

现在我们来计算两个粒子对称波函数的归一化常数,

$$\Psi^{S}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) = \phi_{1}(\mathbf{r}_{1})\phi_{2}(\mathbf{r}_{2}) + \phi_{1}(\mathbf{r}_{2})\phi_{2}(\mathbf{r}_{1})$$

$$\Psi^{S*}\Psi^{S} = \phi_{1}^{*}(\mathbf{r}_{1})\phi_{2}^{*}(\mathbf{r}_{2})\phi_{1}(\mathbf{r}_{1})\phi_{2}(\mathbf{r}_{2}) + \phi_{1}^{*}(\mathbf{r}_{1})\phi_{2}^{*}(\mathbf{r}_{2})\phi_{1}(\mathbf{r}_{2})\phi_{2}(\mathbf{r}_{1})$$

$$+ \phi_{1}^{*}(\mathbf{r}_{2})\phi_{2}^{*}(\mathbf{r}_{1})\phi_{1}(\mathbf{r}_{1})\phi_{2}(\mathbf{r}_{2}) + \phi_{1}^{*}(\mathbf{r}_{2})\phi_{2}^{*}(\mathbf{r}_{1})\phi_{1}(\mathbf{r}_{2})\phi_{2}(\mathbf{r}_{1})$$

若 ϕ_1 与 ϕ_2 正交,则对坐标积分后第二项与第三项为零,〈 $\Psi^{\rm S}$ | $\Psi^{\rm S}$ 〉= 2. 然而,若两个粒子均出现在同一状态 ϕ_1 ,则混合项也有贡献,我们得〈 $\Psi^{\rm S}$ | $\Psi^{\rm S}$ 〉= 4. 两种情况都被归一化常数[N! $n_1!$ $n_2!$ …] $^{1/2}$ 描写。第一种情况,N=2, $n_1=1$, $n_2=1$ …,第二种情况,N=2, $n_1=2$, $n_2=0$ ….(例 11.1 完)

对称(反对称)波函数也可以用狄拉克符号更清楚地写出,

$$|k_{1}, \dots, k_{N}\rangle^{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P} (-1)^{P} \hat{P} | k_{1}, \dots, k_{N}\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P} (-1)^{P} | k_{P_{1}} \dots k_{P_{N}}\rangle$$

$$|k_{1}, \dots, k_{N}\rangle^{S} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P} \hat{P} | k_{1}, \dots, k_{N}\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P} \sum_{P} |k_{P_{1}}, \dots, k_{P_{N}}\rangle$$

$$(11.23)$$

这里 $S^{-1/2}$ 代表了若 k_1, \dots, k_N 中有几个相等时,附加的归一化常数. 在(11.22)与(11.23)的帮助下,我们很容易证明,对称(反对称)波函数具有明确的对称性:

$$\hat{P} | k_1, \dots, k_N \rangle^{A} = | k_{P_1}, \dots, k_{P_N} \rangle^{A} = (-1)^{P} | k_1, \dots, k_N \rangle^{A}$$
(11.24)

$$\hat{P} \mid k_1, \dots, k_N \rangle^{S} = \mid k_{P_1}, \dots, k_{P_N} \rangle^{S} = \mid k_1, \dots, k_N \rangle^{S}$$
(11.25)

它们也是正交归一化的:

$$\begin{array}{ll}
^{A}\langle k_{1}^{'}\cdots k_{N}^{'}|k_{1},\cdots,k_{N}\rangle^{A} \\
&=\frac{1}{N!}\sum_{P}(-1)^{P}\sum_{P^{'}}(-1)^{P^{'}}\langle k_{P_{1}^{'}},\cdots,k_{P_{N}^{'}}|k_{P_{1}},\cdots,k_{P_{N}}\rangle \\
&=\sum_{P}(-1)^{P}\langle k_{1}^{'},\cdots,k_{N}^{'}|k_{P_{1}},\cdots,k_{P_{N}}\rangle \\
&=\sum_{P}(-1)^{P}\delta(k_{1}^{'}-k_{P_{1}})\delta(k_{2}^{'}-k_{P_{2}})\cdots\delta(k_{N}^{'}-k_{P_{N}})
\end{array} \tag{11.26}$$

这里,我们已经利用这样的事实,即对所有置换两次求和等于 N! 乘以对所有置换一次求和,例如,令 N=2,可以让我们自己确信这一点.由于右边不会等于零,即使对 $\{k_1,\cdots,k_N\}$ 的任何置换与 $\{k_1',\cdots,k_N'\}$ 相等,两状态不同的只是量子数的次序,而不能看作是不同状态(正交).

对对称状态矢量,类似地,它保持有

$${}^{S}\langle k_{1}^{'}, \cdots, k_{N}^{'} | k_{1}, \cdots, k_{N} \rangle^{S} = \frac{1}{\sqrt{SS'}} \sum_{P} \delta(k_{1}^{'} - k_{P_{1}}) \delta(k_{2}^{'} - k_{P_{2}}) \cdots \delta(k_{N}^{'} - k_{P_{N}}) \quad (11.27)$$

我们已经看到, 若几个量子数相同, 附加的因子仍需要. 波函数仍用状态矢量的坐标表象给出

$$\Psi_{k_1,\cdots,k_N}^{A}(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} {}^{A} \langle \mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N | k_1,\cdots,k_N \rangle^{A}
= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P} (-1)^{P} \hat{P} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N)$$

$$\Psi_{k_1,\cdots,k_N}^{S}(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} {}^{S} \langle \mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N | k_1,\cdots,k_N \rangle^{S}
= \frac{1}{\sqrt{N!} n_1! n_2! \cdots} \sum_{P} \hat{P} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N)$$
(11.29)

状态矢量(11.22)与(11.23)在其对称(反对称)状态的两个分空间构成一完备系统. 一个任意的 波函数(即使对相互作用系统)可以用这些函数展开:

$$1^{A} = \frac{1}{N!} \sum_{k_1, \dots, k_N} \left| k_1, \dots, k_N \right\rangle^{A A} \left\langle k_1, \dots, k_N \right| \tag{11.30}$$

$$1^{S} = \frac{1}{N!} \sum_{k_{1}, \dots, k_{N}} |k_{1}, \dots, k_{N}\rangle \, {}^{S} \, {}^{S}\langle k_{1}, \dots, k_{N}|$$
 (11.31)

这里, 1^A 和 1^S 为两个分空间的单位矢量.

根据式(11.18)和(11.19),在式(11.28)和(11.29)中的附加因子[N!] $^{-1/2}$ 保证了归一化.在另一方面,这因子在式(11.22)和(11.23)中被消去了,因为对所有置换的两次求和.一次求和可以用因子 N! 代替,它与两个从式(11.22)和(11.23)来的[N!] $^{-1/2}$ 相消.在式(11.30)和(11.31)中也需要此附加因子[N!] $^{-1}$.也就是,若量子数 $\{k_1,\cdots,k_N\}$ 彼此独立地遍布所有可能的值,则在式(11.30)和(11.31)的求和中存在着一些组合 $\{k_{p_1},\cdots,k_{p_N}\}$,它们只是量子数的次

序不同而相当于同一微观态. 因此对每一微观态在式(11.30)和(11.31)的求和中计算了 N! 次.

我们现在证明, 在反对称空间 1^A 的作用的确像一个单位算符. 为此目的, 我们证明

$$1^{A} | k_{1}, \dots, k_{N} \rangle^{A}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{k'_{1}, \dots, k'_{N}} | k'_{1}, \dots, k'_{N} \rangle^{A \cdot A} \langle k'_{1}, \dots, k'_{N} | k_{1}, \dots, k_{N} \rangle^{A}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{k'_{1}, \dots, k'_{N}} | k'_{1}, \dots, k'_{N} \rangle^{A} \sum_{P} (-1)^{P} \delta(k'_{1} - k_{P_{1}}) \dots \delta(k'_{N} - k_{P_{N}})$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{P} (-1)^{P} | k_{P_{1}} \dots k_{P_{N}} \rangle^{A} = \frac{1}{N!} \sum_{P} | k_{1}, \dots, k_{N} \rangle^{A}$$

$$= | k_{1}, \dots, k_{N} \rangle^{A}$$

$$= | k_{1}, \dots, k_{N} \rangle^{A}$$

$$(11.32)$$

这里用了关系式(11.26)和(11.24). 与玻色子的证明类似,只是在(11.32)式的第二行我们必须注意

$$\sum_{k'_{1},\cdots,k'_{N}} |k'_{1},\cdots,k'_{N}\rangle^{S} \frac{1}{\sqrt{SS'}} \sum_{P} \delta(k'_{1} - k_{P_{1}}) \cdots \delta(k'_{N} - k_{P_{N}}) = \sum_{P} |k_{P_{1}} \cdots k_{P_{N}}\rangle^{S} \quad (11.33)$$

这里, 若几个量子数相同, 附加的归一化因子仍然必要.

状态的对称(反对称)化对系统的可观察量具有重大意义. 例如, 对只与一些用某种方法标志的特殊粒子有关的观察量, 去计算量子力学期望值不再有意义. 例如, 不可能指出 2 号粒子在 r₁ 处的概率. 只存在着找到 N 个粒子在 r₁ 处的概率密度. 这意味着所有不可分辨粒子组成的系统的可观察量 O 对置换粒子的变化是一个不变量:

$$[\hat{O}, \hat{P}] = 0 \tag{11.34}$$

任意可观察量的对称(反对称)矩阵元, 可以从相乘状态的矩阵元计算而得:

$$\begin{array}{l}
^{\mathsf{A}} \langle k_{1}^{'}, \cdots, k_{N}^{'} | \hat{O} | k_{1}, \cdots, k_{N} \rangle^{\mathsf{A}} \\
= \frac{1}{N!} \sum_{P} (-1)^{P} \sum_{P^{'}} (-1)^{P^{'}} \langle k_{P_{1}^{'}}, \cdots, k_{P_{N}^{'}} | \hat{O} | k_{P_{1}}, \cdots, k_{P_{N}} \rangle \\
= \sum_{P} (-1)^{P} \langle k_{1}^{'}, \cdots, k_{N}^{'} | \hat{O} | k_{P_{1}}, \cdots, k_{P_{N}} \rangle
\end{array} \tag{11.35}$$

对称的矩阵元类似有

$$\langle k_1', \cdots, k_N' | \hat{O} | k_1, \cdots, k_N \rangle$$

$$= \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \phi_{k_1'}^*(\boldsymbol{r}_1) \cdots d^3 r_N \phi_{k_N'}^*(\boldsymbol{r}_1) \hat{O} \phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1) \cdots \phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_N)$$

$$(11.36)$$

算符迹根据以下规定计算

$$\operatorname{tr} \hat{O} = \frac{1}{N!} \sum_{k_1, \dots, k_N} {}^{S, A} \langle k_1, \dots, k_N | \hat{O} | k_1, \dots, k_N \rangle^{A, S}$$
 (11.37)

注意现在两状态只是由于置换了量子数而有差别,不能看作不同的状态.

波函数的对称性质,对系统的热力学与统计性质也会产生重要的结果.通常说对玻色子用玻色-爱因斯坦统计,对费米子为费米-秋拉克统计.若一系统由几种不同的粒子组成,当然,总波函数只能根据交换两相同的粒子来确定其是对称或反对称.然后总的基矢是对称(反对称)状态矢量的乘积.若所有的粒子是可分辨的,可以应用式(11.13)的相乘状态.这就是经典麦克斯韦-玻尔兹曼统计的极限情况.在很多情况下,式(11.13)的相乘状态也可以近似地用于全同(不可分辨)粒子.然后,其不可分辨性再通过吉布斯校正因子来弥补,如至今我们已经做的那样.我们将很快就证实这一近似对于低密度和高温时的系统是很好的近似.量子统计(玻色-爱因斯坦与费米-狄拉克统计)转变成麦克斯韦-玻尔兹曼统计.这可以直觉地理解:由于具有比较大的平均距离,粒子的波包不可能有较大的重叠,因而近似地成为可分辨的了.另一方面,在低温与高密度下,量子效应就起了主要作用.

我们现在要去分清楚,哪些粒子是费米子,哪些是玻色子.这个问题的答案用彼林范特 (Belinfante, 1939)和泡利(1940)提出的所谓自旋统计理论来解决.根据这一理论,波函数的对称性质关系着相应粒子的自旋.自旋统计理论断言:所有具有半整数自旋的粒子为费米子,而具有整数自旋的粒子为玻色子.这个理论开始是从经验中获得的.然而,它也可以从相对论量子场论推导而得.在那儿可以得到证明,若弄错了对称性将导致在理论中违背因果律.

现在我们知道, 所有轻子(e, μ , τ , ν_e , ν_μ , ν_τ ...)以及所有夸克(u, d, s, c, b, t...)都是基本费米子. 另一方面, 作为相互作用的媒介的量子是玻色子(光子作为电磁波相互作用, \mathbf{W}^{\pm} 与 \mathbf{Z}^0 对弱相互作用, 胶子对强相互作用). 这图象还可以扩充到集体激发的量子, 如声子, 等离子体激元等等. 对非基本粒子, 只要知道组成该复杂粒子的费米子的数目. 若费米子是偶数, 则该复杂粒子是玻色子(只要内部自由度不起作用);若是奇数, 则该复杂粒子是费米子.

例 11.2 理想气体

我们现在进一步研究练习 10.6 中的理想气体情况,若我们用对称性明确的波函数来代替波函数相乘. 为此目的,我们首先计算动量表象的矩阵元 $A,S\langle k_1\cdots k_N | \exp\{-\beta \hat{H}\} | k_1\cdots k_N \rangle^{A,S}$. 为了简单,我们假定对对称矩阵元,所有量子数 $k_1'\cdots k_N'$ 及 $k_1\cdots k_N$ 都不一样,所以不必要给附加的归一化因子. 若我们引进符号 $\delta_P = (\pm 1)^P$,则对称与反对称的状态矢量可以用一致的形式写出. 正号对应玻色子,负号对应费米子:

$$\begin{vmatrix} \mathbf{k}_{1}, \dots, \mathbf{k}_{N} \rangle^{A,S} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P} \delta_{P} | \mathbf{k}_{P_{1}}, \dots, \mathbf{k}_{P_{N}} \rangle$$

$$A,S \langle \mathbf{k}'_{1}, \dots, \mathbf{k}'_{N} | \exp\{-\beta \hat{H}\} | \mathbf{k}_{1}, \dots, \mathbf{k}_{N} \rangle^{A,S}$$

$$= \sum_{P} \delta_{P} \langle \mathbf{k}'_{1}, \dots, \mathbf{k}'_{N} | \exp\{-\beta \hat{H}\} | \mathbf{k}_{P_{1}}, \dots, \mathbf{k}_{P_{N}} \rangle$$

最后的矩阵元从(10.101)的结果立即得到:

$$^{A,S}\langle \mathbf{k}_{1}^{'},\cdots,\mathbf{k}_{N}^{'}|\exp\{-\beta\,\hat{H}\}\,|\,\mathbf{k}_{1},\cdots,\mathbf{k}_{N}\rangle^{A,S}$$

$$= \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} (k_1^2 + \dots + k_N^2) \right\} \sum_{P} \delta_P \delta (k_1^{'} - k_{P_1}) \dots \delta (k_N^{'} - k_{P_N})$$
 (11.38)

其配分函数为

$$Z^{A,S}(T, V, N) = \operatorname{tr} \{ \exp \{ -\beta \hat{H} \} \}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{k_1, \dots, k_N}^{A,S} \langle \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N | \exp \{ -\beta \hat{H} \} | \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N \rangle^{A,S}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{k_1, \dots, k_N} \sum_{P} \delta_P \exp \{ -\beta E \} \delta (\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{P_1}) \dots \delta (\mathbf{k}_N, \dots, \mathbf{k}_{P_N})$$

$$= (11.39)$$

将在下一章中更详细地研究. 现在, 我们计算算符 $\exp\{-\beta \hat{H}\}$ 的坐标表象 $\langle r_1'\cdots r_N'|\exp\{-\beta \hat{H}\}|r_1,\cdots,r_N\rangle$:

$$A,S \langle \mathbf{r}'_{1}, \dots, \mathbf{r}'_{N} \mid \exp \{-\beta \hat{\mathbf{H}}\} \mid \mathbf{r}_{1}, \dots, \mathbf{r}_{N} \rangle^{A,S}$$

$$= \sum_{P} \delta_{P} \langle \mathbf{r}'_{1}, \dots, \mathbf{r}'_{N} \mid \exp \{-\beta \hat{\mathbf{H}}\} \mid \mathbf{r}_{p_{1}}, \dots, \mathbf{r}_{p_{N}} \rangle$$

$$(11.40)$$

这最后的矩阵元可以从式(10.106)求得. 若我们用(10.94)的简化写法, 式(11.40)成为

$$A,S \langle \mathbf{r}'_{1}, \cdots, \mathbf{r}'_{N} | \exp | -\beta \hat{H} | | \mathbf{r}_{1}, \cdots, \mathbf{r}_{N} \rangle^{A,S}$$

$$= \sum_{P} \delta_{P} f(\mathbf{r}'_{1}, \cdots, \mathbf{r}'_{P_{1}}) \cdots f(\mathbf{r}'_{N}, \cdots, \mathbf{r}'_{P_{N}})$$

当然, 配分函数也可以用坐标表象算出

$$Z^{\text{A.S}}(T, V, N) = \operatorname{tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\})$$

$$= \frac{1}{N!} \int d^{3} \mathbf{r}_{1} \cdots d^{3} \mathbf{r}_{N} \,^{\text{A.S}} \langle \mathbf{r}_{1}, \cdots, \mathbf{r}_{N} | \exp\{-\beta \hat{H}\} | \mathbf{r}_{1}, \cdots, \mathbf{r}_{N} \rangle^{\text{A.S}}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{P} \delta_{P} \int d^{3} \mathbf{r}_{1} \cdots d^{3} \mathbf{r}_{N} f(\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{P_{1}}) \cdots f(\mathbf{r}_{N} - \mathbf{r}_{P_{N}}) \qquad (11.41)$$

要指出与原来用麦克斯韦-玻尔兹曼统计所算的结果的差别,我们以一个特殊的 N=2 的系统为例考虑.式(11.38)成为

$$A,S \langle k_{1}^{'}, k_{2}^{'} | \exp \{-\beta \hat{H}\} | k_{1}, k_{2} \rangle^{A,S}$$

$$= \exp \left\{-\frac{\beta \hbar^{2}}{2m} (k_{1}^{2} + k_{2}^{2}) \right\} (\delta (k_{1}^{'} - k_{1}) \delta (k_{2}^{'} - k_{2}) \pm \delta (k_{1}^{'} - k_{2}) \delta (k_{2}^{'} - k_{1}))$$

而其配分函数为

$$Z^{A,S}(T, V, 2) = \frac{1}{2!} \sum_{k_1,k_2} \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} (k_1^2 + k_2^2) \right\} (1 \pm \delta (k_1 - k_2))$$

(实际上, \mathbf{k}_i 是分立的, 因此必须让 $\delta(\mathbf{k}_i' - \mathbf{k}_i) = \delta_{\mathbf{k}_i',\mathbf{k}_i}$)。

把求和用积分代替,成为

$$Z^{A,S}(T, V, 2) = \frac{1}{2} \frac{V^2}{(2\pi)^6} \int d^3k_1 d^3k_2 \exp\left\{-\frac{\beta \hbar^2}{2m} (\mathbf{k}_1^2 + \mathbf{k}_2^2)\right\}$$

$$\pm \frac{1}{2} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \exp\left\{-\frac{\beta \hbar^2}{m} \mathbf{k}^2\right\}$$
(11.42)

我们已经多次计算过在式(11.42)中出现的高斯积分,从而得

$$Z^{A,S}(T,V,2) = \frac{1}{2} \frac{V^2}{(2\pi)^6} \left(\frac{2m\pi}{\beta\hbar^2}\right)^3 \pm \frac{1}{2} \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{m\pi}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2}$$

若我们在这里代入热波长 $\lambda = (h^2/(2\pi mkT))^{1/2}$, 则结果为

$$Z^{A,S}(T,V,2) = \frac{1}{2} \frac{V^2}{\lambda^6} \left(1 \pm \frac{2}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{V} \right)$$
 (11.43)

这可以与原来的根据式(10.102)的公式(带吉布斯校正因子 1/2!)作比较:

$$Z(T,V,2)=\frac{1}{2}\frac{V^2}{\lambda^6}$$

我们看到,对称(反对称)对比于经典多了一个校正项.在一般情况下,这一校正项可以表示为参数 λ³/V 的展开.在体积比较大(密度低)以及高温度时校正项变小.式(11.43)括号中的第一项正好是经典的结果.不幸的是,根据式(11.39)对配分函数的一般推导并不容易.在下一章中,我们将看到,从巨正则配分函数要比从正则配分函数计算方便得多.

现在,我们将更详细地探讨在配分函数的附加项的原因.为此目的,我们根据(11.41)明确地写出两个粒子的 $\exp[-\beta \hat{H}]$ 的坐标表象:

$$A_{1}S \langle \mathbf{r}'_{1}, \mathbf{r}'_{2} | \exp\{-\beta \hat{H}\} | \mathbf{r}'_{1}, \mathbf{r}'_{2} \rangle^{A_{1}S}$$

$$= f(\mathbf{r}'_{1} - \mathbf{r}_{1}) f(\mathbf{r}'_{2} - \mathbf{r}_{2}) \pm f(\mathbf{r}'_{1} - \mathbf{r}_{2}) f(\mathbf{r}'_{2} - \mathbf{r}_{1})$$

$$= \frac{1}{\lambda^{6}} \left\{ \exp\left[-\frac{\pi}{\lambda^{2}} ((\mathbf{r}'_{1} - \mathbf{r}_{1})^{2} + (\mathbf{r}'_{2} - \mathbf{r}_{2})^{2})\right] \right\}$$

$$\pm \exp\left[-\frac{\pi}{\lambda^{2}} ((\mathbf{r}'_{1} - \mathbf{r}_{2})^{2} + (\mathbf{r}'_{2} - \mathbf{r}_{1})^{2})\right] \right\}$$

我们已经知道密度矩阵的对角项代表两个粒子的空间概率密度. 在这种情况, 他们为

$${}^{A,S}\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \mid \hat{\rho} \mid \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle^{A,S} = \frac{1}{Z^{A,S} \lambda^6} \left[1 \pm \exp \left\{ -\frac{2\pi}{\lambda^2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 \right\} \right]$$
(11.44)

因此,粒子现在不再像在经典那样在空间作均匀分布. 玻色子以及费米子"感觉"到究竟有没有同样类型的其它粒子在附近. 若两个粒子的距离 r_1-r_2 比热波长要大,则指数函数变得很小,我们得到经典的结果. 找到两粒子在 r_1 与 r_2 距离比较小的概率密度,与经典相比,玻色子比较大而费米子比较小. 我们可以解释为由于附加了一个吸引势能(对玻色子)或一个排斥势能(对费米子). 当然,这种解释要很小心,由于这量子力学物体是完全没有相互作用的,而是通过量子力学的对称(反对称)性,模拟了一个经典的相互作用.

我们甚至可以明确地构成一个势,使其作用在经典粒子上的结果与对称(反对称)影响量子力学粒子一样.为此目的,我们假定(11.44)的矩阵元与正则相空间密度的空间部分一样,

$$\rho(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \equiv \langle \mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2 \,|\, \hat{\rho} \,|\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2 \rangle$$

或, 若 $V(r_1, r_2)$ 表示假想的相互作用势能,则准确到归一化常数我们有,

$$\rho(r_1, r_2) \propto \exp[-\beta V(r_1, r_2)] \equiv 1 \pm \exp\{-\frac{2\pi}{\lambda^2}(r_1 - r_2)^2\}$$

这里省去的因子只对相互作用势能产生一个附加常数:

$$V(r_1, r_2) = -kT \ln \left[1 \pm \exp \left\{ -\frac{2\pi}{\lambda^2} (r_1 - r_2)^2 \right\} \right]$$
 (11.45)

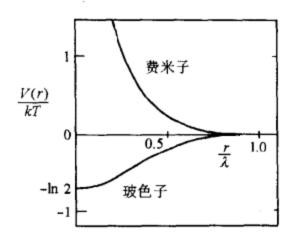


图 11.1 模拟对称(反对称)的位势

当然,这个势能(见图 11.1)与温度有关,因此我们已经知道这不是通常的经典势.这个势在坐标空间对粒子产生与量子力学的对称(反对称)相同的关系.典型的量子力学量,如跃迁概率(非对角元)则不能描述.

对费米子,势在 r=0 处发散. 这相当于这样的事实,即发现两个费米子在同一地方的概率为零. 我们再一次强调,具有 (11.45)那样相互作用势的经典系统决不等价于量子统计. (例 11.2 完)



第 12 章

理想量子系统的巨正则描述

现在将上一章所给出的公式,对理想的无相互作用的量子系统作进一步的推导.这样的系统用(11.9)式的哈密顿描述.其正则配分函数

$$Z(T, V, N) = \operatorname{Tr} \{ \exp \{ -\beta \hat{H} \} \}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{k_1, \dots, k_N} {}^{S, A} \langle k_1, \dots, k_N | \exp \{ -\beta \hat{H} \} | k_1, \dots, k_N \rangle^{S, A}$$
(12.1)

已经计算了. 根据式(11.37)而得出归一化常数 N!. 依靠用在式(12.1)中的状态矢量, 我们得到了麦克斯韦-玻尔兹曼统计(MB, 相乘状态)、玻色-爱因斯坦统计(BE, 对称状态)和费米-狄拉克统计(FD, 反对称状态)等三种情况. 在第一种情况(MB), 因子 1/N! 表示吉布斯校正因子, 而其他两种情况是状态矢量归一化的结果. 原则上, 式(12.1)的迹用任何基态(坐标表象, 动量表象等等)都可以计算, 但能量表象尤其有用. 能量本征态满足条件

$$\hat{H} | k_1, \dots, k_N \rangle^{S, A} = E | k_1, \dots, k_N \rangle^{S, A}, \quad E = \sum_{i=1}^N \epsilon_{k_i}$$
 (12.2)

而且算符 $\exp\{-\beta \hat{H}\}$ 在所有三种情况下都得到本征值 $\exp\{-\beta E\}$. 在麦克斯韦-玻尔兹曼统计中, 配分函数(12.1)可以简化为单粒子配分函数 Z(T,V,1)来计算. 得

$$Z^{\text{MB}}(T, V, N) = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \sum_{k_i} \langle k_i | \exp\{-\beta \hat{h}_i\} | k_i \rangle = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^N \qquad (12.3)$$

其中 ĥ 为单粒子哈密顿.

现在我们努力对其他两情况作一简化.为此目的,我们注意到只要知道单粒子状态被占据的情况,一个完全对称(反对称)状态就已经完全确定了.若我们对单粒子状态 $\{k\}$ 的记数用下标来 k 表示,则只要知道对每个单粒子状态上的占有数 $\{n_1,n_2,\cdots\}$ 就足以确定 N 个粒子的状态了.对玻色子,每一个占有数可以是任何值 $n_k=0,1,2,\cdots,N$. 而对费米子,由于泡利原理,占有数被限制为 $n_k=0,1$. 当然,占有数必须满足条件

$$\sum_{k=1}^{\infty} n_k = N \tag{12.4}$$

另外, 能量本征值也可以用占有数表示出来

$$E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k \tag{12.5}$$

与式(12.2)对比,现在的下标遍布所有单粒子状态,而不是遍布每个粒子.与此相似,状态 $|k_1,\dots,k_N\rangle^{A,S}$ 也可以用占有数来代替占据态的量子数 k_1,\dots,k_N ,

$$|n_1, n_2, \cdots\rangle^{S, A} \equiv |k_1, \cdots, k_N\rangle^{S, A}$$
 (12.6)

式(12.6)仅仅是基矢 $|k_1, \dots, k_N\rangle^{A,S}$ 的一个新的表示而已.然而,只有占有数不能确定量子数 k_1, \dots, k_N 出现的次序.因此,我们现在把单粒子状态的次序采取从低到高排列.这样,量子数. k_1, \dots, k_N 也被按照上升增加的次序排列(当然,量子数的不同排序会导致产生一个附加因子(± $1)^P$).

占有数表象在二次量子化问题上尤其有用,但我们在这里不去讨论这问题.

由于等式(12.6), $|n_1, n_2, \cdots\rangle^{S, A}$ 满足

$$\hat{H} \mid n_1, n_2, \dots \rangle^{S, A} = E \mid n_1, n_2, \dots \rangle^{S, A}, \quad E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k$$
 (12.7)

和

$$\hat{H} | n_1, n_2, \dots \rangle^{S, A} = N | n_1, n_2, \dots \rangle^{S, A}, \quad N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k$$
 (12.8)

这里,式(12.8)也可以看作粒子数算符的定义,因为这个方程确定了N在基矢 $|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}$ 中所有的矩阵元.因为在单粒子状态 $|k\rangle$ 上的占有数 n_k 也是一个可观察量,与式(12.8)类似,我们可以通过下式定义一个占有数算符 n_k :

$$n_k \mid n_1, n_2, \dots, n_k, \dots \rangle^{S, A} = n_k \mid n_1, n_2, \dots, n_k, \dots \rangle^{S, A}$$

$$n_k = \begin{cases} 0, 1, & \text{费米子} \\ 0, 1, 2, \dots, & \text{ស色子} \end{cases}$$
(12.9)

一组 $|n_1,n_2,\cdots|$ 以及波函数的对称性的确定,决定了系统的微观状态.由此我们可以立即构成相应的对称(反对称)波函数.只有所有占有数完全相同,两状态才相同.其正交归一化关系为

$$^{S,A}\langle n_{1}^{'}, n_{2}^{'}, \cdots | n_{1}, n_{2}, \cdots \rangle^{S,A} = \delta_{n_{1}^{'}n_{1}}\delta_{n_{2}^{'}n_{2}}\cdots$$
 (12.10)

密度算符矩阵元在此表象中具有一新的、很明显的解释. 对正则密度算符下式是有效的:

$$= \frac{1}{Z(T, V, N)} \stackrel{\text{S, A}}{=} \langle n_1, n_2, \cdots \rangle^{\text{S, A}}$$

$$= \frac{1}{Z(T, V, N)} \stackrel{\text{S, A}}{=} \langle n_1, n_2, \cdots | \exp\{-\beta \hat{H}\} | n_1, n_2, \cdots \rangle^{\text{S, A}}$$

$$= \frac{1}{Z(T, V, N)} \exp\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k \} \delta_{n_1' n_1} \delta_{n_2' n_2} \cdots$$
(12.11)

其中

$$Z(T, V, N) = \sum_{\lfloor n_k \rfloor} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k \right\}$$
 (12.12)

这里,

$$\sum_{k=1}^{\infty} n_k = N , n_k = \begin{cases} 0, 1, & \text{费米子} \\ 0, 1, 2, \cdots, & \text{玻色子} \end{cases}$$

这里求和号 Σ '遍布所有被允许的占有数的组 $\{n_1, n_2, \cdots\}$. 每一组相当于系统的一个微观态. 求和符号上的一撇意思是只有满足(12.4)条件的组才有贡献. 而且, 对费米子, 只有 $n_k = 0, 1$ 才被允许, 而对玻色子则可以是任何数. 现在我们可以将密度矩阵的对角元

$$P|n_k| = {}^{S,A}\langle n_1, n_2, \cdots | \hat{\rho} | n_1, n_2, \cdots \rangle^{S,A} = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k\}$$
 (12.13)

解释为找到系统具有特殊组 | n₁, n₂, ··· }的概率.

完全相似, 我们得到巨正则密度矢量

$$S, A \langle n'_{1}, n'_{2}, \cdots | \hat{\rho} | n_{1}, n_{2}, \cdots \rangle^{S, A}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} S, A \langle n'_{1}, n'_{2}, \cdots | \exp\{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})\} | n_{1}, n_{2}, \cdots \rangle^{S, A}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \exp\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_{k} (\varepsilon_{k} - \mu)\} \delta_{n'_{1}n_{1}} \delta_{n'_{2}n_{2}} \cdots$$
(12.14)

其中

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{|n_k|} \exp\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\varepsilon_k - \mu)\}$$

$$n_k = \begin{cases} 0, 1, & \text{费米子} \\ 0, 1, 2, & \text{安色子} \end{cases}$$
(12.15)

这里

由于现在必须对不同的粒子数 N 的所有微观态求和,所以在式(12.15)中,对占有数求和时没有附加的约束. 若把巨正则配分函数写成如下形式,就会很快理解这一点.

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^{N} Z(T, V, N)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^{N} \sum_{|n_{k}|} \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_{k} \varepsilon_{k}\right\}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{|n_{k}|} \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_{k} (\varepsilon_{k} - \mu)\right\}$$
(12.16)

这里用了逸度 $z = \exp{\mu/kT}$ (逸度的直观说明参见 13 章式(13.28))以及 $N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k$. 带撇的求和受(12.4)的约束,而不带撇的求和遍布所有的粒子数. 带撇的求和等价于一个遍布所有没有任何约束的占有数组的求和. 对角矩阵元

$$P\{n_k\} = {}^{S,A}\langle n_1, n_2, \cdots | \hat{\rho} | n_1, n_2, \cdots \rangle {}^{S,A}$$

$$= \frac{1}{\mathscr{Z}} \exp \left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\varepsilon_k - \mu)\right\}$$
 (12.17)

再一次地被解释为发现在巨正则系综中的一个系统具有特殊的一组占有数 $\{n_k\}$ 的概率.

将占有数表象的语言用在经典的麦克斯韦-玻尔兹曼统计上是有好处的. 这里要注意一组 $\{n_1,n_2,\cdots\}$ 并不单值地确定乘积波函数 $\{k_1,\cdots k_N\}$,因为占有数不包含什么粒子出现在什么单粒子态上的任何信息. 然而,所有与 $\{n_1,n_2,\cdots\}$ 组适合的相乘态都具有相同的能量以及相同的概率. 因此我们只要计算有多少个这样的态存在就行了. 首先变化这些粒子的记数有 N! 种方法. 然而,若有 n_k 个粒子在状态 $\{k\}$ 上,则在同一单粒子态上 $n_k!$ 种置换即使在经典中也不导致新的宏观态. 每一组 $\{n_1,n_2,\cdots\}$ 因此得到一个源于粒子的可分辨性的权重 N! / $\{n_1!$ $n_2!$ …). 因此,麦克斯韦-玻尔兹曼的正则配分函数可以用占有数表象计算为:

$$Z^{MB}(T, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_{|n_k|} \frac{N!}{n_1! \, n_2! \cdots} \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k\right\}$$
 (12.18)

吉布斯校正因子 1/N!被加上了.的确,式(12.18)仍然导致式(12.3),因其可以在多项式理论的帮助下简化:

$$Z^{MB}(T, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{N} \frac{N!}{n_1! \, n_2! \dots} (\exp\{-\beta \, \varepsilon_1\})^{n_1} (\exp\{-\beta \, \varepsilon_2\})^{n_2} \dots$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\sum_{k=1}^{\infty} \exp\{-\beta \, \varepsilon_k\} \right)^{N}$$

$$= \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^{N}$$
(12.19)

若我们定义所谓的每一组占有数 | n₁, n₂, ··· | 的统计权重为

$$g^{MB}\{n_k\} = \frac{1}{n_1! n_2! \cdots}$$
 (12.20)

而对玻色子和费米子相应为

$$g^{BE}\{n_k\} = 1 \tag{12.21}$$

和

$$g^{\text{FD}}|n_k| = \begin{cases} 1, & \text{mf in } n_k = 0 \text{ is } 1 \\ 0, & \text{is } t \text{ is } t \end{cases}$$
 (12.22)

则三种情况再一次可以用统一的形式表达,正则配分函数为

$$Z(T, V, N) = \sum_{|n_k|} g |n_k| \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k\right\}$$
 (12.23)

同样, 巨正则配分函数为

$$\mathscr{Z}(T, V, \mu) = \sum_{|n_k|} g |n_k| \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\varepsilon_k - \mu)\right\}$$
 (12.24)

式(12.13)与(12.17)的概率分别变成为

$$P\{n_k\} = \frac{1}{Z}g\{n_k\}\exp\{-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\varepsilon_k\} \quad \text{IEM}$$
 (12.25)

和

$$P\{n_k\} = \frac{1}{2} g\{n_k\} \exp\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\varepsilon_k - \mu)\} \quad \text{EEM}$$
 (12.26)

到现在为止,我们只是用另一种语言来阐述问题,但没有达到真正的简化. 我们的目的是,简化计算配分函数直到如式(12.19)或(12.3)计算麦克斯韦-玻尔兹曼情况下那样. 不幸的是,这种简化在用正则配分函数计算玻色-爱因斯坦或费米-狄拉克统计时,是不可能的. 在(12.23)式的取和中的附加限制条件 $N=\sum\limits_{k=1}^{\infty}n_k$ 使进一步简化更加困难(除了麦克斯韦-玻尔兹曼情况外). 在巨正则配分函数中这限制已经不存在,因而即使对玻色子与费米子也可以大大简化. 要看到这一点,我们把式(12.24)写成两种情况,玻色-爱因斯坦与费米-狄拉克. 对前者,我们有

$$\mathcal{D}^{BE}(T, V, \mu) = \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} (\exp\{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)\})^{n_1} (\exp\{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)\})^{n_2} \dots$$

$$= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} (\exp\{-\beta(\varepsilon_k - \mu)\})^{n_k}$$
(12.27)

这相加是几何级数, 具有值

$$\sum_{n_k=0}^{\infty} (\exp\{-\beta(\varepsilon_k-\mu)\})^{n_k} = [1-z\exp\{-\beta\varepsilon_k\}]^{-1}$$
 (12.28)

这里, $z = \exp\{\beta \mu\}$, 从而得

$$\mathscr{Z}(T, V, \mu) = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 - z \exp[-\beta \varepsilon_k]}$$
 (12.29)

对费米-狄拉克统计,求和的上限为1,可得

$$\mathcal{Z}^{FD}(T, V, \mu) = \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{1} (\exp\{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)\})^{n_1} (\exp\{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)\})^{n_2} \dots$$

$$= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{1} (\exp\{-\beta(\varepsilon_k - \mu)\})^{n_k}$$

$$= \prod_{k=1}^{\infty} (1 + 2\exp\{-\beta(\varepsilon_k)\})$$
(12.30)

为了完整,我们再一次给出玻尔兹曼粒子的巨正则配分函数,

$$\mathcal{Z}^{MB}(T, V, \mu) = \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} \frac{1}{n_1! \, n_2! \, \dots} (\exp\{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)\})^{n_1} (\exp\{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)\})^{n_2} \dots$$

$$= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{1}{n_k!} (\exp\{-\beta(\varepsilon_k - \mu)\})^{n_k}$$

$$= \prod_{k=1}^{\infty} \exp \{z \exp\{-\beta \varepsilon_k\}\}$$
 (12.31)

当然, 这与式(9.43)是一致的.

在原则上我们可以用式(9.88)从巨正则配分函数计算正则配分函数. 然而,在这个过程中出现的积分是很复杂的. 另一方面,这也没有必要,因为巨正则系综描述系统的热力学性质与微正则及正则是一样的. 在很多情况下,系统的化学势 μ 或逸度 z 没有给出,但粒子数却给出了. 这反映了明确计算理想的量子气体在给定 N 时更困难,但我们马上会看到,这不是一个原则问题.

从巨正则配分函数的知识, 我们立即得到巨正则势

$$\Phi(T, V, \mu) = -kT \ln 2(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -pV$$
 (12.32)

和状态方程(4.113)

$$S(T, V, \mu) = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}\Big|_{V, \mu}$$

$$p(T, V, \mu) = -\frac{\partial \Phi}{\partial V}\Big|_{T, \mu}$$

$$N(T, V, \mu) = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\Big|_{T, V}$$
(12.33)

将巨正则势详细写出为(用 $z = \exp{\beta \mu}$)

$$\Phi^{\text{MB}}(T, V, \mu) = -kT \sum_{k=1}^{\infty} z \exp\{-\beta \varepsilon_k\}$$

$$= -kT \sum_{k=1}^{\infty} \exp\{-\beta (\varepsilon_k - \mu)\}$$
(12.34)

$$\Phi^{BE}(T, V, \mu) = kT \sum_{k=1}^{\infty} \ln|1 - z\exp| - \beta \varepsilon_k|)$$

$$= kT \sum_{k=1}^{\infty} \ln|1 - \exp| - \beta(\varepsilon_k - \mu)|) \qquad (12.35)$$

$$\Phi^{\text{FD}}(T, V, \mu) = -kT \sum_{k=1}^{\infty} \ln(1 + z \exp\{-\beta \varepsilon_k\})$$

$$= -kT \sum_{k=1}^{\infty} \ln(1 + \exp\{-\beta (\varepsilon_k - \mu)\}) \qquad (12.36)$$

我们可以将三种情况用一个式子写出:

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{pV}{kT} = \frac{1}{a} \sum_{k=1}^{\infty} \ln(1 + az \exp\{-\beta \, \varepsilon_k\})$$
 (12.37)

其中我们令

$$a = \begin{cases} +1 & \text{FD.} \\ 0 & \text{MB.} \\ -1 & \text{BE.} \end{cases}$$
 (12.38)

 $a \approx 0$ 的情况要理解为 lim $a \rightarrow 0$. 式(12.37)与(12.38)中的标志使得又一次可能将三种情况一起研究.

用(12.37)很方便地将热力学量 $N(T,V,\mu) = \langle \hat{N} \rangle$ 和 $U(T,V,\mu) = \langle \hat{H} \rangle$ 表达出来,

$$N(T, V, \mu) = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{I} \Big|_{T, V} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{z^{-1} \exp|\beta \varepsilon_k| + a}$$
 (12.39)

$$U(T, V, \mu) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \Big|_{z, V} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\varepsilon_k}{z^{-1} \exp \left|\beta \varepsilon_k\right| + a}$$
 (12.40)

在式(12.40)中, 注意到逸度 $z = \exp\{\beta\mu\}$ 保持常数是很重要的. 关系式(12.39)与(12.40)也可以直接从算符户与 \hat{H} 的统计平均得到, 如我们将要证明的那样.

一个任意的可观察量Ô在巨正则系综中的平均值被定义为

$$\langle \hat{O} \rangle = \operatorname{tr}(\rho \, \hat{O}) = \frac{\operatorname{tr}(\exp \left\{-\beta (\hat{H} - \mu \, \hat{N})\right\} \, \hat{O})}{\operatorname{tr}(\exp \left\{-\beta (\hat{H} - \mu \, \hat{N})\right\})}$$

$$= \frac{1}{2!} \sum_{|n_k|} g |n_k|^{S,A} \langle n_1, n_2, \cdots | \exp \left\{-\beta (\hat{H} - \mu \, \hat{N})\right\} \hat{O} |n_1, n_2, \cdots \rangle^{S,A}$$

$$= \frac{1}{2!} \sum_{|n_k|} g |n_k| \exp \left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\varepsilon_k - \mu)\right\}^{S,A} \langle n_1, n_2, \cdots | \hat{O} |n_1, n_2, \cdots \rangle^{S,A} \qquad (12.41)$$

若我们定义可观察量Ô的期望值为

$$O(n_1, n_2, \cdots) = {}^{S,A} \langle n_1, n_2, \cdots | \hat{O} | n_1, n_2, \cdots \rangle^{S,A}$$
 (12.42)

则有

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{1}{\mathscr{Z}} \sum_{|n_k|} g \{ n_k \} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\varepsilon_k - \mu) \right\} O(n_1, n_2, \cdots)$$
 (12.43)

粒子数算符的平均值因而成为

$$\langle \hat{N} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{|n_{k}|} g |n_{k}| \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_{k} (\varepsilon_{k} - \mu) \right\} \sum_{k=1}^{\infty} n_{k}$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{|n_{k}|} g |n_{k}| \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_{k} (\varepsilon_{k} - \mu) \right\} \right)_{T, V}$$

$$= \frac{1}{2} k T \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z} \Big|_{T, V} = k T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} \Big|_{T, V}$$
(12.44)

哈密顿的平均值为

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{\mathscr{Z}} \sum_{|n_{k}|} g |n_{k}| \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_{k} (\varepsilon_{k} - \mu) \right\} \sum_{k=1}^{\infty} n_{k} \varepsilon_{k}$$

$$= \frac{1}{\mathscr{Z}} \left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{|n_{k}|} g |n_{k}| \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_{k} (\varepsilon_{k} - \mu) \right\} \right\}_{z, V}$$

$$= -\frac{1}{\mathscr{Z}} k T \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \mathscr{Z} \right)_{z, V} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathscr{Z} \Big|_{z, V}$$

$$(12.45)$$

这里,与式(9.75)中一样,逸度 $z = \exp{|\beta\mu|}$ 在求导时被看作常数. 若我们将他们与一般的表达式

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \sum_{k=1}^{\infty} n_k \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \langle n \rangle$$
 (12.46)

以及

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \langle n_k \rangle \varepsilon_k,$$
 (12.47)

比较,这里, n_k 仍是对单粒子状态 $|k\rangle$ 的占有数算符,式(12.39)与(12.40)可以被理解得更清楚.显然,占有数的平均值为

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{z^{-1} \exp|\beta \, \varepsilon_k| + a} = \frac{1}{\exp|\beta (\varepsilon_k - \mu)| + a}$$
 (12.48)

其中 a 由式(12.38)给出. 这可以直接证明, 因为它满足下式

$$\langle n_{k} \rangle = \frac{1}{2!} \sum_{|n_{k}|} g \{ n_{k} | \exp \{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_{k} (\varepsilon_{k} - \mu) \} n_{k}$$

$$= \frac{1}{2!} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{k}} \sum_{|n_{k}|} g \{ n_{k} | \exp \{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_{k} (\varepsilon_{k} - \mu) \} \right)_{z, V, \varepsilon_{i \neq k}}$$

$$= -\frac{1}{2!} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{k}} \mathcal{Z} \right)_{z, V, \varepsilon_{i \neq k}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{k}} \ln \mathcal{Z} \Big|_{z, V, \varepsilon_{i \neq k}}$$

$$(12.49)$$

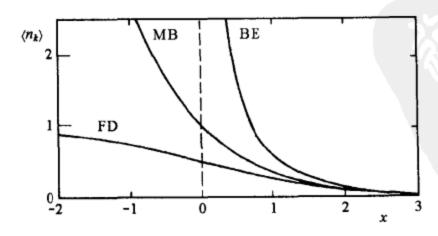


图 12.1 平均占有数 $\langle \hat{n}_k \rangle$ 随 $x = \beta(\epsilon_k - \mu)$ 的变化

对 $\langle n_k \rangle$ 的计算需要进一步解释. 首先, 逸度 z 在求导时保持常数, 完全与(12.45)相同. 然后对 ϵ_k 的求导要保持所有单粒子能量 $\epsilon_{i\neq k}$ 也保持常数. 当然, 单粒子能量 ϵ_k 是被单粒子哈密顿 \hbar 的能谱确定了. 现在可以问, 若能级中的一个有微小变化, 巨正则配分函数(或 $\ln 2$)将如何变化? 这问题的回答是得到该能级上的平均占有数. 将式(12.49)用于式(12.37)得到式(12.48).

我们首先获得 $\langle n_k \rangle$ 的普遍概况. 在图 12.1 中,画出了单粒子状态 $|k\rangle$ 上平均占有数 $\langle n_k \rangle$ 随 $x = \beta(\epsilon_k - \mu)$ 的变化. 可以看到,当 x 比较大时 $(x \gg 1)$,所有占有数都趋向一致. 在这一区域,经典的可分辨粒子的麦克斯韦-玻尔兹曼统计与玻色-爱因斯坦或费米-狄拉克统计都已经没有差别. 要注意,这极限情况好像是发生在低温时 $(T \to 0, \beta \to \infty, \epsilon_k > \mu)$. 必须考虑到,对给定了粒子数的化学势也是温度、粒子数以及体积的函数. 对 $x \to 0$,玻色子的平均占有数发散. 当然,由于在这种情况是没有物理意义的,玻色子所组成的系统,其化学势比单粒子能级的最低值还要小. 对一给定的粒子数,化学势可以从式(12.39)来确定.

下面我们将看到,这限制($\mu < \epsilon_k$)常常被满足.

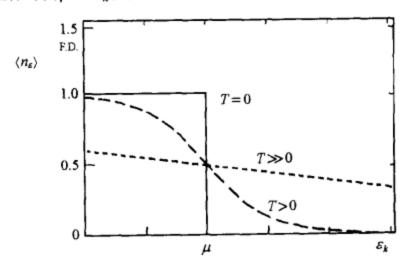


图 12.2 不同温度下的费米子的平均占有数

不同温度下的费米子的平均占有数再一次画在图 12.2 中. 然而, 现在在化学势为常数的条件下, 单粒子能量 ϵ_k 被选择为独立变量. 平均占有数 $\langle n_k \rangle^{FD}$ 不可能大于 1, 这是费米子服从泡利原理的结果.

在零温度,所有高到 $\epsilon_k = \mu$ 的状态都被一个粒子所占着,而所有 $\epsilon_k > \mu$ 的状态都空着.费米子的化学势在 T=0 时与费米能 ϵ_f 相同.这很清楚,由于至少要 $\epsilon_k = \mu$ 这样多的能量去给一个系统增加一个费米子. 当然,增加的费米子必须在空能级,这样才不会破坏泡利原理.

对温度 T>0, 越来越多的费米子激发到高能级, 其分布如图 12.2 所示.

现在我们计算占有数的涨落. 如通常那样, 测量标准偏差 $\sigma_{nk}^2 = \langle n_k^2 \rangle - \langle n_k \rangle^2$. 利用式 (12.49)计算标准偏差并不困难,

$$\langle n_k^2 \rangle = \frac{1}{\mathscr{Z}} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \right)^2 \mathscr{Z} \bigg|_{\varepsilon, T, \varepsilon_{i \neq k}}$$
 (12.50)

或, 由于式(12.49),

$$\sigma_{n_k}^2 = \langle n_k^2 \rangle - \langle n_k \rangle^2 = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \right)^2 \ln \mathcal{Z} \Big|_{z, T, \varepsilon_{i \neq k}}$$

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \langle n_k \rangle \Big|_{z, T, \varepsilon_{i \neq k}} = \frac{\exp \left| \beta (\varepsilon_k - \mu) \right|}{(\exp \left| \beta (\varepsilon_k - \mu) \right| + a)^2}$$
(12.51)

相对于平均占有数的相对偏差为

$$\frac{\sigma_{n_k}^2}{\langle n_k \rangle^2} = \exp \left| \beta (\varepsilon_k - \mu) \right| = z^{-1} \exp \left| \beta \varepsilon_k \right| = \frac{1}{\langle n_k \rangle} - a$$
 (12.52)

相对偏差(12.52)反比于平均占有数自己. 对经典的麦克斯韦-玻尔兹曼统计, $a^{MB}=0$, 为正常的涨落. 对玻色子, $a^{EE}=-1$, 涨落比经典大, 而对费米子, $a^{ED}=+1$, 涨落比经典小. 理由是变化单粒子状态时, 费米子相互间妨碍, 而对玻色子涨落却有利.

我们不要满足于计算占有数的相对涨落. 我们可以直接推导 n_k 个粒子在能级 k 上的概率分布. 这分布的平均必须由式(12.48)给出.

例 12.1 占有数的分布

我们考虑能级 ε_k 为总系统的一部分. 另外的能级代表粒子源. 这刚好是巨正则系综的情况, 然而现在应用在只有一个能级 ε_k 的系统. 我们要计算发现有 n_k 个粒子在该子系统中的概率 $p_k(n_k)$. 找到在一个系统中占有数为 $\{n_1, n_2\cdots\}$ 的巨正则分布由式(12.26)给出. 用在子系统只有一个能级(即只有一个占有数 n_k)的情况下成为

$$p \mid n_k \mid = \frac{g \mid n_k \mid \exp \mid -\beta (E - \mu N) \mid}{\sum_{\mid n_k \mid} g \mid n_k \mid \exp \mid -\beta (E - \mu N) \mid} = \frac{g_{n_k} \exp \mid -\beta n_k (\varepsilon_k - \mu) \mid}{\sum_{n_k} g_{n_k} \exp \mid -\beta n_k (\varepsilon_k - \mu) \mid}$$

子系统的总能量为 $E = n_k \epsilon_k$,而粒子数为 $N = n_k \cdot p(n_k)$ 为式(12.17)的 $P \mid n_k \mid$ 的"部分概率"(因子). 特别是对 MB 及 BE 系统,我们得到

$$p_k^{\text{MB}}(n_k) = \frac{\frac{1}{n_k!} \exp\{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)\}}{\sum_{n_k} \frac{1}{n_k!} \exp\{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)\}} = \frac{\frac{1}{n_k!} (z \exp\{-\beta \varepsilon_k\})^{n_k}}{\exp\{z \exp\{-\beta \varepsilon_k\}\}}$$
(12.53)

$$p_k^{\text{BE}}(n_k) = \frac{\exp\{-\beta n_k(\varepsilon_k - \mu)\}}{\sum_{n_k} \exp\{-\beta n_k(\varepsilon_k - \mu)\}} = (z\exp\{-\beta \varepsilon_k\})^{n_k} (1 - z\exp\{-\beta \varepsilon_k\})$$
(12.54)

这里,我们利用了这样的事实,即式(12.53)的分母出现了指数函数的幂级数展开,而式(12.54)的分母为一几何级数.对费米子只有两个概率,即在 $|k\rangle$ 中有一个粒子概率 $p_k(1)$ 以及没有粒子的概率 $p_k(0)$:

$$p_k^{\text{FD}}(1) = \frac{\exp\{-\beta(\varepsilon_k - \mu)\}}{1 + \exp\{-\beta(\varepsilon_k - \mu)\}} = \frac{1}{z^{-1}\exp\{\beta\varepsilon_k\} + 1}$$
(12.55)

$$p_k^{\text{FD}}(0) = \frac{1}{1 + \exp\left[-\beta(\varepsilon_k - \mu)\right]} = \frac{1}{1 + z\exp\left[\beta\varepsilon_k\right]} \tag{12.56}$$

分布(12.53)—(12.56)都是归一化的:

$$\sum_{n} p_k(n_k) = 1$$

正如我们所期望的. 我们现在来证明式(12.48)正是这些分布的平均值:

$$\langle n_{k} \rangle^{MB} = \sum_{n_{k}=0}^{\infty} n_{k} \, \rho_{k}^{MB}(n_{k})$$

$$= \frac{1}{\exp|z \exp|-\beta \, \varepsilon_{k}|} \sum_{n_{k}=0}^{\infty} n_{k} \, \frac{1}{n_{k}!} (\exp|-\beta \, n_{k}(\varepsilon_{k} - \mu)|)$$

$$= \frac{1}{\exp|z \exp|-\beta \, \varepsilon_{k}|} \left(-\frac{1}{\beta} \, \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{k}} \sum_{n_{k}=0}^{\infty} \frac{1}{n_{k}!} \exp|-\beta \, n_{k}(\varepsilon_{k} - \mu)|\right)_{z,\beta}$$

$$= \frac{1}{\exp|z \exp|-\beta \, \varepsilon_{k}|} \left(-\frac{1}{\beta} \, \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{k}} \exp|z \exp|-\beta \, \varepsilon_{k}|\right)_{z,\beta}$$

$$= -\frac{1}{\beta} \, \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{k}} (z \exp|-\beta \, \varepsilon_{k}|)_{z,\beta} = z \exp|-\beta \, \varepsilon_{k}|$$
(12.57)

由于 a^{MB}=0, 与式(12.48)完全一致.

$$\langle n_{k} \rangle^{BE} = \sum_{n_{k}=0}^{\infty} n_{k} \, p_{k}^{BE}(n_{k})$$

$$= (1 - z \exp\{-\beta \, \varepsilon_{k}\}) \sum_{n_{k}=0}^{\infty} n_{k} \exp\{-\beta \, n_{k}(\varepsilon_{k} - \mu)\}$$

$$= (1 - z \exp\{-\beta \, \varepsilon_{k}\}) \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{k}} \sum_{n_{k}=0}^{\infty} \exp\{-\beta \, n_{k}(\varepsilon_{k} - \mu)\}\right) \sum_{z,\beta}$$

$$= (1 - z \exp\{-\beta \, \varepsilon_{k}\}) \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{k}} \frac{1}{1 - z \exp\{-\beta \, \varepsilon_{k}\}}\right) \sum_{z,\beta}$$

$$= (1 - z \exp\{-\beta \, \varepsilon_{k}\}) \frac{z \exp\{-\beta \, \varepsilon_{k}\}}{(1 - z \exp\{-\beta \, \varepsilon_{k}\})^{2}} = \frac{1}{z^{-1} \exp\{\beta \, \varepsilon_{k}\} - 1}$$

$$(12.58)$$

由于 $a^{BE} = -1$, 式(12.58)与(12.48)相同. 最后, 对费米-狄拉克统计, 我们有

$$\langle n_k \rangle^{\text{FD}} = \sum_{n_k=0}^{1} n_k \, p_k^{\text{FD}}(n_k) = p_k^{\text{FD}}(1) = \frac{1}{z^{-1} \exp\{\beta \, \varepsilon_k | + 1\}}$$
 (12.59)

由于 $a^{FD} = +1$, 式(12.59)仍与(12.48)相同. 在这种情况下面的断言成立:发现在状态 $|k\rangle$ 有一个粒子的概率 $p_{\bullet}(1)^{FD}$ 与在这能级上占有数平均值相同.

若将分布(12.53)—(12.56)用它们的平均值表示出来,则可以得到对这些分布的物理内容一个更好的评述:

$$p_k^{\text{MB}}(n_k) = \frac{(\langle n_k \rangle^{\text{MB}})^{n_k}}{\exp\{-\langle n_k \rangle^{\text{MB}}\}}$$

这里式(12.57)已简单地代入(12.53). 分布 $p_k(n_k)^{MB}$ 成为平均值为 $\langle n_k \rangle^{MB}$ 的泊松分布. 将(12.58)代入(12.54)得到玻色-爱因斯坦情况,具有

$$z\exp\left[-\beta\,\varepsilon_{k}\right] = \left(\frac{1}{\langle n_{k}\rangle^{\mathrm{BE}}} + 1\right)^{-1} = \left(\frac{\langle n_{k}\rangle^{\mathrm{BE}}}{\langle n_{k}\rangle^{\mathrm{BE}} + 1}\right)$$

其结果为

$$p_{k}^{\text{BE}}(n_{k}) = \left(\frac{\langle n_{k} \rangle^{\text{BE}}}{\langle n_{k} \rangle^{\text{BE}} + 1}\right)^{n_{k}} \frac{1}{\langle n_{k} \rangle^{\text{BE}} + 1} = \frac{(\langle n_{k} \rangle^{\text{BE}})^{n_{k}}}{(\langle n_{k} \rangle^{\text{BE}} + 1)^{n_{k}+1}}$$

即为平均值为 $\langle n_b \rangle$ ^{EE}的几何分布. 最后, 对费米-狄拉克分布, 简单地为

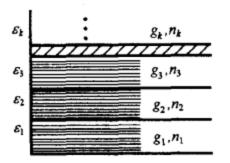
谱.

$$p_k^{\text{FD}}(1) = \langle n_k \rangle^{\text{FD}}$$
$$p_k^{\text{FD}}(0) = 1 - p_k^{\text{FD}}(1)$$

麦克斯韦-玻尔兹曼情况的泊松分布表示了这样的事实,即粒子的统计行为是相互独立的.对一个玻尔兹曼粒子,它的状态与其它粒子的状态无关.作为比较,玻色子有一正的统计相关.发现某状态上一个玻色子的概率,当该状态上已经有玻色子时,要比玻尔兹曼分布预测的大.另一方面,费米子具有一个负的统计相关.若某一状态上已经有了一个费米子,则由于泡利原理的存在,禁止别的费米子再具有该状态.(例 12.1 完)

例 12.2 平均占有数的推导

由于平均占有数在量子统计中的重要性,我们将再一次用非常直观的方法来推导它.为此目的,我们用完全类似于第8章一开始推导正则相空间密度那样的方式来进行.首先,我们考虑单粒子能



对宏观大的体积,单粒子能级非常靠近,而在 $V\to\infty$ 时,甚至可以看作连续.因此,我们把能谱分割成能量间隔为 ϵ_k ,每一个能量间隔包含 g_k 个单粒子能级,在只有一个分离能级的极限下, g_k 是简并因子.

具有不同能级数 g_k 的能量间隔 ε_k 包含 n_k 个粒子,我们要问在这样的间隔中的最概然粒子数 n_k^* 为多少. 粒子数 n_k 必须满足条件

图 12.3 单粒子能级组合成能量间格

$$N = \sum_{k} n_{k}$$

$$E = \sum_{k} n_{k} \varepsilon_{k}$$
(12.60)

我们现在考虑有多少种方法可以产生一定的分布 $\{n_1, n_2\cdots\}$. 当然,这依赖于究竟粒子是可分辨的还是不可分辨的,并且依赖于在一个能级上可以有多少个粒子. 若我们考虑的是不可分辨的费米子. 则在一定的能量间隔中, n_k 个费米子在 g_k 个能级上的分配方法有

$$w^{\text{FD}}(n_k, g_k) = \binom{g_k}{n_l} = \frac{g_k!}{n_k! (g_k - n_k)!}$$
 (12.61)

种, 当然必须 $g_k \ge n_k$, 由于每个能级上至多一个费米子. 表达式(12.61)就是从 g_k 个能级上选择 n_k 个能级来填充费米子的方法. 总的费米子的置换数目因此为

$$w^{\text{FD}}\{n_k\} = \prod_k \frac{g_k!}{n_k! (g_k - n_k)!}$$

对玻色子,非常类似,我们先计算 n_k 个全同粒子在 g_k 个能级上的分配方法,但是现在对每个能级上的粒子数没有限制,我们在例 8.1 中已经计算的组合因子正属于这个问题,

$$w^{\text{BE}}(n_k, g_k) = \binom{n_k + g_k - 1}{n_k} = \frac{(n_k + g_k - 1)!}{n_k! (g_k - 1)!}$$

总的置换数因而为

$$w^{BE} | n_k | = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{(n_k + g_k - 1)!}{n_k! (g_k - 1)!}$$

最后,处理可分辨粒子的麦克斯韦-玻尔兹曼情况.首先,我们在能量区间 ϵ_k 选择固定的一组粒子 n_k .对 n_k 个粒子中的每一个都有 g_k 种置换方法,因此有

$$w^{MB}(n_k, g_k) = g_k^{n_k} (12.62)$$

然而要获得总的置换数,我们不单要计算式(12.62)对所有能量区间的乘积,还要乘以在 N 个粒子中选择 n_1 , n_2 ····粒子的方法. 现在对 N 个粒子的置换有 N! 种,我们要取 n_1 个,再取 n_2 个,,来形成一组 $\{n_1, n_2$ ····}. 然而,在 n_1 个粒子中的置换 n_1 ! 不改变在 ϵ_1 中的粒子数,同样在 n_2 个粒子中的置换 n_2 ! 不改变在 ϵ_2 中的粒子数等等. 因此在 N 个有记号的粒子中有 N! $/(n_1! n_2! \cdots)$ 种方法去选择一组 $\{n_1, n_2$ ····}. N 个粒子在能级中总的分布方法有

$$w^{\text{MB}}|n_k| = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \prod_k g_k^{n_k} = N! \prod_k \frac{g_k^{n_k}}{n_k!}$$

进一步的进程就很清楚了. 我们要找出一种分布 $\{n_k\}$, 它具有最大的置换数. 即我们要确定一种分布 $\{n_k\}$, 对它来说, $w\{n_k\}$ 或 $\ln w\{n_k\}$ 在条件(12.60)下具有极大值. 为此目的, 我们随着 n_k 变化 $\ln w\{n_k\}$. 用两个拉格朗日乘子 α 与 β 把约束条件(12.60)考虑进去:

$$\delta \ln w \{n_k\} - \alpha \sum_{k} \delta n_k - \beta \sum_{k} \varepsilon_k \delta n_k = 0$$
 (12.63)

为了能完成这一变化,我们假定 n_k 与 $g_k\gg 1$ 而且用斯特林公式 $\ln n!=n\ln n-n$ 简化,然后我们得

$$\ln w^{\text{FD}}\{n_k\} = \sum_{k} \left[g_k \ln g_k - n_k \ln n_k - (g_k - n_k) \ln(g_k - n_k) \right]$$

$$= \sum_{k} \left[n_k \ln \left(\frac{g_k}{n_k} - 1 \right) - g_k \ln \left(1 - \frac{n_k}{g_k} \right) \right]$$
(12.64)

$$\ln w^{\mathrm{BE}} |n_k| = \sum_{k} [(n_k + g_k - 1) \ln(n_k + g_k - 1) - n_k \ln n_k - (g_k - 1) \ln(g_k - 1)]$$

$$\approx \sum_{k} \left[n_k \ln \left(\frac{g_k}{n_k} + 1 \right) + g_k \ln \left(1 + \frac{n_k}{g_k} \right) \right]$$
 (12.65)

在最后一步中, 我们假定 $g_k - 1 \approx g_k$. 我们也可得

$$\ln w^{\text{MB}} \{ n_k \} = \ln N! + \sum_k [n_k \ln g_k - n_k \ln n_k + n_k]$$
 (12.66)

在式(12.66)中,第一项是常数,对变分没有影响,因而可以用下式代替(12.66):

$$\ln w^{\text{MB}}\{n_k\} = \sum_{k} \left(n_k \ln \frac{g_k}{n_k} + n_k\right) \tag{12.67}$$

这样又使我们可以方便地用一个统一的形式来推导三种情况.式(12.64)、(12.65)和(12.67)可以用在式(12.38)引进的符号 a 来统一起来:

$$\ln w \left\{ n_k \right\} = \sum_{k} \left[n_k \ln \left(\frac{g_k}{n_k} - a \right) - \frac{g_k}{a} \ln \left(1 - a \frac{n_k}{g_k} \right) \right]$$
 (12.68)

对 a=+1 我们得到费米-狄拉克情况,对 a=-1 我们得到玻色-爱因斯坦情况,对 a=0 我们得到麦克斯韦-玻尔兹曼情况. 若我们用(12.68)来完成(12.63)的变分,得

$$\sum_{k} \left[\ln \left(\frac{g_{k}}{n_{k}} - a \right) - \alpha - \beta \varepsilon_{k} \right]_{n_{k} = n_{k}} \delta n_{k} = 0$$
 (12.69)

由于我们通过拉格朗日乘子考虑了两个约束. 式(12.69)中的每一个系数均为零:

$$\ln\left(\frac{g_k}{n_k^*}-a\right)-\alpha-\beta\,\varepsilon_k=0$$

N 个粒子在单粒子状态上的最概然分布因此具有如下形式

$$n_k^* = \frac{g_k}{\exp|\alpha + \beta \varepsilon_k| + a} \tag{12.70}$$

比值 n_k^*/g_k 为每一能级上的最概然粒子数. 拉格朗日乘子 α 与 β 可以由条件

$$N = \sum_{k} \frac{g_{k}}{\exp{\{\alpha + \beta \varepsilon_{k}\}} + a}$$

$$E = \sum_{k} \frac{g_{k} \varepsilon_{k}}{\exp{\{\alpha + \beta \varepsilon_{k}\}} + a}$$
(12.71)

决定. 必须注意,这里的求和不是遍布能级,而是遍布具有 g_k 能级的能量区间. 若考虑到这一点,就可以看到,公式(12.70)和(12.71)完全与(12.48)、(12.39)以及(12.40)等价.



第 13 章

理想玻色气体

作为量子统计的首次具体应用,在这一章中我们将计算不可分辨的玻色子理想气体的性质.我们可以看到在高温与低密度时理想的玻色气体变成理想的玻尔兹曼气体(经典的理想气体). 若条件

$$n\lambda^3 \equiv \frac{N}{V}\lambda^3 = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \ll 1 \tag{13.1}$$

得不到满足,热力学的最大偏差将显示出来.然而,由于对低温度(每粒子的平均能量小)以及高密度(粒子之间平均距离小)时,实际系统的相互作用就不再能忽略,应用到实际系统中时,参量 nλ³ 必须不太大.因而理想的玻色气体是一个模型系统,在这个系统中,量子效应可以得到很好的研究,但只能近似地描述实际系统.我们的目的是计算其巨正则配分函数,或更简单地计算其对数(参考式(12.37))

$$q(T, V, z) = \ln \mathcal{Z}(T, V, z) = -\sum_{k} \ln(1 - z \exp\{-\beta \varepsilon_{k}\}) \qquad (13.2)$$

这里,我们用了简写 q(T,V,z). ϵ_k 是这些在体积为 V 的容器中的量子力学粒子的单粒子能量 (参考例 10.2). 对这样的系统化学势 μ 或逸度 z 并不固定,而粒子数却固定,因而 z 由下式 (参考式 12.39)确定

$$N = \sum_{k} \langle n_k \rangle^{BE} = \sum_{k} \frac{1}{z^{-1} \exp \left| \beta \, \varepsilon_k \right| - 1}$$
 (13.3)

从这里立即可以得到一些重要的结果. 对所有的单粒子状态 $|k\rangle$ 都必须满足 $0 \le \langle n_k\rangle \le N$;即必须满足 $z^{-1}\exp\{\beta(\varepsilon_k-\mu)\}>1$;因此对所有 k 都有 $\varepsilon_k>\mu$. 一理想的玻色气体,其化学势必须比最低的单粒子能级 $\varepsilon=0$ 还小,即 $\mu \le 0$ 且 $0 \le z \le 1$. 这与玻色子似乎有一个吸引的势是等价的,对系统再增加玻色子不需要花费能量. 逸度的限制条件 $0 \le z \le 1$,在后面是很重要的. 对所有的单粒子状态的相加仍可以写成积分

$$\sum_{k} \rightarrow \frac{V}{2(\pi)^3} \int d^3k = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$
 (13.4)

在最后的变换中我们用了 $\epsilon_k = \hbar^2 k^2/(2m)$. 这个公式也可以由经典相空间的考虑方法得到. 量

$$\Sigma = \int \frac{d^3 r d^3 p}{h^3} = \frac{4\pi V}{h^3} \int p^2 dp = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int \epsilon^{1/2} d\epsilon$$
 (13.5)

是单粒子相空间的状态数,而

$$g(\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}\sum}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$
 (13.6)

被解释为单粒子状态密度. 这正好是上面的替代 $\sum_{k} \rightarrow \int g(\varepsilon) d\varepsilon$. 于是式(13.2) 与(13.3) 都可以重新用积分写出. 然而,有些细节必须考虑. 当给定了一个很大的但有限的体积,单粒子状态虽彼此非常接近,但还是不连续. 在很小的能量 $\varepsilon \rightarrow 0$ 的情况下,用积分代替求和是很差的近似. 这就是说,在一个具有周期性边界的盒子中,存在着 $\varepsilon = 0$ 的状态,其波函数为 $\phi_0(\mathbf{r}) = V^{-1/2}$. 然而,在积分近似中,由于 g(0) = 0,这个状态不复存在. 初看起来,这似乎不太重要,因为其它状态都已经是很好地近似了. 然而,我们马上会看到,在玻色气体中, $\varepsilon = 0$ 的状态有着特殊的作用. 因此,我们必须考虑在式(13.2)和(13.3)的求和中的 k = 0($\varepsilon = 0$)的这一项:

$$q(T, V, z) = -\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \ln(1 - z \exp(-\beta \varepsilon)) - \ln(1 - z)$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \beta \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1} \exp(-\beta \varepsilon) - 1} - \ln(1 - z)$$
(13.7)

这里我们在第一与第二行已经进行了部分积分.式(13.7)的最后一项正是(13.2)从 $\varepsilon = 0$ 的一项得来的.式(13.3)确定了粒子数,即

$$N(T, V, z) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{\varepsilon^{1/2}}{z^{-1} \exp{\{\beta \, \varepsilon \} - 1}} + \frac{z}{1 - z}$$
 (13.8)

这里最后一项 $N_0 = z/(1-z)$ 代表了 $\epsilon = 0$ 能级对总(平均)粒子数的贡献, 也给出了此能级上的粒子数.

在式(13.7)和(13.8)中出现的积分是数学物理上标准的积分. 它们可以代之以 $\chi = \beta \epsilon$ 而成如下普遍形式

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} \exp|x| - 1} \quad 0 \le z \le 1, \ n \in R$$
 (13.9)

这里 $\Gamma(n)$ 为伽马函数. 因此式(13.7)和(13.8)成为

$$q(T, V, z) = \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln(1-z)$$
 (13.10)

$$N(T, V, z) = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + N_0(z)$$
 (13.11)

我们现在的目的是从式(13.7)去确定气体的逸度 z(对已经给定的粒子数),然后将其代入式(13.10).不幸的是,这不能明确地表达出来,因为函数 $g_n(z)$ 由积分(13.9)所确定,而且不是"简单"的函数.因此,我们将首先试着对 $g_n(z)$ 的性质作一个考察.为此目的,我们将被积函

数展开 $(z\exp|-x|=\exp|-\beta(\varepsilon-\mu)|\leq 1)$:

$$\frac{1}{z^{-1}\exp|x|-1} = z\exp|-x| \frac{1}{1-z\exp|x|}$$

$$= z\exp|-x| \sum_{k=0}^{\infty} (z\exp|-x|)^{k}$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \exp|-kx| \qquad (13.12)$$

这导致

$$g_n(Z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{k=1}^{\infty} z^k \int_0^{\infty} x^{n-1} \exp\left\{-kx\right\} dx$$
$$= \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \int_0^{\infty} y^{n-1} \exp\left\{-y\right\} dy$$
(13.13)

最后的一个积分简单为 $\Gamma(n)$, 因此

$$g_n(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n}, \quad 0 \leqslant z \leqslant 1$$
 (13.14)

式(13.14)提供了一个与黎曼 ζ 函数 $\zeta(n)$ 有趣的联系. 对 $z=1(\mu=0)$, 我们有

$$g_n(1) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} = \zeta(n) \quad n > 1$$
 (13.15)

该级数只在 n>1 时收敛, 然而这并不意味着函数 $g_n(z)$ 只定义在 n>1 的情况, 而且对 $n \le 1$ 以及 $z \to 1$ 时 $g_n(z) \to \infty$ 都适用;而另一方面, 在 n>1 及所有 $0 \le z \le 1$ 时 $g_n(z)$ 是有限的. 一 些常用的 ζ 函数的特殊值给出为:

$$\zeta(1) \rightarrow \infty$$
 $\zeta(3/2) = 2.612$ $\zeta(2) = \pi^2/6 \approx 1.645$
 $\zeta(5/2) = 1.341$ $\zeta(3) = 1.202$ $\zeta(7/2) = 1.127$
 $\zeta(4) = \pi^4/90 \approx 1.082$ $\zeta(6) = \pi^6/945 \approx 1.017$ $\zeta(8) = \pi^8/9450 \approx 1.004$ (13.16)

现在我们对 $g_n(z)$ 的形状已经有了一个很好的了解. 它们都从原点(z=0)开始,具有斜率 1,而且在 $z\rightarrow 1$,若 $n\le 1$ 时发散(见图 13.1). 对 n>1,它们在 z=1 时有一个有限值,这可以通过式(13.16)看到,随着 n 的增加 $g_n(z)$ 平稳地变小. 对 $n\rightarrow \infty$, $g_n(z)\approx z$. 由于级数(13.15)对 z=1 以及 n 很小时收敛很慢,实际上,式(13.7)和(13.8)最方便是通过计算机计算.

我们现在更详细地去研究玻色气体的物理性质. 我们从(13.11)式开始, 当给定了的 N, V 和 T, 就可以从这计算逸度 z:

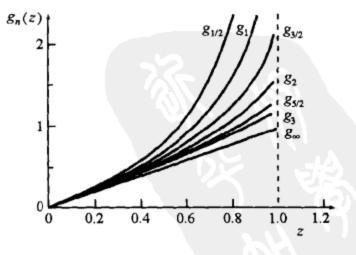


图 13.1 な函数

$$N = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z} = N_{\epsilon} + N_0$$
 (13.17)

第一项 N_{ϵ} 代表了激发态的粒子数,而 N_0 决定 $\epsilon=0$ 状态上的粒子数. 我们首先考虑该项的数量级. 当然,当 $N\gg1$,且温度不是很小时,一般讲 $V\lambda^{-3}\gg1$. 另一方面, $g^{3/2}$ 被限制在 $0\leqslant g^{3/2}$ $\leqslant \zeta(3/2)=2.612$ 的范围内. 对给定了 V 与 T,式(13.17)的第一项最大值为

$$N_{\epsilon}^{\text{max}} = \frac{V}{\lambda^3} \zeta(3/2) = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2) \propto V T^{3/2}$$
 (13.18)

不可能有比 N_{ϵ}^{\max} 更多的粒子处于激发态. 另一方面, 只要 z 不是很接近 1, 项 $N_0=z/(1-z)$ 可以忽略. 若 N_0 对粒子数的贡献比较大, 则它必须有

$$N \approx N_0 = \frac{z}{1-z} \quad \text{if} \quad z \approx \frac{N}{N+1} \approx 1 \tag{13.19}$$

我们现在研究式(13.17)的热力学极限($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, N/V = 常数). 为此目的, 我们把式 (13.17)写成如下形式

$$1 = \frac{N_{\epsilon}}{N} + \frac{N_0}{N} \qquad N_{\epsilon} = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \qquad N_0 = \frac{z}{1-z}$$
 (13.20)

在热力学极限下,我们现在必须分清两种情况.对 $z\neq 1$, N_0 有限,且 $N_0/N\rightarrow 0$. 在基态的粒子数少得可以忽略:所有粒子都在激发态.若 z=1, $N_\varepsilon=N_\varepsilon^{mex}$.原则上, N_0 发散, N_0/N 为一不确定表达式.在这情况下, N_0 由超量 $N-N_\varepsilon^{mex}$ 确定.激发态不再包含所有粒子,系统成为比较明显地用超量粒子去填充 $\varepsilon=0$ 状态.总之,我们得

$$1 = \frac{N_{\varepsilon}}{N} + \frac{N_{0}}{N} \lim_{N \to \infty} \begin{cases} 1 = \frac{N_{\varepsilon}}{N}, & \frac{N_{0}}{N} = 0 \quad \forall z < 1 \\ 1 = \frac{N_{\varepsilon}^{\max}}{N} + \frac{N_{0}}{N} = 0 \quad \forall z = 1 \end{cases}$$

$$(13.21)$$

我们现在比较详尽地去研究所谓的玻色凝聚现象. 我们固定系统的独立变量 N, V 与 T. 若它们有

$$N < N_{\epsilon}^{\text{max}} = \frac{V}{\lambda^3} \zeta \left(\frac{3}{2}\right) \quad \vec{\boxtimes} \quad \frac{N\lambda^3}{V} < \zeta \left(\frac{3}{2}\right)$$
 (13.22)

则所有 N 各个粒子都在激发态. 逸度与 1 不同(z<1), 而且用下式确定

$$N = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \tag{13.23}$$

在这种情况下,在式(13.11)或(13.17)中的第二项 N_0 可以被忽略. 然而,若现在

$$N > N_{\epsilon}^{\max} = \frac{V}{\lambda^3} \zeta \left(\frac{3}{2}\right) \tag{13.24}$$

激发态($\epsilon > 0$)不够包括所有粒子. 则 z = 1, 其超量

$$N_0 = N - N_{\epsilon}^{\text{max}} = N - \frac{V}{\lambda^3} \zeta \left(\frac{3}{2}\right)$$
 (13.25)

凝聚在 ε=0 的基态. 在式(13.22)与(13.24)之间的转变正发生在

$$\frac{N\lambda^3}{V} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \tag{13.26}$$

时. 对高温与低密度,我们有式(13.22)的情况. 热能足够大去激发几乎所有粒子到高能级 $\epsilon > 0$. 与此相反,若温度变得非常小或密度足够大, 玻色子的正的统计相关变得非常明显. 玻色子在 $\epsilon = 0$ 的状态集结. 这时系统不再是将热激发能均匀分布给所有粒子, 而只是给 $N_{\epsilon}^{\text{max}}/N$ 部分粒子, 而让其它 N_0 个粒子处在 $\epsilon = 0$ 的基态. 当我们讨论占有数分布时,已经注意到在同一能级找到玻色子的概率要比经典的大. 在高温时这不明显,因为激发能足够去分布粒子在许多不同的状态. 若通过下式引进参量 x

$$x = \frac{N\lambda^3}{V} \tag{13.27}$$

从式(13.23)得到逸度

$$z = \begin{cases} 1, & \text{ if } x \ge \zeta(3/2) \\ x = g_{3/2}(z) \text{ if } \text{ if } x < \zeta(3/2) \end{cases}$$
 (13.28)

若我们用数字方法估计式(13.28),则有如图 13.2 所示的结果:曲线 z(x)在 $x=\zeta(3/2)$ 处有一个转折点. 然而,这只有在热力学极限情况下才有. 对有限的粒子($N\gg1$), N_0/N 与 N_ε/N 比较已经不再能忽略,z 由(13.17)整个式子用数字确定,这转折点就被平滑掉了. 然后到处z<1.

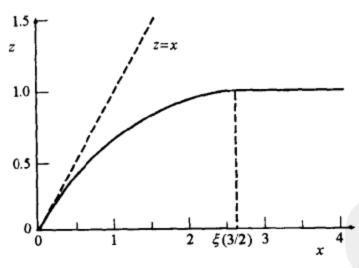


图 13.2 根据式(13.28)得到的 z(x)

玻色凝聚在 $x = \zeta(3/2)$ 处不再自发发生,但常常具有 $N_0 > 0$, $N_\epsilon < N_\epsilon^{max}$ 对很小的 $x(=g_{3/2}(z))$ 值($x \ll 1$), $g_{3/2}(z)$ 收敛而且主要由展开式(13.14)的第一项给出,

$$x = z + \frac{z^2}{z^{3/2}} + \cdots$$
 \ddot{z} $x \ll 1$ $\ddot{x} \approx x = \frac{N\lambda^3}{V}$ (13.29)

这正是经典理想气体极限,如同用式(9.46)得到的那样(图中以虚线表示).对粒子数 N_e 及 N_o ,我们可以通过式(13.28)和(13.21)得到:

$$N_{\epsilon} = \begin{cases} N, & \text{若 } x < \zeta(3/2) \text{ 即, } N < N_{\epsilon}^{\text{max}} \\ N_{\epsilon}^{\text{max}}, & \text{若 } x \geqslant \zeta(3/2) \text{ 即, } N \geqslant N_{\epsilon}^{\text{max}} \end{cases}$$

$$N_{0} = \begin{cases} 0, & \text{ੜ } x < \zeta(3/2) \\ N - N_{\epsilon}^{\text{max}}, & \text{ੜ } x \geqslant \zeta(3/2) \end{cases}$$

$$(11.30)$$

$$K_{0} = \begin{cases} 0, & \text{ੜ } x < \zeta(3/2) \\ N - N_{\epsilon}^{\text{max}}, & \text{ੜ } x \geqslant \zeta(3/2) \end{cases}$$

$$(13.31)$$

$$N_0 = \begin{cases} 0, & \text{ if } x < \zeta(3/2) \\ N - N_s^{\text{max}}, & \text{ if } x \ge \zeta(3/2) \end{cases}$$
 (13.31)

让我们现在考虑一理想的玻色气体, 其粒子密度 N/V 作为温度的函数已给定. 则式(13.26)定 义了临界温度 T_c , 在这一温度下玻色凝聚开始:

$$kT_{c} = \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{h^{2}}{2\pi m \left(\zeta(3/2)\right)^{2/3}}$$
 (13.32)

若将式(13.18)中的 $N_{\epsilon}^{\text{max}}$ 用临界温度表达出来,式(13.30)与(13.31)成为

$$\frac{N_{\epsilon}}{N} = \begin{cases} 1 & T \geqslant T_{c} \\ \left(\frac{T}{T_{c}}\right)^{2/3} & T < T_{c} \end{cases}$$
 (13.33)

$$\frac{N_0}{N} = \begin{cases} 0 & T \geqslant T_c \\ \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/3} & T < T_c \end{cases}$$
(13.34)

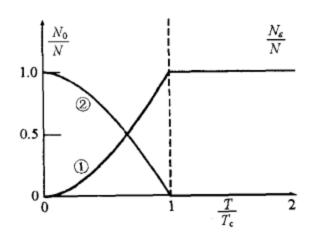


图 13.3 $N_{\epsilon}(T)$ 和 $N_{0}(T)/N$

这些函数表示在图 13.3 中. 我们很快会体会到从 这些函数表示任图 13.3 T. 我们派队五开五元》 $T = T_c$ 开始,随着系统的冷却,在 $\varepsilon = 0$ 状态上如何凝 聚越来越多的粒子. 然而, 这一图像只有在热力学极限 下, 即 $N \rightarrow \infty$ 下才能实现. 对有限的粒子, 在 $T = T_c$ 没 有转折点发生.

由于逸度 z(T, V, N)已经知道, 我们可以研究巨 正则势或 q(T, V, z). 由式(13.32)得到 pV = kT q(T, V, z). 因此根据式(13.10)得到压强

$$p = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{kT}{V} \ln(1-z) \qquad (13.35)$$

这里首先考虑热力学极限 N→∞也比较方便,可以看到式(13.35)的最后一项常常可以忽略, 若 z<1, ln(1- z)有限,且在 V→∞时这一项趋于零. 而且, 根据式(13.20), 1- z 至多与 1/(N+1)一样递降, 因此以 V^{-1} 乘上对数发散的项 ln(N+1), 当 N→∞与 V→∞时趋向于零 (N/V =常数). 其简单的意义是, 粒子在 $\epsilon = 0$ 的基态没有动能, 对压强没有贡献, 显然, 压强 为:

$$p = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \tag{13.36}$$

在临界温度以下($T < T_c$),我们可以令z = 1.在这个区域,压强为

$$p = \frac{kT}{\lambda^3} \zeta (5/2) \tag{13.37}$$

与体积及粒子数无关,而仅仅是温度的函数. 当然,这又是粒子在基态对压强无贡献的结果. 例如,若在温度 $T < T_c$ 时给系统增加粒子,它们仍必须处在 $\epsilon = 0$ 的基态,而且对压强无贡献. 若体积变小则可以同样考虑,也是只有更多的粒子凝聚在 $\epsilon = 0$ 的基态上而对压强不会产生影响. 正如在一定的密度下式(13.26)定义一个临界温度 T_c 那样,这式子给出在一定温度下的一个临界密度(或,若已知粒子数和一临界体积),在这个量以上,玻色凝聚开始:

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{c} = \frac{\zeta(3/2)}{\lambda^{3}} \quad \vec{\boxtimes} \quad V_{c} = \frac{N\lambda^{3}}{\zeta(3/2)} \tag{13.38}$$

从式(13.37)和(13.38)可以得到结论, 玻色气体的等温线在 pV 图上在 $V < V_c$ 时是一水平线. 正像范德瓦耳斯气体在气液共存区一样. 因此可以把玻色凝聚看作这样的系统的一种相变. 一种相为粒子在激发态, 另一种相粒子在 $\varepsilon = 0$ 的基态. 然而, 玻色凝聚不像气液相变那样是坐标空间的凝聚, 而是动量空间的凝聚, 这种凝聚粒子以一定的动量聚在一起.

若将式(13.37)和(13.38)中的温度消去,我们得到在 pV 图上一条极限曲线,在这条曲线上发生玻色凝聚:

$$pV_c^{5/3} = \mathring{\pi} = \frac{h^2}{2\pi m} \frac{\zeta(5/2)}{(\zeta(3/2))^{5/3}} N^{5/3}$$
 (13.39)

在 $T > T_c$ 或 $V > V_c$ 的区域,在式(13.29)的帮助下,我们可以得到 $x \ll 1$ 时的理想气体的经典极限.则我们将(13.36)式中 $g_{5/2}(z)$ 用式(13.14)级数的前几项来近似地代入,得:

$$p = \frac{kT}{\lambda^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \cdots \right) \tag{13.40}$$

若如式(13.29)那样, 我们限制在第一项, 则得到理想气体方程($x \approx z \ll 1$):

$$p = \frac{kT}{\lambda^3} z = \frac{kT}{\lambda^3} x = \frac{NkT}{V}$$
 (13.41)

若我们考虑高次项,可以成功地从展开式(13.29)和(13.40)消去逸度 z. 得到一个压强关于参量 x 的展开式

$$\frac{pV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l x^{l-1}, \quad x = \frac{N\lambda^3}{V}$$

对玻色气体的前几个维里展开系数为

$$a_{1} = 1$$

$$a_{2} = -\frac{1}{4\sqrt{2}}$$

$$a_{3} = -\left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right)$$
(13.43)

在图 13.4 中, 描写了从式(13.40)或(13.37)计算的玻色气体的等温线. 虚线, 式(13.39), 代表相变的开始.

最后,我们要考虑玻色气体的内能与比热:

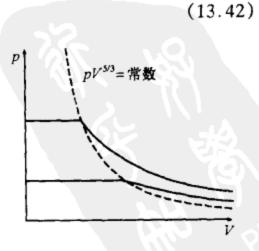


图 13.4 理想玻色气体的等温线

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \Big|_{z, V} = \frac{3}{2} k T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$
 (13.44)

与式(13.36)比较,得

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \tag{13.45}$$

与系统究竟是一个还是两个相没有关系. 这个关系式我们已经从理想气体熟知. 从压强我们也知道了系统的能量密度.

为了计算等容比热,我们将其表示为下式:

$$U = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}kT\frac{V}{\lambda^3}g_{5/2}(z)$$
 (13.46)

对 $T < T_c$, 我们有 z = 1, 与温度无关, 故有

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{1}{Nk} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{N, V}$$

$$= \frac{3}{2} \frac{V}{N} \zeta(5/2) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{\lambda^3} \right)$$

$$= \frac{15}{4} \zeta(5/2) \frac{V}{N\lambda^3} \propto T^{3/2} \tag{13.47}$$

对 $T > T_c$, z 不再与温度 T 无关. 然而, 由于现在 $N_0 \approx 0$, 我们可以在式(13.23)的帮助下在式 (13.46)中消去项 $V\lambda^{-3}$, 得:

$$U = \frac{3}{2} NkT \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}$$
 (13.48)

我们已经知道经典极限为 $z\ll1$. 对比热,我们得

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{1}{Nk} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{N, V}$$

$$= \frac{3}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} + \frac{3}{2} T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \right) \Big|_{N, V} \tag{13.49}$$

在式(13.49)中, 需要知道对 $g_n(z)$ 关于其宗量的导数(链规则). 应用(13.14)的级数展开,可以立刻得到如下的递推关系:

$$g'_{n}(z) = \frac{1}{z}g_{n-1}(z)$$
 (13.50)

用此可以得

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \right) = \frac{\partial z}{\partial T} \frac{1}{z} \left(1 - \frac{g_{5/2}(z)g_{1/2}(z)}{(g_{3/2}(z))^2} \right)$$
(13.51)

表达式&z/&T 可以从(13.23)确定如下:

$$\frac{\partial}{\partial T} g_{3/2}(z) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right)$$

$$\frac{\partial z}{\partial T} \frac{1}{z} g_{1/2}(z) = -\frac{3}{2T} \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right) = -\frac{3}{2T} g_{3/2}(z)$$

$$\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3z}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}$$
(13.52)

若将(13.52)式以及(13.51)代入式(13.49), 就可得:

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \qquad T > T_c$$
 (13.53)

经典极限($z\to 0$)情况很容易得出,为 $C_V=(15/4-9/4)Nk=(3/2)Nk$. 对 $z\to 1(T\to T_c)$, $g_{1/2}$ 发散,式(13.53)中的第二项为零,故式(13.53)与式(13.47)一致,因为 $g_{3/2}(z)=x=N\lambda^3/V$.则在临界点 T_c 的比热具有的下值

$$C_V(T_c) = \frac{15}{4} \frac{\zeta(3/2)}{\zeta(3/2)} Nk = 1.925 Nk > C_V^{\text{indeal}}$$

用式(13.53)与(13.47)可以最后得比热,如图 13.5 所示:在 玻色凝聚的区域, T/T_c <1,比热以 $T^{3/2}$ 的形式达到最大值 (式(13.54)).在 $T=T_c$ 处一个尖峰出现,在 $T\to\infty$ 时, C_V 趋近理想气体的值.

在比热中出现尖峰是典型的二级相变(没有潜热). 尖峰出现在对热力学势 U 的第一次求导,同时第二次求导 $\partial C_V/\partial T = \partial^2 U/\partial T^2$ 出现了不连续.

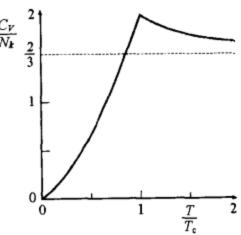


图 13.5 理想玻色气体的比热

例 13.1 He 的 λ 点

很低温度时, ⁴He 的比热就显示了这种性质. 1838 年伦敦(F. London)已经预测了玻色-爱因斯坦 凝聚是造成这特殊行为的原因.

用数据 $m=6.65\times10^{-24}$ 和 $v=2.76\times10^{-5}$ m³·mol $^{-1}$ 从式(13.32)计算的玻色-爱因斯坦凝聚的临界温度为 $T_c=3.13$ K,与测量值接近. 然而,实验发现的尖峰要尖锐得多的多. 它像一个希腊字母 λ ,这是对 4 He 的临界点引进名字 λ 点的理由. 然而,要给出定量的解释,就必须考虑 4 He 粒子之间的相互作用. 图 13.6 为 4 He 的相图, 4 He 的比热画在图 13.7 中.

在临界温度以下(λ -曲线), 液态氦马上显示出很有趣的新的性质. 从水平的固液曲线的极限 $T \rightarrow 0$, 我们可在克劳修斯-克拉贝龙方程的帮助下得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = 0 = \frac{s_{\mathrm{fl}} - s_{\mathrm{solid}}}{v_{\mathrm{fl}} - v_{\mathrm{solid}}} \tag{13.55}$$

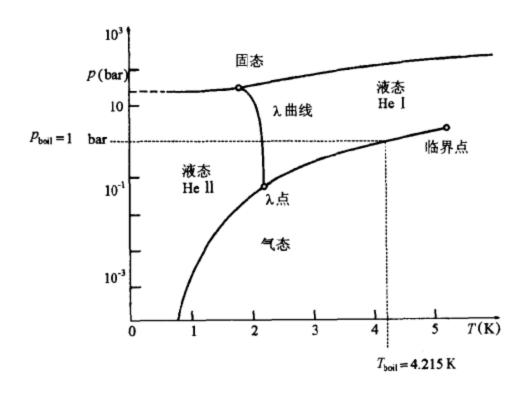


图 13.6 ⁴He 的相图

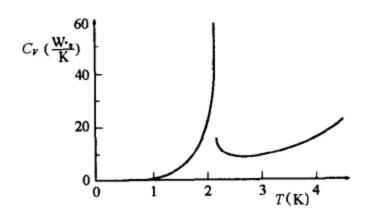


图 13.7 ⁴He 的比热

导. 例如, 由于区域温度的涨落不能发生, 它导致这样的事实, 即He II 在 λ 点以下不会沸腾(形成气泡), 但能在表面连续地平静地蒸发.(例 13.1 完)

超相对论玻色气体

另一个有趣的模型系统是没有相互作用的玻色理想气体,具有相对论能量 - 动量关系而没有静止质量.相应的经典情况已经在例 6.2 以及练习 7.2 中讨论过. 多粒子能量为

$$\boldsymbol{\varepsilon_k} = c + \boldsymbol{p} \mid = \hbar c + \boldsymbol{k} \mid \tag{13.56}$$

如上一章(参考式(13.2)和(12.37))所讨论的,对这样的系统巨正则配分函数已经被计算出来,

$$q(T, V, z) = \ln \mathcal{Z} = -\sum_{k} \ln(1 - z \exp\{-\beta \varepsilon_{k}\})$$
 (13.57)

平均粒子数与内能为(参考式(13.3)和(12.39)):

$$N(T, V, z) = \sum_{k} \frac{1}{z^{-1} \exp|\beta \, \epsilon_{k}| - 1}$$
 (13.58)

$$U(T, V, z) = \sum_{k} \frac{\varepsilon_{k}}{z^{-1} \exp{\{\beta \varepsilon_{k}\}} - 1}$$
 (13.59)

原则上,在一个具有周期性边界条件的盒子里,矢量 k 是分立的(例 10.2).然而,对很大的体积,我们能够再一次将式(13.57-13.59)中的求和写成积分.为此目的,我们像在式(13.5)以及(13.6)那样开始.在相空间(经典)中的总状态数为

$$\Sigma = \int \frac{d^3 r d^3 p}{h^3} = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty \epsilon^2 d\epsilon$$
 (13.60)

单粒子密度为

$$g(\varepsilon) = \frac{\partial \Sigma}{\partial \varepsilon} = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2$$
 (13.61)

与具有另外的能量-动量关系式的非相对论的情况相比,状态密度已经变化.

然而, 讨论超相对论玻色气体要求对化学势作另外的考虑. 在相对论情况, 若消耗了能量 m_0c^2 (或 $2m_0c^2$, 一个粒子与一个反粒子), 则可能产生一个具有静止质量 m_0 的粒子. 然而, 由于超相对论粒子没有静止质量, 可以产生任意多个 $\varepsilon_k=0$ 的粒子而不消耗能量;即原则上, 在 $\varepsilon=0$ 的状态, 可以有任意多个粒子. 因此, 去固定超相对论粒子的数目是没有意义的, 因为它可以变得任意大. 因此, 化学势 μ 的值必须为 $0(\mu=0, z=1)$, 因为给系统的 $\varepsilon=0$ 能级上增加任意多个粒子不需要耗费能量. 在 $\varepsilon=0$ 能级上占有数 $\langle n_0 \rangle$ 的发散, 当然不会影响像压强、内能等重要的物理性质, 因为具有 $\varepsilon=0$ 的粒子对它们都没有贡献.

因此,我们就没有了上一节的大部分困难,因为 z 在这儿简单地为常量 z = 1:

$$q(T, V) = -\frac{4\pi V}{(hc)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \, \varepsilon^2 \ln(1 - \exp\{-\beta \, \varepsilon\})$$

$$= \frac{4\pi V}{(hc)^3} \frac{1}{3} \beta \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{\varepsilon^3}{\exp\{\beta \, \varepsilon\} - 1}$$
(13.62)

这里用了一次分部积分. 对内能, 从式(13.59)得

$$U(T, V) = \frac{4\pi V}{(hc)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^2}{\exp|\beta \varepsilon| - 1}$$
 (13.63)

由于 q = pV/kT, 比较(13.62)与(13.63)就得

$$p = \frac{1}{3} \left(\frac{U}{V} \right) \tag{13.64}$$

此关系式我们已经在例 6.2 的经典情况下获得. 再一次出现因子 1/3, 与非相对论的情况比较, 后者为 2/3 乘以能量密度.

以 $x = \beta \epsilon$ 代入,式(13.62)与(13.63)中的表达式可以回归到式(13.9)中的标准积分 $g_x(z)$,当然,现在简单地为z = 1 情况,

$$q(V, T) = \frac{pV}{kT} = \frac{4\pi V}{(hc)^3} \frac{2}{\beta^3} g_4(1)$$
 (13.65)

用(13.16)的值,可得 $g_4(1) = \zeta(4) = \pi^4/90$,因而

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{8\pi}{(hc)^3} (kT)^4 \frac{\pi^4}{90}$$
 (13.66)

压强以及能量密度因而只是温度的函数,p 以及 U/V 与 T^4 成正比,等温线在 pV 图上为一水平线. 由于 $U=TS-pV+\mu N=TS-pV(\mu=0)$,我们可以立即计算自由能 F=U-TS=-pV:

$$F = -pV = -\frac{1}{3}U = -\frac{8\pi^5}{90(hc)^3}V(kT)^4$$
 (13.67)

以及熵, S = (U - F)/T = (4/3)(U/T):

$$S = \frac{32\pi^5}{90(hc)^3} (kT)^3 Vk \tag{13.68}$$

因此熵密度 $S/V \propto T^3$. 这样定容比热为

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V} = 3S \tag{13.69}$$

即, 当 $T \rightarrow 0$ 时, 定容比热以 T^3 的方式趋于零. 从式(13.66)与(13.68)我们可以得到绝热过程(S = 常数)为

$$VT^3 = \mathring{\pi} \not D T^{-4} = \mathring{\pi} \not D \Rightarrow pV^{4/3} = \mathring{\pi} \not D$$
 (13.70)

因而有 $p \propto n^{4/3}$, 这里 n = N/V. 平均粒子数可以从式(13.58)计算出来,

$$N(V, T) = \frac{4\pi V}{(hc)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^2}{\exp|\beta \varepsilon| - 1} = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \frac{1}{\beta^3} g_3(1)$$
 (13.71)

由 $g_3(1) = \zeta(3)$ 可得

$$N(V, T) = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \zeta(3) (kT)^3$$
 (13.72)

平均粒子密度随温度以 T^3 方式增加. 现在对式(13.72)作一个评述. 第一, 式(13.72)中的粒子数不包括 $\epsilon = 0$ 状态上的粒子数, 因为在积分中它们的权重为零(g(0) = 0). 第二, 我们在这里只处理平均粒子数, 可以去检验围绕该数的涨落有多大. 粒子数的标准偏差可以准确地如经典情况那样计算出来(见第9章):

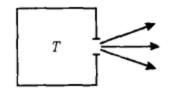
$$\frac{\sigma_N^2}{N^2} = \frac{kT}{V}\kappa, \quad 其中 \quad \kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T, N}$$
 (13.73)

这里 κ 是等温压缩系数. 然而,由于 $\partial p/\partial V|_T=0$, κ 为无限大. 换句话说,围绕平均粒子数(式(13.17))的涨落变得无限大,有关平均粒子数的叙述只有有限的价值.

例 13.2 普朗克辐射公式

我们现在把这一节的结果,用于温度为 T,在一个具有理想反射的墙壁的谐振空腔中的光子气体.

尤其是,我们要计算通过一面积 dF 的小孔离开空腔的辐射功率,以及辐射频率谱.这样模型系统的特殊重要性是,任意热辐射体的辐射密度谱 Q(ω, T)(每单位辐射面积、每频率区间的辐射功率)都可以用所谓的黑体辐射的基尔霍夫(Kirchhoff)定律表示出来:



$$Q(\omega, T) = A(\omega, T)Q_{black}(\omega, T)$$

图 13.8 谐振空腔中的具有

因子 $A(\omega, T)$ 为实际物体的吸收系数,与密度谱一样,它是辐射频率与 温度 T 的光子气体温度的函数. 黑体是具有吸收系数 $A_{black}(\omega, T)=1$ 的特性的物体. 可以得到结论,通过小孔离开谐振空腔的辐射正好是黑体辐射. 从另一方面看,若一个任意频率的光子从外面射向小孔,进入空腔后在墙壁上理想地反射. 再通过小孔离开空腔的概率小得可以忽略. 因此,这小孔代表了吸收系数 A=1 的辐射面积.

由于在自然界没有吸收系数 A=1的物体, 黑体是一个理想的模型系统, 然而, 它很有用, 因为它的特殊的辐射密度与任何物质性质无关, 物质的性质只与吸收率有关,

在空腔中的光子气体现在可以被看作超相对论玻色气体,因为光子满足能量-动量关系

$$\varepsilon = c \mid p \mid \quad \xi = \hbar \omega, \quad p = \hbar k$$
 (13.74)

这里, ω 表示频率, k 表示光子的波数.

而且,光子自旋为 1,因此其行为如同玻色子.然而,我们必须考虑一特殊的与附加自旋自由度有关的性质.原则上,在无相互作用情况下,一个粒子具有自旋 s(动量状态 $|p\rangle$)可以有 2s+1 个不同的自旋投影属于同样的能量.单粒子状态密度(13.61)必须乘以简并因子 $g_s=2s+1$.然而,对光子,这不正确,由于电磁波是横波,只有两个极化自由度.因此,对实际光子,自旋的投影只有 $s_z=\pm1$ 出现.投影 $s_z=0$ 属于纵波被去掉了.因此具有简并度 $g_s=2$ 的光子的单粒子状态密度为:

$$g(\varepsilon) = g_s \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2, g_s = 2$$
 (13.75)

具有 $\mu=0$ 的光子的一个能级上的平均占有数 $\langle n_{\epsilon} \rangle$ 为

$$\langle n_{\epsilon} \rangle = \frac{1}{\exp{\left|\beta \, \epsilon \right|} - 1}$$
 (13.76)

因而在能量间隔 de 中的光子数为

$$dN(\epsilon) = \langle n_{\epsilon} \rangle g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{\exp|\beta \epsilon| - 1}$$

或用式(13.74)的频率以及光子的空间密度 n = N/V 重写为:

$$\frac{\mathrm{d}n(\omega)}{\mathrm{d}\omega} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{\exp|\beta \hbar \omega| - 1} \tag{13.77}$$

类似地,可以发现单位频率区间的空间能量密度 u = U/V 为:

$$\frac{\mathrm{d}u(\omega)}{\mathrm{d}\omega} = \hbar\omega \, \frac{\mathrm{d}n(\omega)}{\mathrm{d}\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \, \frac{\omega^3}{\exp\{\beta \, \hbar\omega\} - 1} \tag{13.78}$$

然而, 这些量关系到空腔的内部. 与练习 7.6 同样的考虑, 我们推导具有频率 ω 的光子通过小孔

离开空腔的比率 R:

$$R = \frac{\mathrm{d}^2 N}{\mathrm{d}t \, \mathrm{d}F} = \frac{1}{4} \, \frac{N}{V} \langle v \rangle \tag{13.79}$$

这式子给出了单位时间通过小孔的单位面积的具有平均速度 $\langle v \rangle$ 的粒子数. 在现在情况下,N/V 由式(13.77)给出(单位频率区间)、光子的平均速度 $\langle v \rangle = c$,因而有:

$$R(\omega) = \frac{c}{4} \frac{\mathrm{d}n(\omega)}{\mathrm{d}\omega} = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^2}{\exp{\left|\beta \hbar \omega\right|} - 1}$$

每一个光子对应于能量 tw. 单位面积单位时间以及频率区间的能量流为:

$$\frac{\mathrm{d}^3 E}{\mathrm{d} F \mathrm{d} \omega \mathrm{d} t} = \hbar \omega R(\omega) \tag{13.80}$$

由于单位时间的能量正好是辐射功率 p, 当然, 式(13.80)也是单位孔面积以及单位频率的辐射功率, 即光谱密度 $Q_s(\omega,T)$. 因此有

$$Q_s(\omega, T) = \hbar \omega R(\omega) = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{\exp|\beta \hbar \omega| - 1}$$
 (13.81)

这就是著名的普朗克辐射定律,一黑体在热平衡时的辐射光谱密度.然而,从历史的观点看,普朗克在 1900 年用有些不同的方法得到这个公式.比较一下他的方法与我们现在用的源于玻色的方法是很有益处的:

普朗克没有考虑不可分辨的光子所组成的气体,而是一群大数量的可分辨的谐振子,每个振子的频率为ω.在这种情况下,必须对振子用麦克斯韦-玻尔兹曼统计而不是用玻色-爱因斯坦统计.然而,普朗克假定振子只能吸收或发射一定能量份子 ħω. 我们已经在例 8.1 中用经典麦克斯韦-玻尔兹曼统计处理过这相应的问题.根据那样考虑,一个具有频率ω的振子的平均激发能级为

$$\langle n_{\omega} \rangle = \frac{1}{\exp{\left(\beta \hbar \omega \right)} - 1}$$

这与式(13.73)是相同的. 能量密度谱立即可以从具有频率 ω 的振子平均能量 $\langle \epsilon_{\omega} \rangle$ 乘上单位频率区间以及单位体积的振子数而得到:

$$\frac{\mathrm{d}u(\omega)}{\mathrm{d}\omega} = \langle \varepsilon_{\omega} \rangle \frac{g(\omega)}{V} = \left(\frac{\hbar\omega}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2} \right) \frac{1}{\pi^2 c^3} \omega^2$$
 (13.82)

这里 $g(\omega)$ 可以从式(13.75)获得而重新用频率写出(注意 $g(\varepsilon) = dN/d\varepsilon \rightarrow g(\omega) = dN/d\omega = \lg(\varepsilon)$).

表达式(13.82)与(13.78)除了振子的零点能以外完全一样(对零点能,普朗克并不知道). 不可分辨的频率为 ω 的光子显然与可分辨的振子的能量子 ħω 等同,而且两种考虑的方法导致相同的结果. 然而,若光子真的是经典的可分辨的超相对论物体,代替式 13.76)我们必须用表达式

$$\langle n \rangle^{MB} = \exp\{-\beta \epsilon\}$$

整个推导仍可以用平均占有数来完成,而且得到辐射密度谱为

$$Q_s^{\text{MB}}(\omega, T) = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \omega^3 \exp\{-\beta \hbar \omega\}$$

这是维恩(Wien)辐射定律,它(没有普朗克常数的知识)在普朗克辐射定律以前已经得到了.这里,光子作为超相对论粒子来处理,但不同的是它们仍被看作是可分辨的.维恩辐射定律正是式(13.81)在 $\hbar\omega\gg kT$ 时的经典极限,因为在分母中的指数比起 1 来要占绝对优势.在这种情况下,光子的行为与经典粒子接近.

在另一方面,我们也可以考虑极限 $kT\gg\hbar\omega$ 的情况. 在这种情况下,能量子 $\hbar\omega$ 比起平均热力学激发能来要小得多,而且振子能量谱的分裂结构不再重要. 可以把它们作为经典的振子来处理. 根据能均分原理,每一个振子的平均热激发能 $\langle \epsilon_\omega \rangle = kT$. 这相当于纯粹的经典波的图像,根据这个图像,在热平衡时,辐射场的每一个自由度的平均能量为 kT. 若将此经典平均能量代入式(13.82)以代替量子力学振子的平均能量,则有

$$\frac{\mathrm{d}u(\omega)}{\mathrm{d}\omega} = \langle \varepsilon_{\omega} \rangle \frac{g(\omega)}{V} = kT \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

这样就导致瑞利-金斯(Rayleigh-Jeans)辐射定律:

$$Q_s^{\text{ci. wavepict.}}(\omega, T) = \frac{\omega^2}{4\pi^2c^2}kT$$

这定律也可以从公式(13.81) 在极限 $\hbar\omega \ll kT$ 时通过展开得到、普朗克公式因此代表了经典的波图像 (连续激发, 瑞利-金斯辐射定律)与纯粹粒子即光子解释(超相对论, 可分辨经典粒子, 维恩定律)的 联系. 它以惊人的方式包含了光子的波与粒子的二重性. 我们将概括这些概念在下面图表上.

普朗克辐射定律 ħω≫kT 维恩辐射定律 kT≫ħω 瑞利·金斯辐射定律
不可分辨粒子, 玻色-爱因斯坦统 可分辨的经典粒子, 麦克斯韦-玻 经典波图像, 辐射场每自由度平 均激发能 kT 均激发能 kT 或经典可分辨振子用连续激发能

表 13.1 三种辐射定律

在一定的温度下, 三种辐射定律随着频率 ω 的变化画在图 13.9 上.

瑞利-金斯定律得到的辐射密度在高频时太高(在 $\omega \to \infty$ 时 $Q \to \infty$),因为辐射场(每一个具有频率 ω 的振子)的每一自由度都有同样的平均能量. 然而,每频率区间的振子数随着 ω^2 增加,从而得到这性质,通常称为紫外光灾难. 在另一方面,维恩定律至少定性地再现了辐射密度的形式. 然而,但在中间频率上却失败了. 普朗克分布的极大值在 $\hbar\omega_{max}$,可以计算,令 $x = \hbar\omega$,从式(13.81)得

$$\frac{dQ_s(x, T)}{dx}\bigg|_{x=x_{-}} = 0 \Rightarrow \exp\{\beta x\}(3 - \beta x) = 3$$

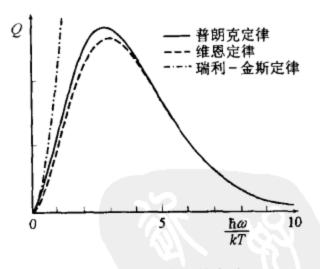


图 13.9 三种辐射定律

这方程可以用数字解法得出结果

$$\beta x_{\text{max}} = 2.821 \quad \text{ig} \quad \hbar \omega_{\text{max}} = 2.821 kT$$

辐射曲线的极大值正比于温度,线性地向高频偏移.

对维恩辐射定律,它有着很类似的结果 $x_{max}=3kT$ 或 $\beta x_{max}=3$. 分布的极大值随着温度的线性移动是著名的维恩位移定律. 在图 13.10,普朗克的辐射定律对不同的温度下的频率的函数. 可以看到,在温度到达 2000K 时只有一小部分在可见光谱范围内,大部分的辐射在红外区域(热辐射).

例如,这是灯泡把电能转换成光能效率低的原因.灯丝的温度不能高于金属的熔点, T_{melt} (钨)=3683K.另一方面,太阳的表面温度约为5000K,其辐射的大部分在可见光范围内.

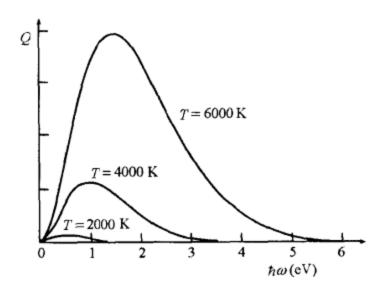


图 13.10 在不同的温度下的普朗克的辐射定律

最后、我们用下式计算黑体的总辐射密度 Q(T)

$$Q_{\text{tot}}(T) = \int_0^\infty d\omega Q_s(\omega, T) = \frac{(kT)^4}{4\pi^2 h^3 c^2} \int_0^\infty dx \, \frac{x^3}{e^x - 1}$$

这里 $x = \beta \hbar \omega$. 这积分根据式(13.9)具有 $\Gamma(4)g_4(1) = 6\zeta(4) = \pi^4/15$,可以得

$$Q_{\text{tot}}(T) = \sigma T^4$$
, $\sharp \Phi$ $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \, \hbar^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-3} \, \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

这就是著名的斯特藩(Stefan)-玻尔兹曼定律.(例 13.2 完)

例 13.3 宇宙的 3K 本底辐射

我们知道, 普朗克辐射分布的极大值唯一地与温度或参量 $\beta = 1/kT$ 有关(维恩位移定律). 因此人们可以从一黑体辐射的电磁波频谱得到其温度.

在1964年,潘泽(Penzias)与威尔逊发现了一各向同性的宇宙射线,它的频谱相当于温度 3K 附近 (见图 13.11). 测量该辐射的实验所花费的力量是巨大的. 首先,人们必须为去掉所有干扰源,去屏蔽天线,它是接受辐射的设备(3K 的普朗克分布的极大值在无线电波区域). 例如,屏蔽附近的装置,以及将它冷却到 3K 以下,去掉它自己因温度发出的大部分热辐射. 更多的干扰来自地球,它的辐射温度为 300K(在地面上完成实验,是不可能隔离的)以及星际间的尘埃云,它吸收了这 3K 本底辐射的频率的一部分. 因此,这辐射的分布不能完全测量到. 另外的在测量中的问题是辐射的各向同性. 由于从天空中从各个方向来的辐射强度都是一样的,人们就没有一个参考点,对照它去完成相邻区域的不同比较(通常用在确定宇宙射线源的温度). 因此人们用一个标度好的辐射体作为比较.

这个各向同性的 3K 本底辐射在很多宇宙学模型中都起了很重要的作用. 今天对它的缘起已经有如下的图画:在宇宙大爆炸后不久, 物质的密度还很大, 宇宙主要由氢与氦的原子核以及电子和辐射所组成. 自由电子, 对光子有着很大的截面, 在辐射与物质之间提供了一个很强的耦合, 故保持了共同的约为 4200K 的温度(为 H 与 He 的电离温度). 人们可以想象宇宙像一个空腔, 在里面上述的热气体与空腔辐射达热平衡.

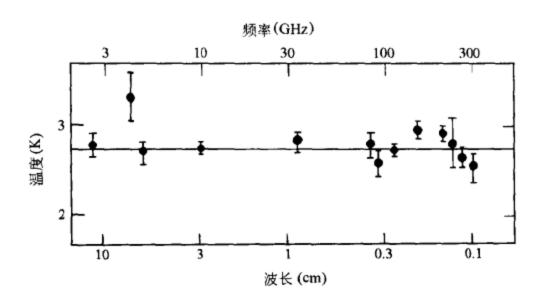


图 13.11 宇宙本底辐射的频谱

在进一步的膨胀(绝热)中, 宇宙慢慢冷却. 在 4200K 的温度以下, H 与 He 原子核俘获电子复合, 由于束缚电子对光子截面的大大缩小, 因此这辐射与物质的耦合解体. 膨胀物质的重力仅仅使辐射产 生一个红移, 即, 使温度降低到现在的值 3K. 由于在复合后光子的平均自由程变得很大, 到今天在复 合时存在的辐射还继续存在, 已经有约 100~200 亿年了. 因此宇宙的本底辐射包含了关于复合时宇 宙状态的很多信息. 辐射的各向同性导致这样的结论, 即在当时物质没有任何不均匀性. 任何物质的 凝聚都产生辐射的不各向同性, 因其具有不同的密度与不同的温度. 现在, 研究者用人造卫星与气球 通过整个天空来研究 3K 本底辐射, 没有发现任何不各向同性. 只有我们星球与银河的正当运行, 由 于多普勒效应产生了在运动的方向一个温度的位移, 这导致一些不各向同性, 然而, 这与复合时候没 有关系.

然而, 要证明 3K 本底辐射是来源于电离的 H 与 He 原子核的复合, 排除另外辐射源的测量是必 须的:例如, 若复合理论是正确的, 光子具有在 H 与 He 的吸收线范围的频率将要保持得更长久(相当 与共振吸收的大截面),因此在这些频率上与普朗克分布的偏离应该可以观察到。不幸是,已经提到 的干扰因素妨碍了对这频率范围的精确测量,我们只能热切地等待将来人造卫星的实验了.(例 13.3 完)

例 13.4 基尔霍夫定理的推导

要推导基尔霍夫定理,我们考虑一个由两个同样大小 与同样温度的平行面组成的模型系统, 用理想的反射面与 周围隔离,因而不可能有辐射从它们中间逸出(见图 13. 12). 这两个面的吸收率分别为 A₁ 与 A₂, 光谱辐射密度为 Q1 与 Q2.

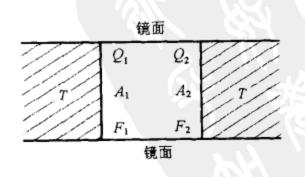


图 13.12 基尔霍夫定理的推导

整个装置用绝热墙包围,因而与外界没有热量交换。面 a_1 发射辐射功率 Q_1 给面 a_2 , 其中的 A_1Q_1 部分被吸收, 而 $(1-A_1)Q_1$ 部分被反射. 同样, 面 a_2 发 射辐射功率 Q_2 给面 a_1 , 其中的 A_2Q_2 部分被吸收,而 $(1-A_2)Q_2$ 部分被反射. 然而, 在热平衡时,

两个面上的有效能量流均为零. 例如, 若从 a_1 到 a_2 的要多, 则面 a_2 要比面 a_1 温度高,与第二定律矛盾. 从 a_1 发射的能量流由直接的部分 Q_1 与反射的部分 $(1-A_2)Q_2$ 所组成. 同样,从 a_2 发射的能量流由 Q_2 与 $(1-A_1)Q_1$ 的和所组成. 在平衡时,必然有

$$Q_1 + (1 - A_1)Q_2 = Q_2 + (1 - A_2)Q_1 \Leftrightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

两个平面的辐射密度的行为与两者的吸收率完全相同. 例如, 若平面 a_1 是完全黑体, $(A_1 = 1, Q_1 = Q_{block})$, 则 a_2 平面的吸收率为

$$Q_2 = A_2 Q_{\text{black}}$$

这就是基尔霍夫定理. (例 13.4 完)

例 13.5 固体的晶格振动:爱因斯坦与德拜模型

晶体原子之间的相互作用势能近似如图 13.13 所示. 其平衡位置用距离 a 来表征. 当然,这只是固体中真实情况的一个粗糙的近似,在真正的固体中,一个粒子的势能还依赖于空间延伸的方向. 稳定平衡的位置在距离 a 处 (这是晶格常数的数量级),这个重要性质,被图示的势能正确地模拟出来了.

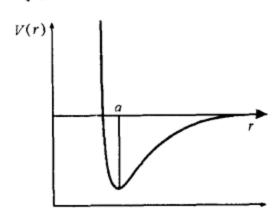


图 13.13 固体中两原子之间的相互作用位能(示意图)

若人们限制于考虑原子相对静止位置只作很小的偏离,则可以把势能对平衡位置作级数展开,而且截去二次以后的项,

$$V(x_{1}, \dots, x_{N}) = V(\overline{x_{1}}, \dots, \overline{x_{N}})$$

$$+ \sum_{i} \frac{\partial V}{\partial x_{i}} \Big|_{\overline{x_{1}}, \dots, \overline{x_{N}}} (x_{i} - \overline{x_{i}})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial^{2} V}{\partial x_{i} \partial x_{k}} \Big|_{\overline{x_{1}}, \dots, \overline{x_{N}}} (x_{i} - \overline{x_{i}}) (x_{k} - \overline{x_{k}})$$

然而,若 $\overline{x_1}$, …, $\overline{x_N}$ 为粒子的平衡位置,则线性项的系数 $\partial V/\partial x_i$ 必须为零. 若我们定义二次项的系数为 α_{ik} , 而且考虑到只与相对偏离 $\delta_i = x_i - \overline{x_i}$ 有关,在忽略了常数项后,可以得到

$$V(\xi_i) = \sum_{i=1}^N \alpha_{ik} \xi_i \xi_k$$

相应的哈密顿为

$$H(\xi_i) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m \dot{\xi}_1^2 + \sum_{i,k=1}^{N} \alpha_{ik} \xi_i \xi_k$$

从经典力学知道,存在着一个正则变换,将 ξ_i 转变成 q_i . H 用新坐标表示出来,其形式为

$$H(q_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i (\dot{q}_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)$$

新的坐标对应于固体的正则振动,具有本征频率 ω_i 以及有效质量 m_i .

这里我们不想详细讨论经典的问题. 因为我们知道了哈密顿具有 3N 个不同频率 ω_i 的谐振子组成的形式已经足够了. 本征频率 ω_i 以及有效质量由矩阵 α_{ik} 以及粒子质量 m 所确定 (对固定大小的固体, "正则振动"的 6 个自由度描述了整个固体的移动和转动, 但我们假定了 $N\gg1$). 而且, 我们并不

想去详细计算有着明确晶格结构的某一固体的本征频率,而是假定一个频率谱,这个谱尽可能简单而明了.

最简单模型由爱因斯坦提出,他假定所有 3N 个正则振动的本征频率都相同并有一固定值 ω .则我们的固体模型相当于 3N 个具有频率 ω 的可分辨的振子所组成的系综,然而,我们必须用量子力学处理(分裂的激发能级).相应的统计问题在例 8.1 中已经用麦克斯韦-玻尔兹曼统计讨论过了,我们能够立即写出这个模型系统的热力学性质.例如,其内能为

$$U(N, V, T) = 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1}\right)$$
 (13.83)

这里

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\{\beta \hbar \omega\} - 1} \tag{13.84}$$

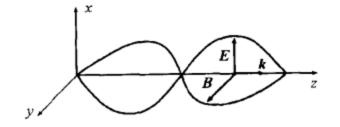
仍是一个频率为 ω 的振子在温度为 T 时的平均激发能级。每一个这样的振子的平均能量为 $\langle \varepsilon \rangle = \hbar \omega (1/2 \langle n \rangle)$,这样就得到(13.83). 然而,我们也可以把(13.83)用不同的方式解释,若我们不 把 $\langle n \rangle$ 当作振子的平均激发能级,而作为不可分辨的振子的激发量子,即所谓声子的数目,每个声子能量为 $\hbar \omega$. 如光子为电磁场的量子一样,声子为固体作正则振动的能量量子. 与光子一样,声子为玻色子. 具有能量-动量关系式

$$\varepsilon = c_s \mid p \mid$$
, $\xi = \hbar \omega$, $p = \hbar k$

若 ω 表示正则振动的频率, k 表示波数, c, 不是光速, 而是振动在固体中的传播速度,即声速.声子在固体中的数目与光子在辐射场一样是不确定的,因而其化学势为零.然而在电磁波的情况,对每一频率只有一个振子,而它们的总数是无限的(甚至成连续无限,若场不是在一个理想的导体墙作成的盒子内),我们考虑的爱因斯坦提供的模型,固体的声波场中 3N 个振子只有一种频率.

电磁波与固体中的声波的类似可以更进一步讨论. 如图 13.14, 电磁波用 E 与 B 场的振幅. 这些都与波传播方向 k 垂直, 这里的方向选为 z 方向. 场矢量在 xy 平面内相当于两个极化自由度(自旋投影).

很类似,声场被描写为简单原子的位移.除了有两个横波在x或y方向位移与传播方向k垂直外,还有一纵波位移方向与传播方向k一致.一般讲,纵波与横波的传播速度(声速) c_{st} 与 c_{st} 是不同的.显然,声子与光子一样,具有自旋为 1. 两个自旋投影 $s_{z}=\pm 1$



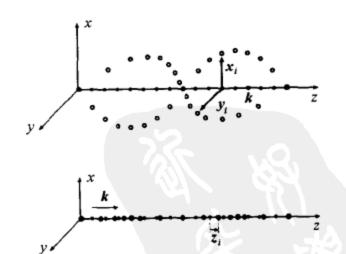


图 13.14 电磁波与固体中声波之间的比较

相当于两个横波,而 $s_z = 0$ 相当于纵波,这种纵波在电磁波中是没有的。

尤其感兴趣的热力学性质是固体的比热, 现在可以用爱因斯坦模型计算如下:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{V, N} = 3Nk(\beta\hbar\omega)^2 \frac{\exp{\{\beta\hbar\omega\}}}{(\exp{\{\beta\hbar\omega\}} - 1)^2}$$
(13.85)

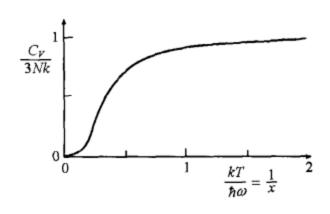


图 13.15 根据式(13.85)的固体比热

函数

$$E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

被称为爱因斯坦函数,

的确,式(13.85) 定性地改正了固体比热的函数曲线(图 13.15).对高温,在经典极限下,得到杜隆-帕特定律,即 $C_V=3N_k$;在爱因斯坦模型中,低温时比热以 $C_V=x^2\mathrm{e}^{-x}$ 的形式趋向零.然而,精确的测量显示了不是以指数形式而是以 T^3 形式趋向零.

显然,要与实验定量符合,假定所有的振子只有一种频率是太不精确的.我们现在要用一全部的频率谱来改进爱因斯坦的模型.在热力学极限下($V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, N/V = 常数),正则振动的频率彼此非常靠近,而且我们能与用在光子上的同样的方法,计算在单位频率区间的数目.声子的行为像"超相对论"的自由粒子.状态密度根据式(13.61)为:

$$g(\epsilon) = \frac{\partial \sum}{\partial \epsilon} = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \epsilon^3$$

或

$$g(\omega) = \frac{\partial \sum}{\partial \omega} = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2$$

单位频率区间振子的数目(正则振动), 根据两个横波与一个纵波的模型为

$$g(\omega) = V\left(\frac{\omega^2}{2\pi^2 c_I^3} + \frac{\omega^2}{\pi^2 c_I^3}\right)$$
 (13.86)

然而,在固体中所有正则振动的数目是有限的(3N),而不是像电磁场中那样无限.其原因是固体不是连续介质,而是具有不连续的以一个晶格常数 a 为标志的结构.因此,没有波长比晶格常数小的波能在固体中传播.状态密度 $g(\omega)$ 必须在一极小波长处截断,或因 $\lambda \propto \omega^{-1}$,在一最大频率 ω 。处截断,即所谓的"截断"频率.我们从如下的要求来确定 ω 。

$$\int_{0}^{\omega_{c}} g(\omega) d\omega = 3N \quad \vec{\boxtimes} \quad \omega_{c}^{3} = 18\pi^{2} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{c_{1}^{3}} + \frac{2}{c_{1}^{3}} \right)^{-1}$$
 (13.87)

对应于式(13.86)以及(13.87)的晶格振动模型由德拜提出. 在频率区间 dω 中的能量密度现在严格地如在例 13.2 中那样

$$\frac{\mathrm{d}u(\omega)}{\mathrm{d}\omega} = \langle \varepsilon \rangle \frac{g(\omega)}{V} = \left(\frac{1}{\exp|\beta\hbar\omega| - 1} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega 9 \frac{N}{V} \frac{\omega^2}{\omega_c^3}, \quad \omega \leqslant \omega_c \quad (13.88)$$

这里状态密度 $g(\omega)$ 用 ω c 表达出来,

$$g(\omega) = \begin{cases} 9N \frac{\omega^2}{\omega_c^3}, & \omega \leq \omega_c \\ 0, & \omega > \omega_c \end{cases}$$

内能可从式(13.88)积分到截断点, 再乘以 V 得到:

$$U(T, V, N) = \frac{9N\hbar}{\omega_c^3} \int_0^{\omega_c} d\omega \left(\frac{1}{\exp{\left|\beta \hbar \omega\right|} - 1} + \frac{1}{2} \right) \omega^3$$

从内能可以得到比热

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{V, N} = \frac{9N\hbar^2}{\omega_c^3 kT^2} \int_0^{\omega_c} d\omega \frac{\omega^4 \exp{\left[\beta \hbar \omega\right]}}{\left(\exp{\left[\beta \hbar \omega\right]} - 1\right)^2}$$

或,代之以 $x = \beta \hbar \omega$,得

$$C_V = 9Nk = \left(\frac{kT}{\hbar\omega_c}\right) \int_0^{x_0} dx \, \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

与爱因斯坦函数类似, 人们称

$$\mathcal{D}(x_0) = \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} dx \, \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad \sharp \psi \quad x_0 = \frac{\hbar \omega_c}{kT}$$
 (13.89)

为德科函数,并得 $C_V = 3Nk \mathfrak{D}(x_0)$. 在爱因斯坦模型中,热力学量依赖于振子的频率. 在德拜模型里,依赖于截断频率 ω_c . 参量 $\Theta = \hbar \omega/k$ 具有温度的量纲,这就是德科温度. 原则上,这一温度(或 ω_c)可以从测量到的声速计算出来,但这种方法不太准确. 因此,还不如直接把 Θ (或 ω_c)与比热曲线的形状比较.

在将理论与实验比较以前,我们研究一下极限 $x_0 \ll 1$ (经典极限)以及 $x_0 \gg 1$ 情况. 对 $x_0 = 0$,我们在式(13.89)通过对项 $e^x/(e^x - 1)^2$ 作分部积分后得到

$$\mathcal{D}(x_0) = \frac{3}{x_0^3} \left\{ -\frac{x^4}{e^x - 1} \Big|_0^{x_0} + \int_0^{x_0} dx \, \frac{4x^3}{e^x - 1} \right\}$$

$$= -\frac{3x_0}{e^{x_0} - 1} + \frac{12}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$
(13.90)

若现在将(ex-1)-1关于小量 x 展开有

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots} = \frac{1}{x} \frac{1}{1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2 + \dots}$$

根据该公式,当 $x\ll1$ 时,最后一项的展开为

$$\frac{1}{f(x)} = 1 - \alpha_1 x - (\alpha_2 - \alpha_1^2) x^2 - \cdots, \quad f(x) = 1 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \cdots$$

因此

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x} \left(1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2 + \cdots \right)$$

若将此代入式(13.90), 在 x₀≪1 时, 得

$$\mathcal{D}(x_0) \approx -3\left(1 - \frac{1}{2}x_0 + \frac{1}{12}x_0^2 + \cdots\right) \\ + \frac{12}{x_0^3} \int_0^{x_0} x^2 \left(1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2 + \cdots\right) dx \\ \approx -3 + \frac{3}{2}x_0 - \frac{1}{4}x_0^2 + \cdots + 4 - \frac{3}{2}x_0 + \frac{1}{5}x_0^2 + \cdots \\ \approx 1 - \frac{x_0^2}{20} + \cdots$$

在经典极限 $x_0 \rightarrow 0$ 时,比热成为常数 $C_V = 3Nk$,正是我们所期望的,而且对较低的温度,随温度

减小. 在极限 $x_0 \rightarrow \infty$ 处, 我们从式(13.90)得

$$\mathcal{D}(x_0) \approx -3x_0 \exp\{-x_0\} + \frac{12}{x_0^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$
$$\approx \frac{12}{x_0^3} 6g_4(1) = \frac{4}{5} \frac{\pi^4}{x_0^3} = \frac{4}{5} \pi^4 \left(\frac{kT}{\hbar\omega_c}\right)^3$$

由于这项正比于 $\exp\{-x_0\}$,以指数形式减小,而且根据式(13.9)该积分值为 $\Gamma(4)g_4(1)$. 因此,我们的确发现在温度比较低时比热随着 T^3 增加.

在图 13.16 中,显示了德拜模型的比热(实线)与爱因斯坦模型的比热(点-短划虚线)以及 T^3 线的比较.

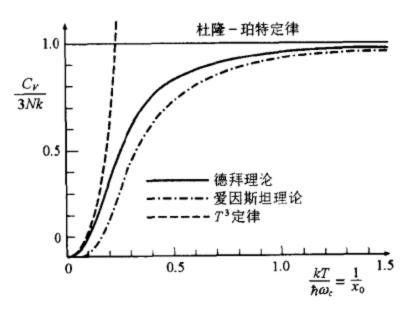


图 13.16 固体比热

在表 13.2 中, 一些不同物质的德拜温度被列出. 为了比较,不但列出了理论计算的比热与实验数据符合得最好的值,而且还列出了通过固体的弹性常数(声速)确定的值.

尤其感兴趣的是金刚石的非常高的德拜温度. 相应的高的截断频率可以被解释为这样的事实,即金刚石是非常不可压缩的晶体,它的晶格振动具有很高的激发能. 金刚石的比热在室温时不服从杜隆-帕特定律,而是仍与温度有关并比金属要小得多.

在图 13.16 中,可以直接比较德拜模型的频率分布 $g(\omega)$ 与从 X 射线散射得到的实验数据(沃克, 1956年). 我们可以看到,德拜模型模拟实验所得的频谱形状只是大概的. 但用这样一个粗糙的模型描写固体比热能符合得如此之好还是令人吃惊的. (例 13.5 完)

			•	A					
 晶体	Pb	Ag	Zn	Cu	Al	С	NaCl	KCl	MgO
Θ(比热)(K)	88	215	308	345	398	1850	308	233	850
Θ(弹性)(K)	73	214	305	332	402		320	240	950
0(3417/17/	, .								

表 13.2 德拜温度

第 14 章

理想费米气体

另一个很有用的模型系统是没有相互作用的费米气体. 在原子中的原子核, 金属里的电子, 都可以初步近似作为理想费米气体来看待. $T \rightarrow 0$ 的情况尤其重要. 理想费米气体的热力学性质立即可以从巨正则配分函数的对数得到(参考式(12.37))

$$q(T, V, z) = \ln \mathcal{Z} = \sum_{k} \ln(1 + z \exp\{-\beta \varepsilon_k\})$$
 (14.1)

其中求和遍布所有单粒子能量本征态. 其逸度 $z = \exp{\mu/kT}$ 由给定的粒子数所确定

$$N(T, V, z) = \sum_{k} \langle n_k \rangle = \sum_{k} \frac{1}{z^{-1} \exp |\beta \varepsilon_k| + 1}$$
 (14.2)

这里, μ 的所有值都可以出现, 所以有 $0 \le z \le \infty$. 由于 μ 是给系统增加一个粒子时所需的平均能量, 在固定体积时, μ 必须随着粒子数的增加而增加. 其理由是泡利原理要求给每一个新的粒子一个更高的能量状态. 我们将式(14.1)和(14.2)中的求和写成积分, 像与第 13 章一开始那样, 因为在一个很大的体积内能量本征值是彼此非常靠近的:

$$q(T, V, z) = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \ln(1 + z \exp\{-\beta \varepsilon\})$$
 (14.3)

$$N(T, V, z) = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \frac{1}{z^{-1} \exp\{-\beta \varepsilon\} + 1}$$
 (14.4)

原则上,我们可以直接从式(13.6)得出单粒子状态密度 $g(\varepsilon)$. 然而,由于粒子具有 2s+1 个不同的自旋方向,在无相互作用的情况下,它们是能量简并的.因而式(13.6)必须乘以一个附加的简并因子 g=2s+1:

$$g(\varepsilon) = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$
 (14.5)

若将此式代入式(14.3)并对 $\epsilon^{1/2}$ 做分部积分, 就得出

$$q(T, V, z) = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln(1 + z \exp\{-\beta \epsilon\})$$

$$= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \beta \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{z^{-1} \exp|\beta \epsilon| + 1}$$
 (14.6)

$$N(T, V, z) = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{z^{-1} \exp{|\beta \epsilon|} + 1}$$
 (14.7)

与在理想的玻色气体中十分相似,这些积分在代入 $x = \beta \epsilon$ 后可以用标准函数表达出来.我们定义

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x + 1}, \quad 0 \leqslant z \leqslant \infty$$
 (14.8)

可得式(14.6)和(14.7)为

$$q(T, V, z) = \frac{pV}{kT} = \frac{gV}{\lambda^3} f_{5/2}(z)$$
 (14.9)

$$N(T, V, z) = \frac{gV}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$
 (14.10)

我们首先研究函数 $f_n(z)$ 的性质. 对 z < 1 我们可以定义一个级数展开:

$$\frac{1}{z^{-1}e^x + 1} = ze^{-x} \frac{1}{1 + ze^{-x}} = ze^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} (-ze^{-x})^k = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} z^k e^{-kx}$$
 (14.11)

若将其代入(14.8)可得

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{z^k}{k^n} \int_0^{\infty} \mathrm{d}y y^{n-1} e^{-y} = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{z^k}{k^n}$$
 (14.12)

这里, y = kx, Γ 函数的定义被用来计算该积分. 与玻色情况(见式(13.14))的 $g_n(z)$ 惟一但很重要的不同是(14.12)级数前的变化的符号. 将 $f_n(z)$ 关于其宗量求导可得递推公式如下:

$$\frac{\partial}{\partial z} f_n(z) = \frac{1}{z} f_{n-1}(z) \tag{14.13}$$

式(14.13)不但在 z < 1 时成立,而且在普遍情况下也成立,我们已经确信:

$$z \frac{\partial}{\partial z} f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} z^{-1} e^x}{(z^{-1} e^x + 1)^2} dx$$

$$= \frac{1}{\Gamma(n)} \left[-\frac{x^{n-1}}{z^{-1} e^x + 1} \Big|_0^\infty + (n-1) \int_0^\infty \frac{x^{n-2}}{z^{-1} e^x + 1} dx \right]$$
(14.14)

方括号中的第一项在 n>1 时为零. 由于 $\Gamma(n)=(n-1)\Gamma(n-1)$, 就得到了式(14.13).

z 为较大的值时,比较方便是令 $z=e^y$, $y=\beta\mu$,并考虑 $y\to\infty$. 在式(14.8)的被积函数中 $(e^{x-y}+1)^{-1}$ 是一个重要的因子. 当 x< y 且 $y\to\infty$ 时,它的值为 1,而 x> y 且 $y\to\infty$ 时,它的值为 2,而 x> y 且 $y\to\infty$ 时,它的值为 3,而 y> y 且 $y\to\infty$ 的,它的值为 4,而 y> y 是 $y\to\infty$ 的,它的值为 5,而 y> y 是 $y\to\infty$ 的,它的值为 6,而 y> y 的,它的值为 7,而 y> y 的,它的值为 8,我们得到一个阶梯函数,如我们在讨论极限 $y\to\infty$ 的的占有数时已经注意到的那样. 因此在实际上对大的 y 从阶梯函数用微小的偏差展开. 为了简短,我们令 y=00,其中 y=01,得

$$F_n(y) = \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{e^{x-y} + 1}$$

$$= \int_{0}^{\infty} dx \, x^{n-1} \left[\Theta(y-x) + \left(\frac{1}{e^{x-y}+1} - \Theta(y-x) \right) \right]$$

$$= \frac{y^{n}}{n} + \int_{0}^{\infty} dx \, x^{n-1} \left(\frac{1}{e^{x-y}+1} - \Theta(y-x) \right)$$
(14.15)

现在这里积分是一个小量. 我们完成此积分如下:

$$I = \int_0^\infty dx \ x^{n-1} \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - \Theta(y - x) \right)$$

$$= \int_0^y dx \ x^{n-1} \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - 1 \right) + \int_y^\infty x^{n-1} dx \ \frac{1}{e^{x-y} + 1}$$

$$= -\int_0^y dx \ \frac{x^{n-1}}{1 + e^{y-x}} + \int_y^\infty dx \ \frac{x^{n-1}}{e^{x-y} + 1}$$
(14.16)

在第一个积分中, 我们令 y-x=u, 第二个积分 x-y=v, 得

$$I = \int_{y}^{0} du \, \frac{(y-u)^{n-1}}{1+e^{u}} + \int_{0}^{\infty} dv \, \frac{(y-v)^{n-1}}{1+e^{v}}$$
 (14.17)

由于 $y\gg1$, 我们可以令第一个积分限 $y\to\infty$. 然后可以将两个积分写成一个,只要令 u=v:

$$I \approx \int_0^\infty du \, \frac{(y+u)^{n-1} - (y-u)^{n-1}}{1+e^u}$$
 (14.18)

在分子上的两项可以用二项式展开(对任何实数(n-1)展开为 $u/y(y\gg1)$ 的函数). 所有的偶数项都不出现:

$$F_n(y) = \frac{y^n}{n} + 2\sum_{i=0}^{\infty} {n-1 \choose 2i+1} y^{n-1-(2j+1)} \int_0^{\infty} \frac{u^{2j+1}}{e^u + 1} du$$
 (14.19)

这个积分在黎曼的 ζ 函数的帮助下可以得出. 因为在整个积分区域内 e-"<1 且由于

$$\frac{1}{e^{u}+1} = \frac{e^{-u}}{1+e^{-u}} = e^{-u} \sum_{k=0}^{\infty} (1)^{k} \exp\{-ku\}$$
 (14.20)

因而得

$$\int_{0}^{\infty} \frac{u^{2j+1}}{e^{u} + 1} du = \int_{0}^{\infty} du u^{2j+1} e^{-u} \sum_{k=0}^{\infty} (1)^{k} \exp\{-ku\}$$

$$= \int_{0}^{\infty} du u^{2j+1} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \exp\{-ku\}$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^{2j+2}} \int_{0}^{\infty} dw w^{2j+1} e^{-w}$$

$$= \Gamma(2j+2) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^{2j+2}}$$
(14.21)

在最后一步作了代换 w = ku 而且在 Γ 函数的帮助下计算了此积分. 在式(14.21)中的求和, 若偶数项不是差一个符号, 则恰好是 ζ 函数. 我们简单地加上偶数项并减去它们两次:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^{l}} = \sum_{k=1}^{Cnfty} \frac{1}{k^{l}} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)^{l}}$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{l}} \left(1 - \frac{2}{2^{l}} \right)$$

$$= \zeta(l) \left(1 - \frac{1}{2^{l-1}} \right)$$
 (14.22)

因此我们得到级数展开

$$F_n(y) = \frac{y^n}{n} + 2\sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{n-1}{2j+1}\right) y^{n-(2j+2)} \Gamma(2j+2) \zeta(2j+2) \left(1 - \frac{1}{2^{2j+1}}\right)$$
 (14.23)

且最后有

$$f_n(y) = \frac{y^n}{\Gamma(n+1)} \left[1 + \sum_{j=1}^{\infty} 2 \binom{n-1}{2j-1} n y^{-2j} \Gamma(2j) \zeta(2j) \left(1 - \frac{1}{2^{2j+1}} \right) \right]$$
 (14.24)

可以看到, y" 是主要项, 而在括号中的求和项在 $y\gg1$ 时是一个小的校正. 这个公式首先由索末菲(Sommerfeld)在 1928 年给出. 注意具有偶数宗量的 ξ 函数是解析已知的.

我们必须加以注意. 在公式(14.16)的第二步, 我们已经在积分限上用了近似 $y \rightarrow \infty$. 因

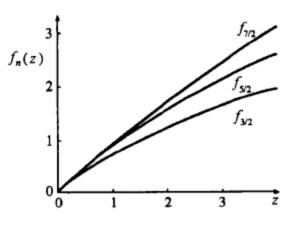


图 14.1 函数 fn(z)

此,式(14.24)在数学意义上不是 $f_n(z)$ 的严格的展开. 然而,忽略的是指数形式小项:详细的分析^① 指出在式 (14.24)中只丢掉了一项 $\cos\{(n-1)\pi\}f_n(-y)$. 由于 $f_n(-y)=f_n(1/z)$,这一项在 $y\gg1$ 时为指数形式小量. 由于第二项因正比于 $\cos\{(n-1)\pi\}$ 而消失了,对 $n=1/2,3/2,5/2,\cdots$. 展开式(14.24)总是对的.

我们现在有一个 $f_n(z)$ 形式的很好的图像(图 14.1). 由于式(14.13)它具有如下形式

$$f_{x}(z) \approx z, \quad z \ll 1$$
 (14.25)

而且因为式(14.24),有

$$f_n(z) \approx \frac{(\ln z)^n}{n!}, \quad z \gg 1 \tag{14.26}$$

对 z=1, 值已经给出了, 偕同式(14.12)与(14.22), 我们得

$$f_n(1) = \left(1 - \frac{1}{2^{n-1}}\right) \zeta(n) \tag{14.27}$$

即, $f_{3/2}(1) = 0.765$, $f_{5/2}(1) = 0.866$, $f_{7/2}(1) = 0.9277$. 由于 $f_n(z) > 0$ 以及 $\partial f_n(z)/\partial z = f_{n-1}(z)/z > 0$, $f_n(z)$ 严格单调而且惟一可逆.

现在我们回到费米气体的热力学. 首先我们通过下式计算系统的内能

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \Big|_{z, V} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z} \Big|_{z, V} = \frac{3}{2} kT \frac{gV}{\lambda^3} f_{5/2}(z)$$
 (14.28)

D. Rhodes, Proc. Roy. Soc. London A204(1950)396; R. B. Dingle, J. App. Res. B6(1956)225

偕同式(14.10), 项 gV/λ^3 可以被消去, 结果

$$U = \frac{3}{2} NkT \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}$$
 (14.29)

与玻色气体中的式(13.48)完全相似. 尤其, 经典近似为 $N\lambda^3/(gV)$ ≪1, 而且由于式(14.25), U = (3/2)NkT. 比较式(14.28)和式(14.9)得

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \tag{14.30}$$

完全与经典的麦克斯韦-玻尔兹曼气体以及理想的玻色气体一样,压强是能量密度的 2/3 倍. 因此这个公式一般对非相对论理想气体成立.

比热可以从内能对温度求导获得. 然而,为此目的,我们需要(应用链规则)z 对 T 的导数. 结果可以如式(13.52)那样严格得到. 利用式(14.10)我们发现

$$\frac{\partial}{\partial T} f_{3/2}(z) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{N\lambda^3}{Vg} \right)$$

$$\frac{\partial z}{\partial T} \frac{1}{z} f_{1/2}(z) = -\frac{3}{2T} \left(\frac{N\lambda^3}{Vg} \right) = -\frac{3}{2T} f_{3/2}(z)$$
(14.31)

或

$$\frac{\partial z}{\partial T}\Big|_{V,N} = -\frac{3}{2} \frac{z}{T} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}$$
 (14.32)

因此、利用式(14.13), 比热成为

$$C_{V} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N k \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} + \frac{3}{2} N k T \left[1 - \frac{f_{5/2}(z) f_{1/2}(z)}{(f_{3/2}(z))^{2}} \right] \left[-\frac{3}{2T} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)} \right]$$

$$\frac{C_{V}}{N k} = \frac{15}{4} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}$$
(14.33)

这又一次与玻色气体十分类似(式(13.53)). 对 $z \rightarrow 0$, 式(14.33)刚好得到经典值 $C_V = (3/2)N_k$. 应用 $\mu = kT \ln z$, 以及从式(14.9)和(14.10)得到的 p, 自由能 $F = U - TS = N\mu - pV$ 很容易被计算出,

$$F = N\mu - pV = NkT \left\{ \ln z - \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \right\}$$
 (14.34)

熵为

$$S = \frac{1}{T}(U - F) = Nk \left\{ \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \ln z \right\}$$
 (14.35)

与例 9.1 比较表明, 在 z≪1 时, 这些公式重现了经典的情况. 与玻色气体一样, 若

$$f_{3/2}(z) = \frac{N}{gV} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \ll 1 \Rightarrow f_{3/2}(z) \approx z, \quad z \ll 1$$
 (14.36)

经典极限成立. 若表达式 Nλ³/(gV)比较小, 但不是非常小, 则可以成功地从式(14.9)和(14.10)的展开级数中消除逸度, 从而得到与式(13.42)相似的, 费米气体维里展开状态方程:

$$\frac{pV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} a_l x^{l-1} \quad \sharp \Phi \quad x = \frac{\lambda^3}{gv} = \frac{N\lambda^3}{gV}$$
 (14.37)

在这里系数 a_l 与(13.43)相同,只有符号变化了.

简并的费米气体

我们现在要研究另一种低温高密度的极限情况.现在我们对极端情况 T=0 特别感兴趣,其原因是对很多量子力学系统(例如,原子),典型的激发能比零点几电子伏特(eV)要大.然而,室温下的平均热能约为(eV)/40,即远比激发需要的能量小,所以对这样的系统(例如在金属中的电子气体),室温与 T=0 几乎相同.

在这种情况下,平均占有数 $\langle n \rangle$ FD用一阶梯函数 $\Theta(\mu - \delta)$ 来描述是一个很好的近似.函数 $f_n(z)$ 在这种情况可以用式(14.26)来近似地描述.因此由式(14.9)和(14.10)得

$$\frac{p}{kT} \approx \frac{g}{\lambda^3} \left(\frac{\mu}{kT}\right)^{5/2} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{7}{2}\right)} \quad \vec{\boxtimes} \quad p \approx g \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \mu^{5/2} \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \tag{14.38}$$

$$\frac{N}{V} \approx \frac{g}{\lambda^3} \left(\frac{\mu}{kT}\right)^{3/2} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \quad \text{if} \quad \frac{N}{V} \approx g \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \mu^{3/2} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \tag{14.39}$$

这样的极限也可以直接推导. 在 T=0 的情况, 平均占有数 $\langle n \rangle$ FD可以由下式给出

$$\langle n_{\epsilon} \rangle_{T=0}^{\text{FD}} = \Theta(\mu - \epsilon) = \begin{cases} 1, & \text{ if } \epsilon \leq \mu \\ 0, & \text{ if } \epsilon > \mu \end{cases}$$
(14.40)

在 T=0 时, 化学势 μ 与系统的费米能级 ϵ_F (最高占据的能级)必然相同. 粒子数与内能可以直接用式(14.40)计算:

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \Theta(u - \varepsilon)$$

$$= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\mu \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

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

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \Theta(\mu - \varepsilon) \varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\mu \varepsilon^{3/2} d\varepsilon$$

$$= g V \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{4}{5\sqrt{\pi}} \mu^{5/2}$$
(14.42)

由于式(14.30), 上述结果与式(14.38)和(14.39)完全一致. 将式(14.42)用(14.41)除,得

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5}\mu, \quad \text{\sharp $T = 0$, $\mu = \varepsilon_{\text{F}}$} \tag{14.43}$$

每个粒子的平均能量是费米能的 3/5 倍. 从式(14.41)可以计算得

$$\varepsilon_{\rm F} = \mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \tag{14.43}$$

以及

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{2}p = \frac{3}{5} \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}$$
 (14.44)

即能量密度正比于粒子密度的 5/3 次方。在下面我们计算对这一极限的微小校正,即温度不等于零而是很小时的情况。为此目的,我们回到 $z\gg1$ 时的 $f_n(z)$ 展开的第二项,

$$f_{5/2}(z) \approx \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\ln z)^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \cdots \right)$$

$$f_{3/2}(z) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \cdots \right)$$

$$f_{1/2}(z) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\ln z)^{1/2} \left(1 - \frac{\pi^2}{24} (\ln z)^{-2} + \cdots \right)$$
(14.45)

首先,我们再一次从式(14.10)确定 z:

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi g}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} (kT \ln z)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \cdots \right)$$
 (14.46)

用这个表达式可以近似地解出 z. 注意到最后括号中的第二项已经很小, 因此, 我们可以用零级近似的 z 代入这项, 得

$$kT \ln z = \mu = \left(\frac{3n}{4\pi gV}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} = \epsilon_F \tag{14.47}$$

则我们得到一个比较好的近似:

$$kT \ln z = \mu \approx \varepsilon_{\rm F} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{\rm F}} \right)^2 \right)$$
 (14.48)

温度增加时, 化学势变小. 展开的参量是热激发能与系统的费米能的比. 对内能我们发现有

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2}kT \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \approx \frac{3}{2}kT \frac{2}{5}\ln z \frac{\left(1 + \frac{5\pi^2}{8}(\ln z)^{-2} + \cdots\right)}{\left(1 + \frac{\pi^2}{8}(\ln z)^{-2} + \cdots\right)}$$
(14.49)

若把分母以(1+α)⁻¹≈1-α形式展开, 可得

$$\frac{U}{N} \approx \frac{3}{5} k T \ln z \left(1 + \frac{\pi^2}{2} (\ln z)^{-2} + \cdots \right)$$
 (14.50)

最后, 我们可以将式(14.48)代入,得:

$$\frac{U}{N} \approx \frac{3}{5} \epsilon_{\rm F} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_{\rm F}} \right)^2 + \cdots \right) \tag{14.51}$$

费米系统的内能在低温时,并不像经典的理想气体或理想玻色气体那样趋向零;而是收敛于一有限值,这个值被 T=0 时占据的状态的总能量给出(由于泡利原理,是有限的).利用式(14.51),立即可以计算出比热:

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{1}{Nk} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, N} = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\varepsilon_F} + \cdots$$
 (14.52)

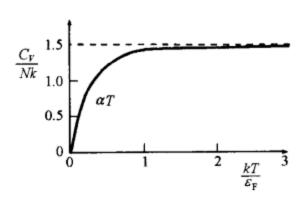


图 14.2 费米气体的比热

费米气体的比热如图 14.2 所示.式(14.52)表示在 $kT \ll \varepsilon_F$ 时,比热线性增加,在 T=0 时为零.因此,我们可以理解为什么在室温情况下金属或固体中的电子对比热没有贡献,而这在经典统计力学中是一个大问题.

根据经典理论,所有系统的自由度对内能的贡献都为 kT/2,对比热的贡献为 k/2.

我们已经对多原子分子的转动和振动证明了这一点 (至少在高温时). 然而, 电子, 甚至组成原子核的核子,

由于其费米能量都非常高,对比热均无贡献.因此,电子的激发在几百 K 或上千 K 下是没有的,对原子核的激发需要更高的温度.

然而,这种一般的叙述需要小心.在很低的温度下,比热很小($C_V \rightarrow 0$),但电子对比热的贡献却随着温度线性地增加,同时声子的重要贡献以 T^3 的方式趋向零.因此,在很低的温度时,对比热的主要贡献还是来源于电子而不是声子.在低温时,比热成为某种 T 以及 T^3 的叠加,

$$C_V \approx \alpha T + \gamma T^3 \tag{14.53}$$

我们可以把这一预测与实验结果比较.为此目的,人们把测得的数据用以 C_V/T 为纵坐标 T^2 为横坐标画图,这样在 $T \rightarrow 0$ 时是一条直线.如图 14.3 所示,预测的与实验符合得很好.电子的贡献可以直接从 $T \rightarrow 0$ 的直线读出.

对金属, α 的数值为 $0.8 \text{ mJ·mol}^{-1} \cdot \text{K}^2$. 对盐, 如 KCl, α 要小得多, 因为在盐中的电子不能看作自由电子气体. 金属的很多另外的性质, 都可以通过将金属

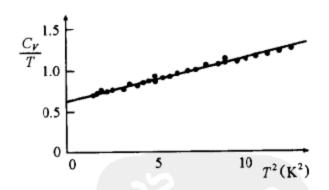


图 14.3 铜的比热

里的电子近似为 T→0 的自由费米气体(人们也称它为简并费米气体)而得到解释. 这些性质包括优良的导热性与优良的导电性, 以及这些性质与温度的关系.

简并的费米气体在核物理与天体物理中也很重要. 我们将在下面用相应的例子了解它们. 最后, 为了完整, 我们提出在 $kT\ll \epsilon_F$ 时的自由能 $F=\mu N-pV$ 与熵 S=(U-F)/T:

$$\frac{F}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_{\rm F} \left(1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{\rm F}} \right)^2 + \cdots \right) \tag{14.54}$$

$$\frac{S}{Nk} = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\varepsilon_F} \tag{14.55}$$

特别是, 在 $T \rightarrow 0$ 时, $S \rightarrow 0$. 在 $T \rightarrow 0$ 时费米气体与玻色凝聚一样, 代表了系统最有序的状态.

例 14.1 理查森(Richardson)效应, 热电子发射

用金属导带中的电子的理想费米气体模型可以计算一些有趣的可测量,例如从热阴极发射的电子流密度与温度以及逸出功的关系.逸出功的定义是一个电子离开金属所必需的能量.我们可以想象金属为一个深W的势阱,在其内电子可以自由运动(见图 14.4). 阱底与T=0 时的费米能级的差别

即逸出功 ø. 若气体被加热, 根据平均占有数的费米-狄拉克分布, 电子将出现在较高的状态上.

特别是,我们假定所有打在面积元 dA_z 上的电子具有动量 p_z ,满足要求 $\epsilon_z = p_z^2/2m \ge W$,并能离开金属,与平行面积元的动量分量无关.与练习 7.6 相似,发射电子的速率 R 为

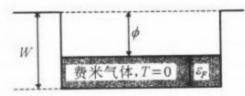


图 14.4 势能形状

$$R = \frac{\mathrm{d}^2 N}{\mathrm{d}A \, \mathrm{d}t} = \frac{2}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p_x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p_y \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p_z \, \frac{p_z}{m} \langle n_p \rangle^{\mathrm{FD}}$$
(14.56)

这里我们已经用了动量 p 的平均占有数 $\langle n_p \rangle$ 来代替速度的分布. 它归一化到 N 而不是像 f(v)那样归一化到 1. 而且在体积很大时,量子力学动量状态在动量区间 d^3p 的数目为

$$\frac{2}{h^3}\mathrm{d}^3 \mathbf{p} \int \mathrm{d}^3 x = \frac{2V}{h^3}\mathrm{d}^3 \mathbf{p}$$

这里因子 2 是由于电子自旋投影引起的动量状态的简并. 若我们将所有归并在一起, 式(14.56)就可从式(7.16)推出. 费米-狄拉克分布为

$$\langle n_p \rangle^{\text{FD}} = \frac{1}{\exp \left\{ \beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right) \right\} + 1}$$

式(14.56)中关于 p_x 和 p_y 的积分可以求出,若引进平面极坐标 $p_x = p\cos\psi$, $p_y = p\sin\psi$,以及 $\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y$ = $p\mathrm{d}p\mathrm{d}\psi$,(注意 $p\neq (p_x^2+p_y^2+p_z^2)^{1/2}$ 而是 $p=(p_x^2+p_y^2)^{1/2}$). 当然,角度的积分得到值 2π ,因而得

$$R = \frac{4\pi}{mh^{3}} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp_{z} \int_{0}^{\infty} p \, dp \, \frac{p_{z}}{\exp\left\{\frac{p^{2}}{2mkT} + \frac{p_{z}^{2}}{2mkT} - \frac{\mu}{kT}\right\} + 1}$$

$$= \frac{4\pi kT}{h^{3}} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp_{z} p_{z} \ln\left[1 + \exp\left\{-\frac{p_{z}^{2}}{2mkT} + \frac{\mu}{kT}\right\}\right]$$
(14.57)

这里的推导中用了公式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ln[1+\mathrm{e}^x] = \frac{\mathrm{e}^x}{1+\mathrm{e}^x} = \frac{1}{\mathrm{e}^{-x}+1}$$

其中 $x = -(p^2/2m + p_z^2/2m - \mu/kT)$. 若我们将 $\epsilon = p_z^2/2m$ 代入式(14.57), 就得到

$$R = \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_{\mathbf{w}}^{\infty} d\varepsilon \ln \left[1 + \exp\left\{ \frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right\} \right]$$
 (14.58)

现在我们可以证明,对金属中的电子气体,项 $\exp\{(\mu-\epsilon)/kT\}$ 在温度高达 2000K 时是很小的. 差别 μ $-\epsilon$ 最多为 ϵ_F $-W=-\phi$. 一般讲,由于当温度达到 12000K 时, $k\approx 1 \mathrm{eV}/12000$ K,所以 $(-\phi)$ 是负值,其数量级为 eV ,是始终如一的. 但是可以在任何情况下将式(14.58)中的对数展开 $(\ln(1+x)\approx x)$,

从而得

$$R = \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_{\mathbf{W}}^{\infty} d\varepsilon \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right\} = \frac{4\pi m (kT)^2}{h^3} \exp\left\{\frac{\mu - \mathbf{W}}{kT}\right\}$$
(14.59)

用此方法,人们很容易证明,若将麦克斯韦-玻尔兹曼分布代入式(14.56)而不是用费米-狄拉克分布,则 R 与经典的结果一致.理由是,从(14.58)到(14.59)的近似相当于玻尔兹曼极限.尽管如此,这里有流密度上的差别,在经典的玻尔兹曼极限,化学势对温度的依赖是

$$z = \exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} = \frac{n\lambda^3}{g} = \frac{N}{gV} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (kT \gg \epsilon_F)$$

这里,我们假定 $kT\gg\varepsilon_{\rm F}$,而在校正了的量子力学情况,由于电子费米气体的简并($kT\ll\varepsilon_{\rm F}$), $\mu\ll\varepsilon_{\rm F}$ 几乎与温度无关,

$$z = \exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} = \exp\left\{\frac{\varepsilon_{\rm F}}{kT}\right\} \quad (kT \ll \varepsilon_{\rm F})$$

因此, 经典的电子流密度(对电子有 g=2)为

$$J_{\text{class}} = eR = \frac{N}{V} e \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{W}{kT}\right\}$$
 (14.60)

在经典的情况, 逸出功 ϕ 与势阱的深度一致. 另一方面, 用化学势的校正值 $\mu = \varepsilon_F$, 可得

$$J_{\rm qm} = eR = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 \exp\left\{-\frac{\phi}{kT}\right\}$$
 (14.61)

即,逸出功的校正值, $\phi = W - \varepsilon_F$. 尤其是,两种情况下对温度的依赖关系不同. 若将 $\ln(J/T^2)$ 相对于 1/T 画一曲线,根据式 (14.61)得一直线,这被实验所证实,与式 (14.60) 矛盾 (见图 14.5). 这是很趣的,人们不能用玻尔兹曼近似来处理电子的发射(即使两种情况的速率 R 是相同的,但不是化学势),但在平衡时(没有外力场来驱空电子)电子围绕金属形成一电子云,由于内部的电子密度一般讲非常小,却能用经典方法来处.

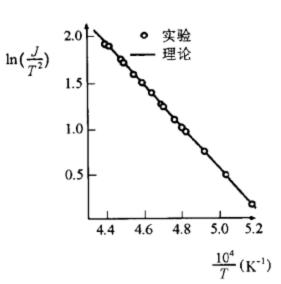


图 14.5 理查森效应理论与实验的比较

电子回到金属的速率将是(如练习7.6):

$$R' = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$
 (14.62)

这里电子云可以作为经典的理想气体来处理. 另一方面, 经典的电子理想气体的压强, 根据例 9.1 由下式给出

$$p = 2kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left\{\frac{\mu'}{kT}\right\}$$
 (14.63)

这里附加的因子 2 来源于电子的简并度(参考式(14.9), 对 $z\ll1$). 然而, 电子云的化学势 μ' 受 W 影响而与金属中的不同, 因为能量标度的零点被此值所移动. 将 $\mu'=\mu-W$ 代入, 从式(14.62)与(14.63)可得

$$R' = \frac{4\pi m}{h^3} (kT)^2 \exp\left\{\frac{\mu - W}{kT}\right\}$$
 (14.64)

在热平衡时,从金属发射的电子的速率(14.59)与回到金属的速率(14.64)相等.然而,在金属中的电

子因其强简并而遵从费米-狄拉克统计,而围绕金属的电子云却用玻尔兹曼极限来处理.(例14.1完)

练习 14.2 哈耳瓦克(Hallwach)效应, 光电发射

现在来计算被短波长照射下, 从温度为 T 的金属发射的电子流密度. 应用与上一个例子同样的模型, 假定金属中的电子被能量为 tω 的光子所散射, 并获得一部分能量作为附加的动能.

解:在金属中的电子被入射的光子所散射,可以吸收光子的全部能量,因为有其它的粒子存在,例如原子核,可以吸收其反冲(使其动量平衡).若下面条件

$$\frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega > W$$
 或 $\frac{p_z^2}{2m} > W - \hbar\omega$

得到满足,则电子可以离开金属. 因此我们可以像讨论理查森(Richardson)效应那样继续下去,用一个深度减少 ħω 的势能,式(14.58)现在成为

$$R = \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_{W-h_{co}}^{\infty} d\varepsilon \ln \left[1 + \exp\left\{ \frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right\} \right]$$
 (14.65)

然而, R 现在只是能离开金属的散射电子的速率. 每单位时间散射的电子数目正比于入射的辐射的强度.

现在在式(14.65)中,必须假定 $\exp\{\beta(\mu-\epsilon)\}\ll 1$,因为 $W=\hbar\omega$ 的数量级实际上为 $\mu=\epsilon_F$. 计算这积分时,我们代之以 $x=\beta(\epsilon-W+\hbar\omega)$,而且得

$$R = \frac{4\pi m}{h^3} (kT)^2 \int_0^\infty dx \ln[1 + \exp{\beta h (\omega - \omega_0)} - x]]$$

由表达式 $\hbar\omega_0=W-\mu\approx W-\epsilon_F=\phi$ 得到辐射的频率与功函数的关系. 用简写符号 $\delta=\beta\hbar(\omega-\omega_0)$,电子流密度成为

$$J = eR = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 \int_0^\infty dx \ln[1 + \exp{\delta - x}]$$

应用分部积分, 得结果

$$J = eR = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 \int_0^\infty dx \, \frac{x}{\exp\{x - \delta\} + 1}$$

这积分刚好是标准函数 $f_2(e^{\delta})$,

$$J = eR = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 f_2(e^8)$$
 (14.66)

正如已经提到过的,总的电子流密度还正比于辐射的强度,这里金属表面的反射率与散射截面包括在比例常数内.

我们首先研究式(14.66)在极限 $\mathfrak{h}(\omega-\omega_0)\gg kT$ 的情况(紫外线,X 射线). 在这种情况下, $\mathfrak{e}^\delta\gg 1$, 而且可以近似地令函数 $f_2(\mathfrak{e}^\delta)\approx (1/2)\mathfrak{e}^\delta$. 因此我们得

$$J \approx \frac{me}{2\pi h} (\omega - \omega_0)^2 \quad \stackrel{\text{def}}{=} \quad \hbar (\omega - \omega_0) \gg kT$$

这个结果与温度无关,因为热激发在温度比较低时对发射没有贡献.

在另一方面,我们可以将式(14.66)用于长波长的辐射 $\omega < \omega_0$,而 $\hbar \mid \omega \sim \omega_0 \mid \gg kT$.则 $e^{\delta} \ll 1$, $f_2(e^{\delta}) \approx e^{\delta}$.则有

$$J \approx \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 \exp\left\{\frac{\hbar\omega - \phi}{kT}\right\}$$

这相当于纯粹的逸出功被减低 $\hbar\omega_0$ 的热发射. 最后,我们可以考虑这特殊情况 $\hbar\omega = \hbar\omega_0$,即辐射刚好提供了逸出功. 用 $e^{\delta}=1$,有 $f_2(1)=(1/2)\zeta(1)=\pi^2/12$,因此有

$$J_0 = \frac{\pi^3 me}{3h^3} (kT)^2$$

即,即使在所谓的阈能 $\hbar\omega = \hbar\omega_0 = \phi$ 处,由于热激发流也明显地不为零.(练习 14.2 完)

练习 14.3 肖特基(Schottky)效应

估计一个不变的电场(垂直于金属表面)对热电子发射速率的影响并且计算逸出功的有效降低(经典).

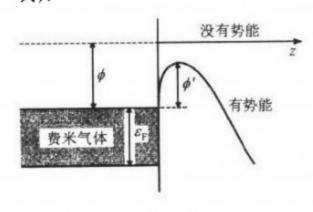


图 14.6 金属表面附近的势能 (示意), 金属表面在 z=0 处

提示:一个电子离金属表面 z 处与在金属中的势能差为 (图(14.6):

$$\Delta V(z) = W - e \mid E \mid z - \frac{e^2}{4z}$$
 (14.67)

(理由?)

解:由于外力场的存在,电子需克服的势垒有效地降低了.不变的电场强度 E,方向沿 z 轴,可以用一势能 -e|E|z 描述,它附加作用在电子上(但只在金属外面). 此外,离开金属的电子与留在金属中的剩余正电荷相互吸引也必须考虑进去.在一粗糙的近似中,若电子在离金属表面 +z 处,则剩

余电荷在离金属表面 -z 处(镜像效应). 这导致一库仑力 $-e^2/(2z)^2$, 相应于势能 $e^2/4z$. 一个电子在金属外就有势能 $-e|E|z-e^2/4z$. 然而, 一电子在金属内, 处在一个深为 W 的势阱中具有势能 -w. 这就证明了势能公式(14.67). 它比没有外场时的势能差 $\Delta V = W$ 要小.

要从金属中移去一个电子,我们现在只要克服如式(14.67)的势能.为此目的,我们确定其最高点及高度:

$$\left. \frac{\partial \Delta V}{\partial z} \right|_{z_{\text{max}}} = 0 \Rightarrow -e \mid E \mid + \frac{e^2}{4z_{\text{max}}^2} = 0$$

或

$$z_{\text{max}} = \sqrt{\frac{e}{4 \mid E \mid}}$$

结果

$$\Delta V_{\text{max}} = W - e^{3/2} \mid E \mid^{1/2}, \quad \phi' = \Delta V_{\text{max}} - \varepsilon_{\text{F}} = \phi - e^{3/2} \mid E \mid^{1/2}$$

为有效逸出功,与 6 比要小了. 若我们将其代入电子流密度(14.61)式,我们有

$$J_E = \frac{4\pi me}{h^2} (kT)^2 \exp\{-\beta (\phi - e^{3/2} | E|^{1/2})\}$$
 (14.68)

或

$$J_E = J_0 \exp{\{\beta e^{3/2} \mid E \mid^{1/2}\}}$$

该电子流密度与外力场的关系被实验很好地证实,虽然我们只完成了一个很粗糙的估计(没有隧道效应).式(14.68)不能用于很强的场强 $|E|>10^8 \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$,因为此后冷发射以及隧道效应越来越重要. (练习 14.3 完)

例 14.4 在 T=0 时的相对论费米气体

我们下面推导在 T=0 时的相对论费米气体的热力学性质. 与通常一样, 从巨配分函数的对数出发:

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_{k} \ln(1 + z \exp(-\beta \epsilon_{k}))$$

现在采用相对论的在动量状态 k 的单粒子能量 ϵ_k , 减去粒子的静止质量(参考第八章)为,

$$\varepsilon = mc^2 \left[\sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc} \right)^2} - 1 \right]$$
 (14.69)

容易验证在极限情况下,即是非相对论粒子能量.然后我们把所有粒子状态的求和写成关于所有动量的积分(参考式(13.5)),对大体积)

$$\ln \mathcal{Z} = g \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp \ln(1 + z \exp\{-\beta \epsilon\})$$

对数可以用分部积分化去

$$\ln \mathcal{Z} = g \frac{4\pi V}{h^3} \frac{\beta}{3} \int_0^\infty p^3 dp \frac{d\epsilon}{dp} \frac{1}{z^{-1} \exp{|\beta \epsilon|} + 1}$$

一定粒子数的逸度 $z = \exp\{\beta\mu\}$ 可以由下式确定

$$N(T, V, z) = \sum_{k} \langle n_k \rangle^{FD} = g \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 dp \frac{1}{z^{-1} \exp|\beta \epsilon| + 1}$$

我们现在考虑 T=0 的情况。平均占有数具有一个简单的形式, $\langle n_{\epsilon} \rangle^{\mathrm{FD}} = \Theta(\epsilon_{\mathrm{F}} - \epsilon)$,从而有

$$\ln \mathcal{Z} = g \frac{4\pi V}{h^3} \frac{\beta}{3} \int_0^{\rho_F} p^3 dp \frac{d\varepsilon}{dp}$$
 (14.70)

$$N(T, V, z) = g \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\rho_y} p^2 dp = g \frac{4\pi V}{3h^3} p_F^3$$
 (14.71)

这里 p_F 为根据(14.69)与费米能量 ϵ_F 相应的动量,它可在式(14.71)的帮助下从粒子密度确定:

$$p_{\rm F} = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{Nh^3}{V_g}\right)^{1/3} \tag{14.72}$$

因此 p_F 正比于 $n^{1/3}(n=N/V)$. 当然, 这相当于从粒子数与在 T=0 时的体积确定化学势 $\mu=\varepsilon_F=\varepsilon_F$ 0, 我们现在从式(14.70)得到

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}p} = c \frac{\left(\frac{p}{mc}\right)}{\left[1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2\right]^{1/2}}$$

若我们将其代入(14.70)并考虑到 $\ln \mathcal{Z} = PV/kT$, 得(为了避免与动量混淆, 我们这里用 P 来表示压强)

$$P = \frac{4\pi g}{3h^3} \int_0^{p_F} mc^2 \frac{\left(\frac{p}{mc}\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2\right]^{1/2}} p^2 dp$$
 (14.73)

在做此积分前,我们对能量给出一个明确的表达式,这比后面从配分函数求导来得简单:

$$U = \sum_{k} \epsilon_{k} \langle n_{k} \rangle$$

$$= \frac{4\pi g V}{h^{3}} \int_{0}^{p_{F}} p^{2} dpmc^{2} \left(\left[1 + \left(\frac{p}{mc} \right)^{2} \right]^{1/2} - 1 \right) \quad \forall f \quad T = 0$$
(14.74)

为计算积分(14.73)以及(14.74),我们用一个替换,这在相对论情况中是常用的, $p = mc\sin x$. 则我们有 $\epsilon = mc^2(\cosh x - 1)$ 以及 $d\epsilon/dp = c\tanh x$. 若我们最后令 $p_F = mc\sin x_F$,则下面的积分可以完成

$$P = \frac{4\pi g m^4 c^5}{3h^3} \int_0^{x_F} \sinh^4 x \, \mathrm{d}x$$
 (14.75)

$$U = \frac{4\pi g V m^4 c^5}{h^3} \int_0^{x_F} (\cosh x - 1) \sinh^2 x \cosh x \, dx$$
 (14.76)

这些积分是很简单的, 若我们应用双曲线函数的性质:

$$\cosh^{2} x - \sinh^{2} x = 1$$

$$\cosh 2x = \cosh^{2} x + \sinh^{2} x$$

$$\sinh 2x = 2 \sinh x \cosh x$$

$$\frac{d}{dx} \sinh x = \cosh x$$

$$\frac{d}{dx} \cosh x = \sinh x$$

例如,我们有

$$\sinh^{4} x = \sinh^{2} x (\cosh^{2} x - 1) = \frac{1}{4} \sinh^{2} 2x - \sinh^{2} x$$

$$= \frac{1}{8} \cosh 4x - \frac{1}{2} \cosh 2x + \frac{3}{8}$$

$$= \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{32} \sinh 4x - \frac{1}{4} \sinh 2x + \frac{3}{8} x \right)$$

应用这些公式, (14.75)式立即可以得出积分结果. 同样, 可以找到

$$\cosh^2 x \sinh^2 x - \sinh^2 x \cosh x = \frac{1}{4} \sinh^2 2x - \sinh^2 x \cosh x$$

$$= \frac{1}{8} \cosh 4x - \frac{1}{8} - \sinh^2 x \frac{d \sinh x}{dx}$$

$$= \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{32} \sinh 4x - \frac{x}{8} - \frac{1}{3} \sinh^3 x \right)$$

从而得出积分(14.76). 我们可以再一次变换这些积分的结果(倍数自变量的双曲线函数), 只要变换 双曲线函数的自变量:

$$\int_{0}^{x_{\rm F}} \sinh^4 x \, dx = \frac{1}{8} (3x_{\rm F} - 3\sinh x_{\rm F} \cosh x_{\rm F} + 2\sinh^3 x_{\rm F} \cosh x_{\rm F}) \tag{14.77}$$

$$\int_{0}^{x_{\rm F}} (\cosh x - 1) \sinh^{2} x \cosh x \, dx$$

$$= \frac{1}{8} \left(-x_{\rm F} + \sinh x_{\rm F} \cosh x_{\rm F} + 2 \sinh^{3} x_{\rm F} \cosh x_{\rm F} - \frac{8}{3} \sinh^{3} x_{\rm F} \right)$$
(14.78)

为了简单, 我们现在引进两个函数 A(y)和 B(y)(图 14.7):

$$y = \sinh x = \frac{p}{mc}$$
 以及 $y_F = \sinh x_F = \frac{p_F}{mc}$

$$A(y) = \sqrt{1 + y^2}(2y^3 - 3y) + 3 \text{ Arcsinh } y$$

$$B(y) = 8y^3(\sqrt{1 + y^2} - 1) - A(y)$$
(14.79)

0.5

式(14.77)和(14.78)可以很方便地表达为

$$\int_0^{x_F} \sinh^4 x \, dx = \frac{1}{8} A(y_F)$$

$$\int_0^{x_F} (\cosh x - 1) \sinh^2 x \cosh x \, dx = \frac{1}{24} B(y_F)$$

因此得到明确的结果:

$$P = \frac{g\pi m^4 c^5}{6h^3} A(y_F)$$
 (14.80) 0 0.5 y
$$U = \frac{g\pi V m^4 c^5}{6h^3} B(y_F)$$
 (14.81) \Bar{14.7} \Bar{14.7} \Bar{14.8} \Alpha A(y) \Pi B(y)

其中量纲一 yF 来自式(14.79).

研究非相对论的极限 $y_F \ll 1$ 以及超相对论极限 $y_F \gg 1$ 是很有用的. 为此目的, 我们需要简单地将函数 A(y)和 B(y)展开.

用 arcsinh $y = \ln(y + \{1 + y^2)^{1/2}\}$, 我们得

$$A(y) \approx \frac{8}{5}y^5 - \frac{4}{7}y^7 + \cdots \quad y \ll 1$$
 (14.82)

$$B(y) \approx \frac{12}{5}y^5 - \frac{3}{7}y^7 + \dots \quad y \ll 1$$
 (14.83)

对大的自变量我们也可以写成一个展开式, 若把 y^{-2} 作为一个小量, 而让 $A(y) = 2y^4 \sqrt{1 + y^{-2}} - 3y^2 \sqrt{1 + y^{-2}} + 3\ln\{y(1 + \sqrt{1 + y^{-2}})\}$, 则有

$$A(y) \approx 2y^4 - 2y^2 + 3\ln 2y - \frac{7}{4} + \frac{5}{4}y^{-2} + \dots \quad \stackrel{\triangle}{=} \quad y \gg 1$$
 (14.84)

$$B(y) \approx 6y^4 - 8y^3 + 6y^2 - 3\ln 2y + \frac{3}{4} - \frac{3}{4}y^{-2} + \dots \quad \stackrel{\text{def}}{=} \quad y \gg 1$$
 (14.85)

在非相对论情况 $y_F \ll 1$, 若我们限于式(14.82)与(14.83)的最低级的近似,从式(14.80)以及(14.81) 刚好获得理想费米气体的结果(14.30)与(14.44):

$$P = \frac{g\pi m^4 c^5}{6h^3} \frac{8}{5} \left(\frac{p_F}{mc} \right)^5 = \frac{2}{3} \left(\frac{2\pi g}{5h^3 m} p_F^5 \right) = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

其中

$$U = \frac{g\pi V m^4 c^5}{6h^3} \frac{12}{5} \left(\frac{p_F}{mc} \right)^5 = \frac{2\pi gV}{5h^3 m} p_F^5$$

在超相对论情况 y_F≫1, 我们得

$$P = \frac{g\pi m^4 c^5}{6h^3} 2 \left(\frac{p_F}{mc} \right)^4 = \frac{1}{3} \left(\frac{8\pi c}{h^3} p_F^4 \right) = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

其中

$$U = \frac{g\pi V m^4 c^5}{6h^3} 6\left(\frac{p_F}{mc}\right)^4 = \frac{g\pi V c}{h^3} p_F^4$$

此式将在例 14.11 中检验.

冷相对论费米气体的主要应用在天体物理中. 在 1939 年张德拉塞卡(Chandrasekhar)找到的白矮星, 用此电子模型系统来描述得到很好效果. 在下面的练习中, 我们将更详细地讨论它. (例 14.4 完)

练习 14.5 白矮星、超新星、中子星、夸克星和黑洞

考虑白矮星的如下模型:一个气体球, 由氦所组成, 质量 $M \approx 10^{30} \, \mathrm{g}$, 密度 $\rho = 10^{10} \, \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$, 其中心温度为 $T = 10^7 \, \mathrm{K}$ (在此温度氦原子已经完全电离).

- (1) 证明尽管很高的温度, 电子气体可以被考虑为很冷($kT\ll \epsilon_{\rm F}$), 但另一方面相对论效应却很重要.
- (2) 证明对总压强的主要贡献来自自由电子,而氦原子核的贡献很小. 尤其是证明氦核可以考虑为理想气体.
- (3) 计算白矮星的平衡半径, 假定电子的平衡压强刚好与重力平衡. 忽略密度与压强随半径的变化. 证明在星体的质量与半径之间存在着一个关系, 并研究该关系式的极限.
 - (4) 若星体的质量增大 10~20 倍, 将会发生什么?

解:我们首先借助于密度 ρ 估计在气体中的电子的费米能量与费米动量。每一个电离的氦给总的系统提供两个电子与四个核子。氦原子核被考虑为非相对论的,因为它的动能在温度 kT=1keV 时,比起它的静止质量 $m_{He}c^2 \approx 4$ GeV 来是很小的. 对电子,动能对总质量的贡献也还是很小的($m_ec^2 \approx 511$ keV),故我们可以写为(若以 N 代表星体中的电子数)

$$M \approx N(m_e + 2m_n) \approx 2m_n N$$

因 $m_e \ll m_n$, 而且两个核子配一个电子. 于是, 在星体中电子的粒子密度可以估计如下

$$n = \frac{N}{V} \approx \frac{M/2m_n}{M/\rho} \approx \frac{\rho}{2m_n} \approx 3 \times 10^{36} \frac{\text{e} \cdot \text{f}}{\text{m}^3} \approx 3 \times 10^{-9} \frac{\text{e} \cdot \text{f}}{\text{fm}^3}$$

(1fm=10⁻¹⁵m). 从这个密度我们可以根据式(14.72)计算电子的费米动量:

$$p_{\rm F} = \left(\frac{3n}{4\pi g}\right)^{1/3} h \approx 5 \times 10^{-22} \, \frac{\rm kg \cdot m}{\rm s} \approx 0.9 \, \frac{\rm MeV}{c}$$

若我们将此代入能量-动量关系式,我们得到没有静止质量的电子的费米能(动能), $\epsilon_F \approx 0.5$ MeV.因此,相对论效应很重要,但由于 $kT \approx 1$ keV $\ll \epsilon_F$,电子气体又可被考虑为冷的.

其次, 对氦核我们计算参量 ηλ3, 它能告诉我们究竟量子效应是否重要(参考第 13 章):

$$\lambda_{\mathrm{He}} = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2} \approx 247 \mathrm{fm}$$

由于氦核的粒子数密度只有电子的一半,则得 $n\lambda_{\rm He}^3 \approx 2.27 \times 10^{-2}$,它比 1 要小. 因此,我们可以应用 玻尔兹曼极限. 氦核因此提供了压强

$$p_{\rm He} = n_{\rm He}kT \approx 1.5 \times 10^{-12} \, \frac{\rm MeV}{\rm fm^3}$$

另一方面,根据式(14.80),我们可得出电子的费米压强,利用 $y_F = p_F/mc \approx 2$ 以及上一个例子中引进的函数 A(y)(我们在这里用它对 $y\gg 1$ 的展开粗略近似,即 $A(y_F)\approx A(2)\approx 26.7$):

$$p_e = \frac{1}{24\pi^2} \frac{(mc^2)^4}{(\hbar c)^3} \times 26.7 \approx 10^{-9} \frac{\text{MeV}}{\text{fm}^3}$$

它比氦核的压强要大 100 倍.

到现在为止,我们假定气体是被关在一个盒子中的. 当然实际不是这情况,是重力作用使其不流失. 若气体膨胀体积 dV,同时球半径伸长 dR,则能量增加

$$dE_{p} = - p dV = - p(R) 4\pi R^{2} dR$$

然而,压强是费米动量的函数(见式(14.80)),而后者依赖于体积或半径(给定的粒子数).另一方面, 当球体变大时,势能增加了

$$dE_g = \frac{dE_g(R)}{dR}dR = \alpha \frac{GM^2}{R^2}dR, \quad \text{$\stackrel{\circ}{\boxtimes}$} \quad E_g(R) = -\alpha \frac{GM^2}{R}$$
 (14.86)

附加因子 a 维持着最后的关系,它来源于不均匀的密度分布.然而,在这里考虑的情况下,它的数量为 1.在热力学平衡时,自由能为极小值;即 dF=0.由于我们考虑系统在 T=0 时,则有 F=E-TS=E,则

$$dF = dE_g + dE_p = 0 = \alpha \frac{GM^2}{R^2} - p(R)4\pi R^2$$

或

$$p(R) = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{GM^2}{R^4} \tag{14.87}$$

从此式得出了一个星体的质量与半径之间的联系. 若我们把压强式(14.80)以及费米动量 p_5 代入,则式(14.87)成为:

$$A\left(\left(\frac{9\pi M}{8m_{\rm n}}\right)^{1/3} \frac{\hbar c}{m_{\rm e}c^2} \frac{1}{R}\right) = 6\pi\alpha \left(\frac{\hbar c}{m_{\rm e}c^2} \frac{1}{R}\right)^3 \frac{1}{m_{\rm e}c^2} \frac{GM^2}{R}$$
(14.88)

式中 R(M)的单位值得注意:星体的质量用核子的质量 m_n 衡量,星体的半径 R 用电子的康普顿波长 hc/m_ec^2 为单位。最后,出现在右边的重力势能 GM^2/R 以电子的质量 m_ec^2 为单位衡量。因此,式 (14.88)联系了量子力学、特殊相对论以及经典重力理论。不幸的是,它既不能解出 R(M)也不能解出 M(R). 然而,在极限情况,函数 A 的自变量变成很大或者很小时,就可以解析地解出。首先我们 注意到在 $M\approx 10^{30}$ kg, $m_n\approx 1.6\times 10^{-27}$ kg, hc=197 MeV·fm, $m_ec^2\approx 0.5$ MeV 时,若 $R\approx 5\times 10^6$ m,则函数 A 的宗量为 1. 因此,对小的宗量 $y_F=p_F/mc\ll 1$,我们有 $R\gg 10^6$ m,则 $A(y)\approx (8/5)y^5$,式 (14.88) 成为

$$R \approx \frac{3(9\pi)^{2/3}}{40\alpha} \frac{\hbar^2}{Gm_n^{5/3}m_e} M^{-1/3}$$

在很大的宗量 $y\gg1$ 时($R\ll10^6$ m), $A(y)\approx2y^4-2y^2$, 则我们得

$$R \approx \frac{(9\pi)^{4/3}}{2} \frac{\hbar c}{m_e c^2} \left(\frac{M}{m_n}\right)^{1/3} \left(1 - \left(\frac{M}{M_0}\right)^{2/3}\right)^{1/2}$$

这里我们用了简写

$$M_0 = \frac{9}{64} \left(\frac{3\pi}{\alpha^3} \right)^{1/2} \left(\frac{\hbar c}{Gm_n^2} \right)^{3/2} m_n$$

而且考虑了 A(y)的二次项. 对 $M_0 < M$,没有 R 的实数解. 可以看到, 若 M 收敛到质量 M_0 (有限),星体的半径趋向零. 结论是, 没有质量大于 M_0 的白矮星存在. 人们把 M_0 称为张德拉塞卡极限. 显然, 在 $M > M_0$ 时,费米压强不再能补赏星体的重力压强, 而且星体的塌陷是其结果. 然而, 当 M 在 M_0 的附近时,得到很小的白矮星,很强的普遍相对论效果发生了. 若星体的半径是史瓦西 (Schwarzchild)半径 $R_s = 2GM/c$ 的数量级时,普遍相对论的效应就不能忽略.

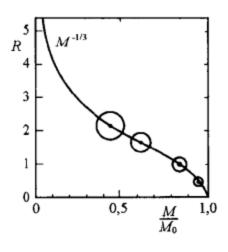


图 14.8 式(14.88)的数字解

在这里介绍的一些思想,在 1931—1935 年之间由张德拉塞卡详细给出.有关这个课题的最初研究由福勒(Fowler)(1926)提出,他相信在白矮星中的费米气体是完全简并的(与电子在金属中一样);考虑相对论处理开始于安德森(Anderson)(1929)和斯托纳(Stoner)(1929—1930). 张德拉塞卡质量的数值为 $M_0 \approx 10^{30} \, \mathrm{kg}$.

张德拉塞卡详细的研究得到

$$M_0 = \frac{5.75}{\mu_e^2} M_{\text{sun}}$$

这里 μ_e^2 为氦原子的电离度(每个 He 核的自由电子数). 对比较好的近似, $\mu_e \approx 2$, 从而得到 $M_0 \approx 1.44 M_{sun}$.

因此,我们的太阳在白矮星的可能范围内. 若它的氢燃烧转变

成氦,则它可以成为半径为 2700km 的白矮星. 然而,在此期间,必须经过星体发展的另外阶段(例如,红巨星). 白矮星的半径应该和 3km 的史瓦西半径比较. 在图 14.8 中,画出了 R 与 M/M_0 的关系. 半径是以特征长度, 3860km 为单位的,而圆圈则作为相应的星体大小的比较.

若我们的太阳更重,例如, $M \ge 10 M_0 \sim 20 M_0$. 则下面的情况将接着发生:在氢燃烧后变成 4 He,另外一种燃烧开始,伴随着不断增加的每粒子结合能,连续的重核(8 Be, 12 C, 16 O, 20 Ne,…Si,…Fe)将被形成. 然而,若太阳的核由铁所组成,则核能(结合能)将耗尽:因为对所有的核,铁的结合能是最高的.

一个超新星爆发发生了,这时星体的内部第一次塌陷,获得很大的密度 $\rho \approx 10^{17} \, \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,这密度与原子核的密度差不多. 这塌陷的发生在一个非常短的时间内(约1毫秒). 它产生一个冲击波向外发出,它摧毁了部分星体的壳层冲到空间——这样的超新星可以用肉眼看到,在1987年2月,人们在大麦哲伦星云中就看到一个新的很亮的闪耀的星.

在这样的星的内部,具有很高的密度,铁原子核的绝大部分质子在弱相互作用下转变成中子与电子.一个(几乎是)强简并的中子气体产生了,其费米压强(≈GeV/c)补赏了重力压强:一个中子星形成了.

中子星已经可以在实验上找到,他们被称为脉冲星.然而,仍有一个极大的质量值类似张德拉塞卡质量,在这质量以上,重力压强占优势.该质量约为1.8M₀.

若该星存在于超新星爆发以前,所谓的前辈太阳,质量太重,其费米压强(其密度>10¹⁷ kg·m⁻³,中子之间的强作用引起的压强)不够去稳定中子星的核心——重力塌陷继续进行:星体继续被重力压

缩到一个范围,这范围比史瓦西半径的球体还小,而且消失在所谓的"事界"以外.即使光子也不能从这塌陷的太阳中逃出;一个黑洞形成了,它只能被远处的观察者通过其重力相互作用探测到(例如,别的星球发出的光线的偏离).

这里有一个推测,即中子星的质量极限要更加大,若夸克物质在足够高的密度下形成.对夸克星体的存在的有关问题现在还了解得很少. (练习 14.5 完)

例 14.6 泡利顺磁质

在这个例子中我们将计算由 N 个电子费米气体(即在金属中的电子气体)的磁化率,电子的磁矩为 $d_z = \gamma \mu_B m$, $m = \pm 1/2$, $\gamma = 2$, 在一外磁场中,并处于低温下($kT \ll \varepsilon_F$). 这里为了不与化学势 μ 混淆,以 d_z 表示磁矩; $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ 为玻尔磁子. 我们主要兴趣在于推导在经典麦克斯韦-玻尔兹曼极限时的顺磁质行为(参看第八章).

为了使计算尽可能容易些,我们忽略外磁场对电子波长的影响(见下一个例子).则自由电子的能量成为

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} - d_z B$$

(设外磁场指向 z 方向). 若电子的自旋与磁场平行(m=+1/2), 能量减少 $\mu_B B$; 若与磁场反平行(m=-1/2), 能量增加 $\mu_B B$. 因此,没有外场时的不同自旋的能量的简并度就消失了. 我们可以把这个系统考虑为两种费米气体的混合物,分别为 $d_z=+\mu_B$, 与 $d_z=-\mu_B$, m=+1/2 的数目为 N_+ , m=-1/2的数目为 N_- , 总数为 $N_++N_-=N$. 在一定的意义上,这两种气体可以彼此有化学作用. 意思是,自旋能够翻转,它相当于如下的化学反应式

$$e \downarrow \rightleftharpoons e \downarrow + \Delta E$$

其中 $\Delta E = 2\mu_B B$ 为反应需要或放出的能量. 于是我们可以得到, 根据式(3.10), 两种气体(粒子数分别为 N_+ 与 N_-)的化学势 μ_+ 与 μ_- 之间的关系(温度为 T,体积为 V).

$$\mu_{+}(N_{+}) = \mu_{-}(N_{-})$$
 (14.89)

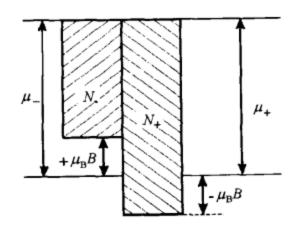


图 14.9 B≠0 时的费米气体

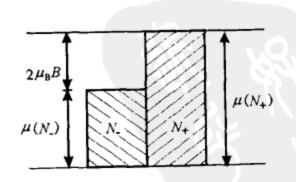


图 14.10 B=0 时的费米气体

在另一方面,这两种气体,除了能量的偏移外,都是与本章开始引进的理想的费米气体相同的 (现在由于磁场消除了电子的自旋简并度,简并度 g=1). 化学势 μ_{\pm} 可以通过自由电子的化学势 μ 来

表达:

$$\mu_{+}(N_{+}) = \mu(N_{+}) - \mu_{B}B$$

$$\mu_{-}(N_{-}) = \mu(N_{-}) + \mu_{B}B$$

这里由于两种气体的能量标度移动了 $\pm \mu_B B$. 关系(14.89)因而可以用两种自由费米气体的化学势之间的条件来代替(这两种气体的 g=1, 粒子数为 N_+ 与 N_-).

$$\mu(N_{+}) - \mu(N_{-}) = 2\mu_{\rm B}B \tag{14.90}$$

这种处理的方便在于我们已经知道没有外场时的化学势(图 14.9 以及 4.10). 它们已经由一般的公式 (g=1)

$$f_{3/2}(z) = \frac{N}{V}\lambda^3$$

确定,其中逸度 $z=\exp\{\beta\mu\}$,从而得到 $\mu(N_+)$ 与 $\mu(N_-)$. 现在 $\mu_B=0.578\times 10^{-4}~{\rm eVT}^{-1}$,而且即使对强磁场(几万高斯或几个特斯拉),磁能 μ_BB 比起一实际的金属中的电子费米能量(几个 eV)要小得多. 根据图,在没有外场时 N_+ 与 N_- 与 N/2 相差无几. 因此我们可令

$$N_{+} = \frac{N}{2}(1+r)$$

$$N_{-} = \frac{N}{2}(1-r)$$

其中 $_r$ 为一个小的参量, 化学势 $_\mu(N_+)$ 与 $_\mu(N_-)$ 可以按此参量展开, 条件(14.90)通过展开变成与 $_r$ 有关,

$$\mu\left(\frac{N}{2}(1+r)\right) - \mu\left(\frac{N}{2}(1-r)\right) \approx \frac{\partial\mu(Nx)}{\partial x} \bigg|_{x=\frac{1}{2}} r = 2\mu_{\rm B}B$$

从这个关系式我们立即可以确定 r, 以及粒子数 N_+ 与 N_- . 显然这里只是平均粒子数, 因为实际的粒子数由于热源中不断进行的自旋翻转而有涨落.

因为有

$$\frac{\partial \mu(Nx)}{\partial x}\Big|_{x=\frac{1}{2}} = \mu'\left(\frac{N}{2}\right)\frac{\partial(Nx)}{\partial x} = \mu'\left(\frac{N}{2}\right)N$$

总的平均磁矩可以通过下式求得

$$\langle D_z \rangle = \mu_{\rm B} (N_+ - N_-) = \mu_{\rm B} N r = \frac{2\mu_{\rm B}^2 B}{\mu' \left(\frac{N}{2}\right)}$$
 (14.91)

在 x 及 y 方向的平均磁矩为零. 从式(14.91)其磁化率为

$$\chi = \lim_{B \to 0} \frac{\partial \langle D_z \rangle}{\partial B} = \frac{2\mu_B^2 N}{\mu' \left(\frac{N}{2}\right) N} = \frac{2\mu_B^2}{\mu' \left(\frac{N}{2}\right)}$$
(14.92)

因此,我们只是确定了 $\mu'(N/2)$. 不幸的是,只有极限 $kT\gg\varepsilon_F$ (经典极限)和 $kT\ll\varepsilon_F$ 这种情况可以有解析解. 对 $T\to\infty$,我们可以用近似 $f_{3/2}(z)\approx z-z^2/2^{3/2}+\cdots$. 在第一和第二级近似下,我们分别得到

$$z \approx \frac{N}{V} \lambda^3$$
 $\vec{x} \approx \frac{N}{V} \lambda^3 \left(1 + \frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{2^{3/2}} \right)$ $\vec{x}T \gg \epsilon_F$ (14.93)

若我们解出 $\mu(N)$, 并用 Nx 代替 N, (14.92)的导数可以得出,

$$\mu'\left(\frac{N}{2}\right)N = 2kT\left(1 + \frac{N}{V}\frac{\lambda^3}{2^{3/2}}\right) \quad \forall T \gg \epsilon_F$$

磁化率因此成为

$$\chi \approx \chi_{\infty} \left(1 - \frac{n\lambda^3}{2^{5/2}} \right)$$
 其中 $\chi_{\infty} = \frac{\mu_{\rm B}^2 N}{kT}$ 对 $kT \gg \epsilon_{\rm F}$

这里, n = N/V. χ_{∞} 的值正好相当于式(8.41), 对 j = 1/2(居里定理), 我们已经通过经典的麦克斯韦-玻尔兹曼统计推导过. 对 $kT \ll \varepsilon_F$ 时, 我们得, 应用式(14.48)

$$\mu(N) \approx \varepsilon_{\rm F}(N) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{\rm F}(N)} \right)^2 \right)$$

$$\varepsilon_{\rm F}(N) = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}$$

因为我们要求 $\epsilon_F(N)$ 是对无简并的分系统 $(N_+$ 与 N_-)的,在计算费米能时必须令 g=1.为计算 (14.92)的导数,我们考虑

 $\frac{\partial \varepsilon_{F}(Nx)}{\partial x} \Big|_{x=\frac{1}{2}} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{3}{4\pi} \frac{Nx}{V} \right)^{2/3} \frac{h^{2}}{2m} \Big|_{x=\frac{1}{2}} = \frac{4}{3} \varepsilon_{F} \left(\frac{N}{2} \right)$ $\mu' \left(\frac{N}{2} \right) N = \frac{\partial}{\partial x} \mu(Nx) \Big|_{x=\frac{1}{2}}$ $\approx \frac{4}{3} \varepsilon_{F} \left(\frac{N}{2} \right) \left[1 - \frac{\pi^{2}}{12} \left[\frac{kT}{\varepsilon_{F} \left(\frac{N}{2} \right)} \right]^{2} \right]$ $+ \frac{8}{3} \varepsilon_{F} \left(\frac{N}{2} \right) \frac{\pi^{2}}{12} \left[\frac{kT}{\varepsilon_{F} \left(\frac{N}{2} \right)} \right]^{2}$ $\approx \frac{4}{3} \varepsilon_{F} \left(\frac{N}{2} \right) \left[1 + \frac{\pi^{2}}{12} \left[\frac{kT}{\varepsilon_{F} \left(\frac{N}{2} \right)} \right]^{2} \right]$ (14.94)

故有

然而, 具有 g=1 的费米气体的费米能 $\epsilon_F(N/2)$, 正是具有 N 个粒子的实际系统在没有外场时(g=2)的费米能, 由于

$$\varepsilon_{\rm F}\left(\frac{N}{2}\right) = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N}{2V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N}{gV}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \quad \sharp \psi \quad g = 2$$

因此,在没有外场时我们可以将整个系统的费米能认为与 $\epsilon_{\rm F}(N/2)$ 等同.若我们将式(14.94)代入磁化率表达式(14.92),则得到

$$\chi \approx \frac{3}{2} \frac{\mu_{\rm B}^2 N}{\varepsilon_{\rm F}} \left(1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{\rm F}} \right)^2 \right)^{-1} \approx \chi_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{\rm F}} \right)^2 \right) \quad \stackrel{\text{def}}{=} \quad kT \ll \varepsilon_{\rm F} \tag{14.95}$$

量 χ_0 为极限情况 T=0 时的磁化率,

$$\chi_0 = \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2 N}{\varepsilon_F} \quad \stackrel{\underline{\Psi}}{=} \quad T = 0 \tag{14.96}$$

电子费米气体的顺磁质性质,在高温或费米能很小时,由居里(Curie)定理给出(经典极限).然而,对金属导带中的电子,由于 $kT\ll \varepsilon_F$,居里定理不再成立.对这些电子,式(14.95)或(14.96)正确,因此

金属的顺磁质磁化率对温度的依赖很弱。在 1927 年左右, 泡利已认识到碱金属的磁化率与温度无关, 是由于在这些金属中的电子气体的强简并的缘故。

在另一方面,对许多非金属顺磁质,若它们的原子具有半整数的自旋,则经典的居里定理是很好的近似.具有半整数的自旋的原子的费米能,由于其大得多的质量(同样的粒子数密度),就远远小于电子的费米能,因而其经典近似条件 $kT\gg_{\rm EF}$ 成立. (例 14.6 完)

例 14.7 朗道逆磁性

顺磁质的行为来源于永久磁偶极矩沿磁场方向的排列,而逆磁质的行为则来源于物质中的感应电流环,根据楞次定律,其偶极矩的方向与外场的方向相反.因此顺磁质加强外磁场,而逆磁质减弱外磁场.在理想的逆磁质的极端情况下,感应的电流环完全抵偿了外磁场,物质的内部完全没有磁场.这种理想逆磁质的磁场完全消失的情况在超导体中被观察到,即著名的迈斯纳-奥克森费尔德(Meissner-Ochsenfeld)效应.

然而,在此我们不想去考虑这种特殊的情况.而是去推导一个简单的模型来描写金属的逆磁质性质.为此目的,我们再一次从导带中的金属电子的理想费米气体出发.我们忽略了电子的永久磁矩而只考虑外磁场对电子的影响.人们可以严格地解一个电子在均匀磁场中运动的薛定谔方程,但我们在这里不这样做.而是通过一个简单的似乎合理的论证来得到单粒子的能量.

若外磁场的方向沿 z 方向, 电子沿 z 方向继续自由运动(相应的能量为 $p_z^2/2m$), 因为洛伦兹力总是与磁场方向垂直的. 另一方面, 在 xy 平面上, 电子作圆周运动(经典). 对圆周轨道, 离心力与劳伦兹力彼此抵消(电子的电荷为 -e):

$$\frac{mv^2}{r}e_r-\frac{e}{c}(\mathbf{v}\times\mathbf{B})=0$$

以r点乘,并由 $r \cdot (v \times B) = (r \times v) \cdot B$ 可得

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{e}{2mc}(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B} = \frac{eB}{2mc}L_z$$
 (14.97)

若我们现在把经典动能 $mv^2/2$ 作为量子力学动能的期望值,而且把 L_z 假定为只有分立的值 j_z h,用量子力学处理该问题的平均动能为

$$\langle T \rangle = \frac{e\hbar B}{2mc} j_z$$

十分相似,从一个电子在均匀磁场中的势能得来的平均势能(电子的电荷为-e)为

$$V = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \quad \sharp \Phi \quad \mathbf{A} = -\frac{1}{2} (\mathbf{r} \times \mathbf{B})$$

若我们忽略平方项, 该项只是一个小的相对论校正, 于是有

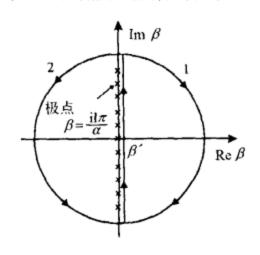
$$\langle V \rangle = -\frac{e}{2mc}(\mathbf{r} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{p} = \frac{e}{2mc}(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B} = \frac{eB}{2mc}L_z$$

平均势能与平均动能的大小相同,而且单粒子的能量简单地就是两者之和.然而,严格的计算中,零点能也要出现.我们最后有

$$\varepsilon = \varepsilon_j + \varepsilon_z$$
 \downarrow
 $\dot{\xi} = \frac{e\hbar B}{mc} \left(j + \frac{1}{2} \right), j = 0, 1, 2, \dots \, \hbar \varepsilon_z = \frac{p_z^2}{2m}$
(14.98)

这里, L, > 0 的限制, 缘起于负电荷的电子转动方向是固定的; 从 z 方向看它是顺时针方向转. 式

(14.98)的能级是简并的,即有几个状态具有相同的单粒子能级 ϵ_{i} .



这一点在图 14.11 的帮助下很容易了解. 根据这一点,在有磁场时,每个分裂的能级($j=0,1,2,\cdots$)是没有磁场时许多几乎连续的能级叠加而成. 意思是,没有磁场时具有能量 $\varepsilon=(p_x^2+p_y^2)/2m$ 的能级是在(现在已经分裂了) $2\mu_B B j$ 与 $2\mu_B B (j+1)$ 之间的.

属于分立能级;的状态数g;可以如下计算

$$g_{j} = \frac{1}{h^{2}} \int_{2\mu_{B}B_{j} \leq \epsilon \leq 2\mu_{B}B(j+1)} dp_{x} dp_{y} dx dy$$

$$\epsilon = \frac{1}{2m} (p_{x}^{2} + p_{y}^{2}), \quad \mu_{B} = \frac{e\hbar}{2mc} \qquad (14.99)$$

图 14.11 存在与不存在磁场时的能级

对x与y的积分得到容器的底面积 $V^{2/3}$. 动量的积分可以代之

以平面极坐标而计算出来, 其中我们令 $p_j = (4m\mu_B B_j)^{1/2}$,

$$g_{j} = \frac{V^{2/3}}{h^{2}} 2\pi \int_{p_{j}}^{p_{j+1}} p \, \mathrm{d}p = \frac{V^{2/3}}{h^{2}} \pi (p_{j+1}^{2} - p_{j}^{2}) = \frac{V^{2/3}}{h^{2}} \pi 4 m \mu_{\mathrm{B}} B$$

$$g_{j} = V^{2/3} \frac{eB}{hc}$$
(14.100)

简并度 g_j 与 j 无关. 在 $B \rightarrow 0$ 时 g_j 趋于零,这并不奇怪,因为在式(14.99)中我们已经假定了其上下限情况.

要提醒注意:人们可以提出异议,认为(14.100)式的第j状态的简并度与泡利原理矛盾,因为几个费米子能占据角动量j状态,只有在它们的其它量子数不同才行,而且这只是一个小数,没有办法与 $V^{2/3}$ 成正比.然而,我们必须注意 B 引起了很多微观的空间严格分开的电流环.对每一个电流环泡利原理是满足的,但是最重要的,每个电子的电流环具有沿z 方向的投影j,其简并度为 g_j .泡利原理没有被破坏,因为每一个电流环被有力地限制在空间,而且能够定位(以前,一个电子不可能被精确地定义位置,除了空间范围 V,即金属的总体积以外).因此,很多电子可以有相同的角动量投影,只要它们是形成空间分开的电流环.

看起来去计算电流环的数目是没有希望的.然而,我们可以利用金属中的电子是常数这事实,而且原来在整个空间,状态为 $\{p_x,p_y,p_z\}$ 的电子现在都形成了在z方向动量矩投影为j的电流环.在式(14.97)中,我们已经对比了动能与角动量能量,而相应的电流环数目已经间接地由式(14.100)计算出来.

经过这些初步的评述以后,我们现在可以清楚地指出,在巨配分函数的对数中的求和遍布所有状态. 我们可以关于所有的动量 p_z 积分,而且对所有的 j 值求和,这里 $V^{1/3} dp_z/hp_z$ —为在动量区间 dp_z 的本征态.

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{V^{1/3}}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \sum_{j=0}^{\infty} g_j \ln \left[1 + z \exp \left\{ -\beta \left(\frac{p_z^2}{2m} + 2\mu_B B \left(j + \frac{1}{2} \right) \right) \right\} \right]$$
 (14.101)

化学势可从固定的(平均)粒子数由下式确定

$$N = \frac{V^{1/3}}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \sum_{j=0}^{\infty} g_j \frac{1}{z^{-1} \exp\left\{\beta \left(\frac{p_z^2}{2m} + 2\mu_B B \left(j + \frac{1}{2}\right)\right)\right\} + 1}$$
(14.102)

不幸的是, 计算式(14.101)与(14.102)不是容易的事. 因此我们只能限制于最简单的极限情况.

为此目的,我们考虑系统的特征能量 ϵ_F , kT, $\mu_B B$ 的数量级大小. 金属中电子气体的费米能 ϵ_F 的数量级为几个电子伏[特]. 室温下的平均热能 kT 近似为 $\epsilon V/40$, 感应磁矩的能量在磁场强度为 1T 时仍非常小, $\mu_B B \approx 10^{-4}$ eV. 因此我们可以假定 $\epsilon_F \gg kT \gg \mu_B B$. 能级在小的场强下是很密的,因此式 (14.101) 对 j 的求和可以用欧拉-马克劳林公式近似计算:

$$\sum_{j=0}^{\infty} f\left(j + \frac{1}{2}\right) \approx \int_{0}^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{24} f'(0) + \cdots$$
 (14.103)

其中

$$f(x) = \ln \left[1 + x \exp \left\{ -\beta \left(\frac{p_x^2}{2m} + 2\mu_B Bx \right) \right\} \right]$$

可以从式(14.101)获得,

$$\ln \mathcal{Z} \approx \frac{VeB}{h^2 c} \left(\int_0^\infty dx \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \ln \left[1 + z \exp \left\{ -2\beta \mu_B Bx - \frac{\beta p_z^2}{2m} \right\} \right] - \frac{1}{12} \beta \mu_B B \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \frac{1}{z^{-1} \exp \left\{ \frac{\beta p_z^2}{2m} \right\} + 1} \right)$$

$$(14.104)$$

可以用 $2\int_0^\infty \mathrm{d}p_z$ 来代替 $\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}p_z$, 因为在被积函数中只有 p_z^2 . 第二步将新变量 $\varepsilon = 2\mu_B B + p_z^2/2m$ 代入第一个积分. 对 x 的积分代之以对 ε 从 0 到 ∞ 的积分. 我们首先固定 ε 完成对 p_z 的积分. 对固定的 ε , p_z 的极小值为零(若 $x = \varepsilon/2\mu_B B$), 而其极大值为 $(2m\varepsilon)^{1/2}$ (若 x = 0). 另外,我们可以用一个小小的 p_z -x 平面直观图,使自己方便地给积分 ε 及 p_z (代替对 x 及 p_z 积分)以相同的积分范围,使得替代合理. 若我们将式(14.104)中的第一项表示为 $\ln \mathcal{Z}_0$,则

$$\ln \mathcal{Z}_0 = \frac{VeB}{h^2 c} \frac{1}{\mu_B B} \int_0^\infty d\epsilon \int_0^{\sqrt{2m\epsilon}} dp_z \ln[1 + z \exp\{-\beta \epsilon\}]$$
$$= \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln[1 + z \exp\{-\beta \epsilon\}]$$

这刚好是自由费米气体没有磁场时的配分函数. 我们看到, 式(14.103)的第一项相当于 $B\to 0$ 的极限情况. 则高次项代表了这个自由情况的校正. 若我们将式(14.104)的第二项表为 $\ln 2$ 而且作一代换 $y=\beta p_z^2/2m$,则积分成为

$$\ln \mathcal{Z}_1 = -\frac{\pi V (2m)^{3/2}}{6h^3} (\mu_B B)^2 \beta^{1/2} \int_0^\infty \frac{y^{-1/2} dy}{z^{-1} e^y + 1}$$
$$= -\frac{\pi V (2m)^{3/2}}{6h^3} (\mu_B B)^2 \beta^{1/2} \sqrt{\pi} f_{1/2}(z)$$

由于 $z\gg 1$ ($\varepsilon_F\gg kT$), 函数 $f_{1/2}(z)\approx (\ln z)^{1/2}/\Gamma(3/2)\approx 2\pi^{-1/2}(\varepsilon_F/kT)^{1/2}$ 被近似(参考式 (14.26)). 而且, 前因子可以用(14.44)式的费米能写的更清楚:

$$\ln \mathcal{Z}_1 \approx -\frac{N}{4} \frac{(\mu_B B)^2}{\varepsilon_F kT}$$

这里 g=1, 因为自旋的简并由于磁场的存在已经消除. 因为 $\ln 20$, 与磁场无关, 从 $\ln 21$, 我们可以推导得平均磁矩,

$$\langle D_z \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{Z}_1 \Big|_{z, V, T} = -\frac{1}{2} N \mu_B \left(\frac{\mu_B B}{\varepsilon_F} \right) \quad \forall f \quad \varepsilon_F \gg kT \gg \mu_B B \quad (14.105)$$

最后, 磁化率成为

$$\chi_0 = \lim_{B \to 0} \frac{\partial \langle D_x \rangle}{\partial B} = -\frac{1}{2} \frac{N \mu_B^2}{\epsilon_F}$$

得到了与顺磁质非常相似的结果(例 14.6), 只是少了一个因子 3 与一个负号. 当然, 后者是因为平均磁矩的方向与磁场相反, 是典型的感应磁矩. 在 $\epsilon_F \gg kT$ 时, 与相应的顺磁质磁化率一样, 电子气体的逆磁质磁化率也与温度无关. 在金属中, 顺磁质与逆磁质的磁矩叠加在一起, 故有效的磁化率为

$$\chi_0^{\text{eff}} = \chi_0^{\text{dia}} + \chi_0^{\text{para}} = \frac{1}{2} \frac{N}{\epsilon_F} (3\mu_B^2 - \mu_B^2)$$
 (14.106)

剩下的是顺磁质的行为. 这里我们已经把逆磁质部分写成 $\mu'_B = eh(2m'c)$. 金属的电子近似地自由运动,但由于剩余的作用(与离子的相互作用),它们有一个有效质量 m',它比自由电子质量或大或小一些. 由于逆磁质磁矩起源于具有有效质量的电子的感应圆周运动,在式(14.106)引进的磁子与通常的 μ B 不同. 然而,在顺磁质的部分,不需要这种考虑,因为这里的磁矩是由于自旋,其绝对值不会因相互作用而变化.

我们现在要计算式(14.101)的玻尔兹曼极限 $kT\gg\varepsilon_F$ 情况, 首先是对任意磁场. 在 $z\ll1$ 时, 可以将玻尔兹曼统计用于式(14.101)($\ln(1+\alpha z)\approx\alpha z$):

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{zVeB}{h^2c} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p_z \exp\left\{-\beta \frac{p_z^2}{2m}\right\} \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left\{-\beta 2\mu_B B\left(j + \frac{1}{2}\right)\right\}$$

其动量的积分已经很熟悉,而且我们已经碰到过在不同内容下的关于;的求和(例8.1):

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{zVeB}{h^2c} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \left[2\sinh(\beta\mu_B B)\right]^{-1} \quad \text{Xf} \quad kT \gg \varepsilon_F$$
 (14.107)

这里, 化学势可以从式(14.102)在玻尔兹曼极限 $z\ll1$ 下确定. 代替完成计算, 比较简单的方法是去对 $\ln Z$ 求导:

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z} \Big|_{B, V, T} = \frac{zV}{\lambda^3} \frac{x}{\sinh x} \quad \text{i.i.} \qquad \text{i$$

从这里 z 已经计算出来了. 对高温的情况, $T \rightarrow \infty$, $x \approx 0$ 而且($\sinh x$)/ $x \approx 1$. 化学势(或逸度 z)近似 地为经典的理想气体值 $z \approx n\lambda^3$.

平均磁矩由下式给出

$$\langle D_z \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{Z} \Big|_{z, V, T} = \frac{zV}{\lambda^3} \mu_B \frac{x}{\sinh x} \Big\{ \frac{1}{x} - \coth x \Big\} \quad \forall f \quad kT \gg \epsilon_F$$

若将式(14.108)代入并用朗之万函数(参考第8章)的定义,就有

$$\langle D_z \rangle = -N\mu_{\rm B}L(x) \tag{14.109}$$

这表达式,除了符号外,与顺磁质的玻尔兹曼极限情况具有相同的形式(参考第8章).式(14.109)中的负号来源于感应磁矩与外磁场的方向相反.然而,注意这里在极限下一个偶极子有任意的方向.在前面的例子中,玻尔兹曼极限导致量子力学具有 j=1/2 的极矩只有两个方向(参考例 14.6,和第8章).这理由是,自由电子的顺磁性来于自旋,而自旋具有固定值 j=1/2.另一方面,逆磁质的电子做圆周运动的磁矩不依赖于电子的总角动量,而只是与j 的z 分量有关.然而,任意大的角动量仍对给

定的 j 分量有贡献. (例 14.7 完)

例 14.8 德哈斯-范阿耳芬效应

到现在为止,我们只是在 $\epsilon_F\gg kT\gg\epsilon_B B$ 以及 $kT\gg\epsilon_F$ 的情况下推导式(14.101). 第一种情况在室温下是很现实的,因为金属中电子的费米能比起热能 kT 来要大得多. 然而, $kT\gg\mu_B B$ 也是一个必要的条件,因为只有这时分立的能级 ϵ_i 才足够密集,所以欧拉-马克劳林公式能够在第二项后就截断.

我们现在要讨论很低的温度以及比较强的磁场 $kT \approx \mu_B B \ll \epsilon_F$ 的情况. 正是这种情况,我们将看到一个有趣的新的效应出现了,它与电子气体的简并度有关. 在这情况下,特征变量 $\epsilon_F/\mu_B B$ 的震荡项进入到巨正则势中. 把式(14.103)的欧拉-马克劳林级数完全相加将很复杂. 因此我们寻求另外的途径. 首先,我们再一次指出计算 $\ln 2$ 的一般的公式:

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_{k} \ln(1 + z \exp\{-\beta \, \varepsilon_{k}\}) = \int_{0}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon g_{1}(\varepsilon) \ln(1 + z \exp\{-\beta \, \varepsilon\})$$
 (14.110)

在连续的单粒子能量公式中, 出现了单粒子状态密度 $g_1(\varepsilon)$. 我们现在想明确地确定它. 为此目的, 我们用第7章中的结果, 根据 $g_1(\varepsilon)$ 由正则配分函数在玻尔兹曼极限下经拉普拉斯变换而得,

$$g_1(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} \exp{\{\beta \, \varepsilon \}} Z_1^{B}(\beta) d\beta, \quad \beta' > 0$$
 (14.111)

我们可以很容易地写出正则配分函数 $Z_1^p(\beta)$, 由于我们在式(14.107)已经计算了相应的巨配分函数. 一般讲, 对无相互作用系统,下式成立

$$ln \mathcal{Z} = z Z_1^{\rm B}(\beta)$$

利用式(14.107), 对 ln2f有

$$Z_1^{\rm B}(\beta) = \frac{VeB}{h^2c} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} [2\sinh(\alpha\beta)]^{-1} \quad \mbox{\sharp Φ} \quad \alpha = \mu_{\rm B}B$$
 (14.112)

注意在玻尔兹曼极限($kT\gg\varepsilon_F$)时,对 $g_1(\varepsilon)$ 及 $Z_1^B(\beta)$ 的计算没有什么用处,因为这与实际温度 $kT\ll\varepsilon_F$ 矛盾. 我们设法得到 $g_1(\varepsilon)$,这种方法我们在式(14.110)中推导巨配分函数时用到过(量子统计校正). 一种计算 $g_1(\varepsilon)$ 的方法是根据式(14.113),通过在玻尔兹曼极限下定义正则配分函数. 现在的复函数的积分(14.111)可以利用式(14.112)被计算出来,

$$g_1(\varepsilon) = \frac{VeB}{2h^2c} (2\pi m)^{1/2} \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \frac{\exp{\{\beta \varepsilon\}} d\beta}{\beta^{1/2} \sinh(\alpha\beta)}$$

这个积分将在下一个练习中完成, 其结果为

$$g_1(\epsilon) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \left[\epsilon^{1/2} + \alpha^{1/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{1/2}} \cos\left(\frac{l\pi\epsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)\right]$$

或, 若前面的因子用具有简并度 g=1(没有自旋简并度)的电子气体的费米能级 ϵ_F 表示, 则为

$$g_1(\epsilon) = \frac{3}{2} N \epsilon_F^{-3/2} \left[\epsilon^{1/2} + \alpha^{1/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{1/2}} \cos \left(\frac{l \pi \epsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4} \right) \right]$$

可以看到在括号中的第一项提供没有磁场的理想费米气体的状态密度. 因此, 这部分得出理想费米气体在 $\beta
ightharpoonup 0 (\alpha
ightharpoonup 0)$ 时的巨正则势, 我们可以简写为

$$ln\mathcal{Z} = ln\mathcal{Z}_0 + ln\mathcal{Z}_B$$

这里 ln26 对理想费米气体已经广泛地讨论过,在这里不再讨论. 第二项带着下标 B 表示受磁场影响

的项,为

$$\ln \mathcal{Z}_{B} = \int_{0}^{\infty} g_{B}(\varepsilon) d\varepsilon \ln(1 + z \exp\{-\beta \varepsilon\})$$
 (14.113)

其中

$$g_{\rm B}(\epsilon) = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_{\rm F}} \left(\frac{\alpha}{\epsilon_{\rm F}}\right)^{1/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{1/2}} \cos\left(\frac{l\pi\epsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)$$

这部分状态密度描写了根据图 14.11 的状态的凝聚. 函数 $g_B(\varepsilon)$ 是变量 $x=\varepsilon/\alpha$ 的周期函数, 周期为 $\Delta x=2$. 尤其是, 在 $x=1,3,5,\cdots$ 等时函数 $g_B(\varepsilon)$ 发散. 对 $x=(2n+1),\ n=0,1,2,\cdots$ 时有

$$\cos\left(l\pi(2n+1)\right) - \frac{\pi}{4}\right) = \cos\left(l\pi - \frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-1)^{l}$$

同时 $g_B(\varepsilon)$ 变成正比于

$$\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{1/2}} \to \infty$$

点 x=2n+1 相当于分立的状态 ϵ_j ,因为 $\epsilon=(2n+1)\alpha=2\mu_BB(n+1/2)$. 只有积分中的对数影响了式(14.113)的进一步推导. 在另一方面,我们知道关于能量的这一项的推导正好正比于平均占有数 $\langle n_\epsilon \rangle^{\rm FD}$. 尤其是对低温,这量具有 Θ 函数($\Theta(\epsilon_{\rm F}-\epsilon)$)的形式. 因此,对占有数的导数在费米能级有一个尖锐的极大. 因此式(14.113)可以方便地进行两次分部积分:

$$\ln \mathcal{Z}_{B} = \left[G(\varepsilon) \ln(1 + z \exp\{-\beta \varepsilon\}) \right]_{0}^{\infty} + \beta \int_{0}^{\infty} d\varepsilon G(\varepsilon) \frac{1}{z^{-1} \exp[\beta \varepsilon] + 1}$$

$$= \left[G(\varepsilon) \ln(1 + z \exp\{-\beta \varepsilon\}) \right]_{0}^{\infty} + \left[\frac{\beta \mathcal{G}(\varepsilon)}{z^{-1} \exp[\beta \varepsilon] + 1} \right]_{0}^{\infty}$$

$$- \beta \int_{0}^{\infty} d\varepsilon \mathcal{G}(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{1}{z^{-1} \exp[\beta \varepsilon] + 1}$$
(14.114)

函数 $G(\varepsilon)$ 以及 $g_B(\varepsilon)$ 的 $G(\varepsilon)$ 可以容易地给出:

$$G(\epsilon) = \frac{3}{2\pi} N \left(\frac{a}{\epsilon_F} \right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{3/2}} \sin \left(\frac{l\pi\epsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4} \right)$$
 (14.115)

$$\mathscr{G}(\varepsilon) = -\frac{3}{2\pi^2} N\alpha \left(\frac{\alpha}{\varepsilon_F}\right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{5/2}} \cos \left(\frac{l\pi\varepsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)$$
 (14.116)

计算的方便之处是式(14.114)的最后积分的被积函数只在费米能级附近有贡献.

首先,我们用分部积分处理这一项. 在积分上限为零,由于 $G(\varepsilon)$ 以及 $G(\varepsilon)$ 为有界的周期性函数,而且当 $\varepsilon \to \infty$ 时, $\exp\{-\beta\varepsilon\} \to 0$. 在下限,这项的贡献为 $G(0)\ln(1+z)$ 以及 $\beta G(0)(z^{-1}+1)^{-1}$,不为零. 当然,这项可以利用式(14.115)和(14.116)以及 $z \approx \exp\{\varepsilon_F/kT\} \gg 1$ 计算出来. 由此得到与 B 以及 N 有关的贡献,但对 B 并没有震荡的性质. 现在我们来研究有震荡的项. 配分函数中有震荡的部分为

$$\ln \mathcal{Z}_{osc} \approx -\beta \int_{0}^{\infty} \mathcal{G}(\varepsilon) d\varepsilon \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{1}{z^{-1} \exp{\{\beta \varepsilon\}} + 1}$$
 (14.117)

现在我们有

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{1}{z^{-1} \exp|\beta \varepsilon| + 1} = -\beta \frac{z^{-1} \exp|\beta \varepsilon|}{(z^{-1} \exp|\beta \varepsilon| + 1)^2} = -\frac{\beta}{4} \cosh^{-2} \left(\frac{\beta}{2} (\varepsilon - \mu)\right)$$
(14.118)

这里我们令 $\mu \approx \epsilon_F$, 由于 $kT \ll \epsilon_F$. 若我们将式(14.118)与(14.116)代入式(14.117), 则需计算

$$\ln \mathcal{Z}_{osc} \approx -\frac{3}{8\pi^2} N\alpha \beta^2 \left(\frac{\alpha}{\epsilon_F}\right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{5/2}} \int_0^{\infty} d\epsilon \, \frac{\cos\left(\frac{l\pi\epsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)}{\cosh^2\left(\frac{\beta}{2}(\epsilon - \epsilon_F)\right)}$$

其中积分具有值

$$\int_{0}^{\infty} d\varepsilon \frac{\cos\left(\frac{l\pi\varepsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)}{\cosh^{2}\left(\frac{\beta}{2}(\varepsilon - \varepsilon_{F})\right)} \approx \frac{4}{\beta}\cos\left(\frac{l\pi\varepsilon_{F}}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right) \frac{\frac{l\pi^{2}}{\alpha\beta}}{\sinh\left(\frac{l\pi^{2}}{\alpha\beta}\right)}$$
(14.119)

(见练习 14.10). 这个结果是是很直观的, 由于被积函数中的分母, 当 $\beta \to \infty$ 时, 在 ϵ_F 处有一个极大, 甚至在极限时为一 δ 函数. 因此, 可以得到在 ϵ_F 处的分子乘以一有限温度时的校正因子. 最后的结果为

$$\ln \mathcal{Z}_{osc} \approx -\frac{3}{2} N \left(\frac{\alpha}{\varepsilon_{\rm F}}\right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l}}{l^{3/2}} \frac{\cos \left(\frac{l\pi \varepsilon_{\rm F}}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh \left(\frac{l\pi^{2}}{\alpha\beta}\right)}$$
(14.120)

可以看到, 巨正则势的确包含了变量为 $\epsilon_F/\mu_B B$ 的震荡项, 然而, 这项是不明显的, 因为在分母中的双曲线正弦函数变成很大, 并使得所有量都衰减掉了. 在另一方面, 若 kT 与 $\mu_B B$ 为同一数量级,则 $\alpha\beta\approx1$. 则在式(14.120)中只有 l=1 的贡献是显著的, 因为对高次项 sinh 仍以指数形式增长. 若我们限制自己于这一项, 就可以得到对磁矩的震荡贡献,

$$\langle D_z \rangle_{\rm osc} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{Z}_{\rm osc}$$

$$= \frac{3}{2} \frac{N\mu_{\rm B}}{\beta \, \varepsilon_{\rm F}^{3/2}} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\alpha^{3/2} \frac{\cos \left(\frac{\pi \varepsilon_{\rm F}}{\alpha} - \frac{\pi}{4} \right)}{\sinh \left(\frac{\pi^2}{\alpha \beta} \right)} \right]$$

$$\approx \frac{3\pi}{2} \frac{N\mu_{\rm B}}{\varepsilon_{\rm F}} \frac{1}{\beta} \left(\frac{\varepsilon_{\rm F}}{\alpha} \right)^{1/2} \frac{\sin \left(\frac{\pi \varepsilon_{\rm F}}{\alpha} - \frac{\pi}{4} \right)}{\sinh \left(\frac{\pi^2}{\alpha \beta} \right)} + \cdots$$

这里我们只留下了主要的项(即由于 $\epsilon_F\gg \alpha$, 与 ϵ_F 成正比的项). 根据 $\chi=\langle D_z\rangle/B$, 我们可计算相应的 磁化率, 由于极限情况 $B\to 0$ 是不明显的, 对强磁场为:

$$\chi_{\text{osc}} \approx \frac{3\pi}{2} \frac{N\mu_{\text{B}}^2}{\varepsilon_{\text{F}}} \frac{kT\varepsilon_{\text{F}}^{1/2}}{(\mu_{\text{B}}B)^{3/2}} \frac{\sin\left(\frac{\pi\varepsilon_{\text{F}}}{\mu_{\text{B}}B} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh\left(\frac{\pi^2kT}{\mu_{\text{B}}B}\right)} \quad \text{x} \quad \mu_{\text{B}}B \approx kT \ll \varepsilon_{\text{F}}$$
(14.121)

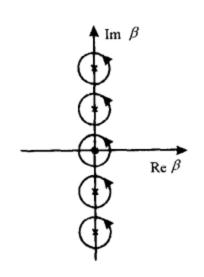
这个表达式可以直接与光滑的逆磁质与顺磁质贡献作比较. 根据式(14.121), 在强磁场与低温时对磁化率也有关于变量 ε_F/μ_BB 的震荡贡献. 若在低温时对金属测量作为磁场 B 的函数的磁化率,则可以从周期性的变化直接确定金属的费米能. 然而,这种测量不是简单的事,因为如上所述,磁场必须非常强,温度必须非常低. 即使这样,光滑的逆磁质与顺磁质对磁化率的贡献比起实际效果来还是相当大.

当然,震荡的理由是,在量子化的圆轨道的范围内状态的凝聚,在很低温度没有磁场时,费米子 对状态的占据几乎的矩形的, 在费米能附近, 只有几个电子在 kT 范围内被激发. 若现在磁场强度增 加,分立的能级 ϵ_j 形成具有简并度 g_j ,如上面例子所讨论的. 若 B 进一步加大,能级之间的差别增加 并且简并度也增加, 因为更多的连续动量状态适合了每一个角动量的能级. 若这样的密集发生在费米 边缘附近,相对地有更多的电子被激发,变化了磁化率.当磁场继续增加,密集经过费米边界,一个 接着一个, 因此导致 χ 的周期性的变化. 然而对弱磁场, 这密集彼此很接近而且只有很小的简并度, 因此,这效果在 $\mu_B B \ll kT \ll \epsilon_F$ 时消失.同样发生在高温时,由于能量范围 kT 围绕着电子被激发了的 费米边界, kT 变成比密集之间的距离要大.

在低温与强磁场中金属中磁化率的周期性行为被称为德哈斯-范阿耳芬(de Haas-van Alphen)效 应.(例 14.8 完)

练习 14.9 计算朗道逆磁质的状态密度

计算状态密度



$$g_1(\epsilon) = \frac{VeB}{2h^2c} (2\pi m)^{1/2} \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \frac{\exp|\beta\epsilon| d\beta}{\beta^{1/2} \sinh(\alpha\beta)}$$
(14.122)

解:被积函数在 $\beta = 0$ 以及 sinh 为零处均有极点. 即沿着 β 的虚轴当 $\alpha\beta = i l \pi$, 其中 l = 0, ± 1 , ± 2 ···, \sinh 为零. 正如例 7.11, 在复平面 β -平面 上积分路线是闭合的. 对 ε>0, 通过路径 2(见图 14.12)可以被积分出来, 由于这里分母因 β →∞而消失了. 对 $|\beta|$ →∞而且 ϵ >0, 半圆周2 对回路积 分在无穷远处没有贡献. 类似的, 对 ε<0, 回路 1 被选择. 由于在回路 1 中没有奇点,这回路积分以及最后对 ε<0 时状态密度也消失了.

然而, 对 ε>0, 在虚轴上的奇点是被包括进去的, 而且式(14.122)根 据留数定理可以被计算出来.

根据复变数回路积分,路径1等价于在图14.13 所示的回路之和,这 里我们沿着绕过极点 $\alpha\beta=il\pi/\alpha$ 的小圆周积分. 这只是计算留数的方法.

图 14.12 在复数平面上的 积分回路

我们首先考虑在 $\beta = 0$ 处的极点. 若我们沿着绕 $\beta=0$ 的小圆周积分,我

们可以令 $sinh \alpha \beta \approx \alpha \beta$ 这个极点对整个积分的贡献成为

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_{\beta=0} \frac{\exp\left|\beta \varepsilon\right| d\beta}{\beta^{1/2} \sinh(\alpha \beta)} = \frac{1}{2\pi i \alpha} \oint_{\beta=0} \frac{\exp\left|\beta \varepsilon\right|}{\beta^{3/2}} d\beta = \frac{1}{\alpha} \frac{\varepsilon^{1/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}$$

Im xcosh x

图 14.13 回绕极点的 积分回路

这里我们已经用了例 7.11 中的结果.

计算其它极点的留数我们用普遍的公式

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_{z_0} \frac{f(z)}{z - z_0} dz = f(z_0) \frac{1}{2\pi i} \oint_{z_0} \frac{dz}{z - z_0} = f(z_0)$$
 (14.123)

这里 f(z)在 z_0 是解析的而且围绕 z_0 的回路是正方向并且简单闭合的. 由于围绕极点的圆周可以任 意小, 在分母中的 sinh 可以关于相应的极点展开

$$\sinh(\alpha\beta) \approx \sinh(il\pi) + \cosh(il\pi)(\alpha\beta - il\pi) + \cdots$$

$$\approx (-1)^l (\alpha \beta - i l \pi) + \cdots \tag{14.124}$$

应用式(14.123)与(14.124)这个积分很快可以积出:

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_{\beta = \frac{i l \pi}{\alpha}} \frac{\exp \{\beta \in d\beta\}}{\beta^{1/2} \sinh(\alpha \beta)}$$

$$= \left(\frac{i l \pi}{\alpha}\right)^{-1/2} \exp \left\{i \frac{l \pi \varepsilon}{\alpha}\right\} \frac{(-1)^{l}}{\alpha} \frac{1}{2\pi i} \oint_{\beta - \frac{i l \pi}{\alpha}} \frac{d\beta}{\beta - \frac{i l \pi}{\alpha}}$$

$$= \left(\frac{i l \pi}{\alpha}\right)^{-1/2} \exp \left\{i \frac{l \pi \varepsilon}{\alpha}\right\} \frac{(-1)^{l}}{\alpha}$$

式(14.122)的积分因此就得值为

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} \frac{\exp\left\{\beta \, \varepsilon \, \right\} d\beta}{\beta^{1/2} \sinh(\alpha \beta)} \\
= \frac{1}{\alpha} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon^{1/2} + \sum_{l=-\infty, \ l \neq 0}^{\infty} (-1)^{l} \left(\frac{i l \pi}{\alpha} \right)^{-1/2} \exp\left\{i \frac{l \pi \varepsilon}{\alpha} \right\} \right]$$

这里对 $\pm l$ 的项相加起来,因为

$$\frac{1}{i^{1/2}} \exp\left\{i \frac{l\pi\varepsilon}{\alpha}\right\} + \frac{1}{(-i)^{1/2}} \exp\left\{-i \frac{l\pi\varepsilon}{\alpha}\right\}$$

$$= \exp\left\{i \left(\frac{l\pi\varepsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)\right\} + \exp\left\{-i \left(\frac{l\pi\varepsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)\right\}$$

$$= 2\cos\left(\frac{l\pi\varepsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)$$

单粒子状态密度就成为

$$g_1(\varepsilon) = \frac{VeB}{2h^2c} (2\pi m)^{1/2} \frac{1}{\alpha} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon^{1/2} + 2\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{1/2}} \cos\left(\frac{l\pi\varepsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right) \right]$$

用 $\alpha = \mu_B B$ 上式可以写成简单的形式

$$g_1(\varepsilon) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \left[\varepsilon^{1/2} + \alpha^{1/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{1/2}} \cos\left(\frac{l\pi\varepsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)\right]$$

(练习14.9完)

例 14.10 计算例 14.8 中的积分(14.119)

计算积分

$$I = \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{\cos\left(\frac{l\pi\varepsilon}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)}{\cosh^2\left(\frac{\beta}{2}(\varepsilon - \varepsilon_F)\right)}$$

解: 代之以新的变量 $x = \beta(\epsilon - \epsilon_F)/2$

$$I = \frac{2}{\beta} \int_{-\frac{\beta}{2}\epsilon_{p}}^{\infty} \frac{\cos\left(\frac{2l\pi}{\alpha\beta}\chi + l\pi\frac{\epsilon_{F}}{\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)}{\cosh^{2}x} dx$$

对低温 $kT\ll \epsilon_{\rm F}$, 我们有 $\beta\,\epsilon_{\rm F}/2\gg 1$, 可以将下限用 $-\infty$ 代入. 其误差指数形式减小, 因为 $\cosh^{-2}x$ 在

x→±∞以指数形式趋向零.因此,分子可以用三角函数分解,

$$I = \frac{2}{\beta} \left[\cos \left(\frac{l\pi}{\alpha} \epsilon_{F} - \frac{\pi}{4} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{\cos \left(\frac{2l\pi}{\alpha\beta} x \right)}{\cosh^{2} x} - \sin \left(\frac{l\pi}{\alpha} \epsilon_{F} - \frac{\pi}{4} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{\sin \left(\frac{2l\pi}{\alpha\beta} x \right)}{\cosh^{2} x} \right]$$

积分的第二项为零,因为被积函数是奇数.用简写 $\gamma = 2i\pi/\alpha\beta$,我们只要计算下式就成了

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{\cos \gamma x}{\cosh^2 x} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{\exp \left[i\gamma x\right]}{\cosh^2 x} \tag{14.126}$$

在积分的第二步在分子中加上了一个正弦函数,它积分为零(因被积函数为奇数)

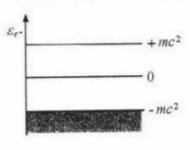


图 14.14 在复变数 x 平面的积分路线

然而,式(14.126)中的积分可以再一次地补充为复x 平面的闭合回路积分(见图 14.14). 回路在 Imx>0 的半平面从 + ∞ 到 - ∞ ,由于对 $\gamma>0$,分子在 $Imx\to\infty$ 时以指数递减到零,同时分子最多以二次项形式收敛到零(对 Imx=0, $Imx=\pi/2 mod\pi$).因此,这半圆周对积分的贡献为零.这积分的值仍刚好由被积函数的留数之和($cosh^{-2}x$ 的极点).

这里有 $x_n = i\pi(n + 1/2)$, 其中 n = 0, 1, 2, …. 如在上一个练习中那样, 我们把围绕极点的小圆周积分相加起来,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \frac{\cos \gamma x}{\cosh^2 x} = \sum_{n=0}^{\infty} \oint_{\mathrm{i}\pi \left(n+\frac{1}{2}\right)} \frac{\exp\{\mathrm{i}\gamma x\}}{\cosh^2 x} \mathrm{d}x$$

我们现在以新的变量 $y = x - i\pi(n + 1/2)$ 代入,又由于 $\cosh^2(y + i\pi(n + 1/2)) = - \sinh^2 y$,得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \frac{\cos \gamma x}{\cosh^2 x} = -\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\gamma \pi \left(n + \frac{1}{2}\right)\right\} \oint_{y=0}^{\infty} \frac{\exp\left\{i\gamma y\right\}}{\sinh^2 y} \mathrm{d}y \tag{14.127}$$

在最后的积分中只需对围绕 y=0 的极点积分. 为了确定留数可以把被积函数围绕 y=0 用劳伦级数展开. 众所周知, 这留数简单地是 y^{-1} 的系数 a_{-1} , 而积分具有值 $2\pi ia_{-1}$. 我们有

$$\frac{\exp|i\gamma y|}{\sinh^2 y} = \frac{(1+i\gamma y+\cdots)}{\left(y+\frac{y^2}{6}+\cdots\right)^2}$$
$$= \frac{(1+i\gamma y+\cdots)}{y^2} \left(1-\frac{y^2}{3}+\cdots\right) = \frac{1}{y^2}+i\gamma\frac{1}{y}+\cdots$$

因此 $a_{-1}=i\gamma$. 用此结果, 我们得到式(14.126)为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \frac{\cos \gamma x}{\cosh^2 x} \, = \, 2\pi \gamma \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\, \gamma \pi \left(n \, + \, \frac{1}{2}\right)\right\} = \, 2 \, \frac{\frac{\pi \gamma}{2}}{\sinh\left(\frac{\pi \gamma}{2}\right)}$$

这个几何级数的计算与例 8.1 的过程非常相似. 因此, 我们得到结果

$$I = \frac{4}{\beta} \cos \left(\frac{l\pi}{\alpha} \varepsilon_{F} - \frac{\pi}{4} \right) \frac{\frac{l\pi^{2}}{\alpha\beta}}{\sinh \left(\frac{l\pi^{2}}{\alpha\beta} \right)}$$

(例 14.10 完)

例 14.11 超相对论费米气体

我们将要去研究一超相对论理想费米气体的热力学性质. 超相对论粒子具有能量 - 动量联系

 $\varepsilon = |\mathbf{p}|c$, 这由没有静止质量的普遍公式 $\varepsilon = (p^2c^2 + m^2c^4)^{1/2}$ 得来.

有着一定的玻色子(例如,光子、声子以及等离子体子) 具有这样的能量-动量联系,而费米子没有静止质量的情况比较少. 究竟是否有费米子没有静止质量还不很清楚. 例如,人们可以断言,中微子的静止质量只有一个上限,因为有很大的相对测量误差, m_v < 8eV. 在另一方面,若气体的平均动量比起 mc 来要大得多;即若平均热能 kT 比静止质量 mc^2 大得多,超相对论费米气体可以作为没有静止质量的热费米子气体的一个模型系统.

从相对论量子力学我们知道,在真空中耗费能量 $2mc^2$ 就可以产生一对粒子与反粒子(例如, e^- 和 e^+). 这种产生(以及湮灭)的过程在超相对论费米气体中占很重要的地位. 因此,我们必须不只是考虑单独的费米气体;而是必须加进相应的反粒子. 真空代表了巨正则系综的粒子库,粒子与反粒子通过产生与湮灭与粒子库交换粒子.

因此,我们处理两种理想费米气体的混合物,这两种气体之间可能发生"化学"反应.对超相对论的玻色气体显然是不需要考虑反粒子的,因为在很多重要的应用中(光子与声子)粒子与反粒子是相同的.

作为一个具体例子,我们考虑电子与正电子的热气体. 巨正则配分函数的对数由两部分组成,

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, z_+, z_-) = \sum_{\epsilon_-} \ln(1 + z_+ \exp\{-\beta \varepsilon_+\}) + \sum_{\epsilon_-} \ln(1 + z_- \exp\{-\beta \varepsilon_-\})$$

求和遍布电子与正电子的所有单粒子状态. \ln 现在依赖于两个逸度 z_+ 和 z_- 或化学势 μ_+ 和 μ_- ,它们通过下式与平均粒子数 N_+ 和 N_- 联系

$$N_{+} = \sum_{\epsilon_{-}} \frac{1}{z_{+}^{-1} \exp |\beta \epsilon_{+}| + 1} \quad N_{-} = \sum_{\epsilon_{-}} \frac{1}{z_{-}^{-1} \exp |\beta \epsilon_{-}| + 1}$$
 (14.128)

物理上看,去分别固定所有的粒子数 N_+ 和 N_- 然后来确定化学势 μ_+ 和 μ_- 是没有意义的.在热力学 平衡时平均粒子数通过不断的发生产生与湮灭过程而变化.而且,它们可以强烈地涨落.

两种粒子的粒子数的变化 dN + 与 dN - 具有以下关系

$$dN_{+} = dN_{-}$$

若我们将反应方程写成如下形式(电子与正电子)

$$e^- + e^- \rightleftharpoons 反应生成物 + \Delta E$$
 (14.129)

我们看到,一个反粒子产生或湮灭总是伴随着每个粒子.这里反应生成物(例如光子)没有作用,只要我们不明显地把它们考虑进气体.从式(14.129)可以得出,粒子与反粒子的化学势是相等的(具有不同的符号,参考第3章),因为像光子这样的反应产物不带走化学势,

$$\mu_{+} + \mu_{-} = 0, \ z_{+} z_{-} = 1$$
 (14.130)

粒子数 N_+ 和 N_- 并不是彼此孤立的,而且没有两个独立的逸度,而是只有一个. 然而,代替 N_+ 和 N_- ,人们可以固定其差 $N=N_+$ – N_- ,即剩余粒子,因为它不受产生与湮灭的影响:

$$N = N_{+} - N_{-} = \sum_{\epsilon_{-} > 0} \frac{1}{z_{+}^{1} \exp|\beta \epsilon_{+}| + 1} - \sum_{\epsilon_{-} > 0} \frac{1}{z_{-}^{-1} \exp|\beta \epsilon_{-}| + 1}$$
 (14.131)

从上式并考虑式(14.130)可以确定逸度 z. 我们可以给系统提供一定的剩余粒子,它们不可能通过对产生与对湮灭而变化,而平均粒子数 N_+ 与 N_- 却不能控制.

我们将对式(14.130)展开并同时用量子力学来加以解释.

为此目的,我们考虑自由狄拉克方程的能谱(见图 14.15). 在超相对论的情况,我们当然必须让

m→0. 如所周知,在这能谱中,在正能量 $\varepsilon \ge mc^2$ 以外还有负能量 $\varepsilon \le -mc^2$ 的状态.我们可以同时在能谱中描述粒子与反粒子.若我们假定是在真空里,没有粒子,所有负能量状态连续地被电子所占据(看不到).

在这图像中, 负连续谱中没有电子的(空洞)被解释为正电子(反粒子). 让我们现在考虑费米粒子的平均占有数的一般表达式:

$$\langle n_{\varepsilon} \rangle = \frac{1}{\exp \left| \beta(\varepsilon - \mu) \right| + 1}$$
 (14.132)

在推导这占有数时,对单粒子能量没有限制,因此我们可以期望式(14.132)将正确地再现所有电子的占据.对 T=0,以及 $\mu=+mc^2$ 我们有一个严格的分布如图 14.16 所示,由于表达式(14.132)具有 $\Theta(mc^2-\varepsilon)$ 的形式.自由狄拉克方程在 $-mc^2 \le \varepsilon \le +mc^2$ 的范围内是没有解的,因而在这区间没有占据的状态.一个可观察到的电子的最低的能量是 $\varepsilon=\mu=+mc^2$.

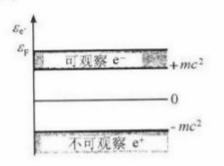


图 14.15 自由狄拉克方程的能谱

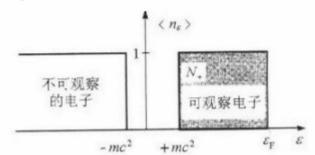


图 14.16 T=0 时的电子气体谱

若这一狄拉克方程有了一个外场,则在 $-mc^2 \le \epsilon \le +mc^2$ 的范围内可以有束缚解,这在较低的连续态上的束缚的状态可以成功地充满可见的电子. 在 T=0 时的化学势恰好等于最高占据态的能量.

即使那样,式(14.132)正确地描写了物理情况.若在最高占据状态之上还有更多的没有占据的状态,一个没有动能($\varepsilon = + mc^2$)的电子可以被这系统所俘获,因为 $\mu < mc^2$. 释放了能量 $mc^2 - \mu$.

对一具有 N_+ 个电子而且费米能 $\epsilon_F > mc^2$ 的电子气体,在 T=0 时的情况可以用图 14.17 表示. 若我们用费米能级 ϵ_F 来代替 μ ,这种电子状态的占据可以正确地用式(14.132)描写.

若我们增加电子气体的温度,开始,靠近费米能级的电子激发到较高的能级 $\varepsilon > \varepsilon_F$. 这发生在费米能级附近大小近似为 kT 的范围内.

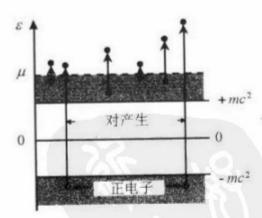


图 14.17 电子气体在 T=0 时的 $\langle n_{\epsilon} \rangle$

然而, 若温度的数量级为 $2mc^2$, 越来越多的电子从较低的连续区激发到 $\epsilon > \epsilon_F$ 的状态. 这些电子在连续区留下了空穴, 代表了可观察到的正电子. 可观察到的电子数也增加. 然而, 其差 $N_+ - N_-$ 却保持不变. 空穴的负能量 $\epsilon_{2\uparrow} < -mc^2$ 简单地通过 $\epsilon_{e+} = -\epsilon_{2\uparrow}$ 与相应的正电子的正能量联系着.

可观察的电子与正电子的数目可以用下式表示:

$$N_{+} = \sum_{\epsilon \geq 0} \langle n_{\epsilon} \rangle, \quad N_{-} = \sum_{\epsilon \leq 0} (1 - \langle n_{\epsilon} \rangle)$$
 (14.133)

其中 $\langle n_{\epsilon} \rangle$ 由式(13.132)所给,而 $\mu = \mu_{+}$ 为电子(粒子)的化学势. 可以看到,根据狄拉克在粒子与反粒子的描述中,只有电子(粒子)的化学势出现. 在另一方面,比较式(14.133)与(14.129),我们可以用两种不同的费米气体的图像建立一个联系,在这两种气体之间可以发生化学反应. 显然,这正电子状态完全相当于在式(14.129)中的自由电子状态 ϵ_{+} . 没有被占据的负能量 $\epsilon<0$ 的电子状态必须与占据的正电子的状态 $\epsilon_{-}>0$ 相一致. 对 N_{-} 的表达式现在可以被转换成

$$N_{-} = \sum_{\epsilon < 0} \left(1 - \frac{1}{z^{-1} \exp|\beta \epsilon| + 1} \right)$$

$$= \sum_{\epsilon < 0} \frac{z^{-1} \exp|\beta \epsilon|}{z^{-1} \exp|\beta \epsilon| + 1}$$

$$= \sum_{\epsilon < 0} \frac{1}{z \exp|-\beta \epsilon| + 1}$$
(14.134)

而且,自由狄拉克方程的能谱围绕 $\epsilon = 0$ 是对称的. 因此,可以在式(14.134)中代之以 $\epsilon \rightarrow -\epsilon$ 而且用计算具有负能量的电子代之以计算具有正能量的出现的正电子,

$$N_{-} = \sum_{\epsilon > 0} \frac{1}{z \exp |\beta \epsilon_{-}| + 1}$$

现在与式(14.129)比较,实际上得到了 $z=z^{-1}$;即 $\mu_+=-\mu_-$,与式(14.131)完全符合.两种解释得到同样的结果,但对某些情况,狄拉克的粒子-空穴的图像更简单些.例如,剩余粒子在图像中简单地为

$$N = N_{+} - N_{-} = \sum_{\epsilon > 0} \langle n_{\epsilon} \rangle - \sum_{\epsilon < 0} (1 - \langle n_{\epsilon} \rangle)$$
$$= \sum_{\epsilon < 0} \langle n_{\epsilon} \rangle - \sum_{\epsilon < 0} 1 = \sum_{\epsilon} \langle n_{\epsilon} \rangle - \sum_{\epsilon} \langle n_{\epsilon} \rangle^{\text{vac}}$$

粒子的剩余常常由总的电子数(可观察到的与不可观察到的)与真空状态数的差给出. 这里已经很清楚,没有可观察到粒子的真空所起的作用,是作为一个参考状态. 只有偏离真空的状态才是可观察的.

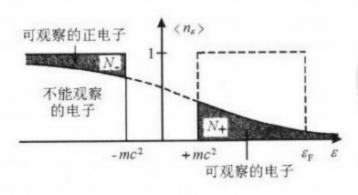


图 14.18 在 kT ~ 2 mc2 时电子气体的可能过程

让我们在这里加一个说明. 这整个考虑也可以用狄拉克的粒子 - 空穴图像来完成, 若粒子与反粒子的地位倒转一下. 例如, 电子现在与正电子的负能量连续区的空穴等同. 这理由是只要没有外电场存在, 自由狄拉克方程具有电荷共轭的不变性. 为了完整, 我们明确地指出两种可能性:

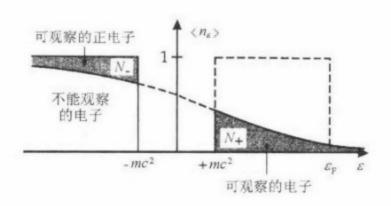


图 14.19 在 kT≈2mc2 时电子气体的(nk)

粒子=电子(下标+), 反粒子=正电子(下标-):

$$N_{+} = \sum_{\epsilon > 0} \frac{1}{\exp |\beta(\epsilon - \mu_{+})| + 1}, \quad N_{-} = \sum_{\epsilon < 0} \left(1 - \frac{1}{\exp |\beta(\epsilon - \mu_{+})| + 1} \right)$$
 (14.135)

粒子=正电子(下标-), 反粒子=电子(下标+):

$$N_{+} = \sum_{\epsilon > 0} \left(1 - \frac{1}{\exp \left| \beta(\epsilon - \mu_{-}) \right| + 1} \right), \quad N_{-} = \sum_{\epsilon > 0} \frac{1}{\exp \left| \beta(\epsilon - \mu_{-}) \right| + 1}$$
 (14.136)

当然,式(14.135)与(14.136)在 $\mu_- = -\mu_-$ 时是完全相同的.

然而,必须指出,狄拉克的粒子-空穴图像的考虑方法在这里还有一个不方便之处.把电子标记为粒子(或把正电子标记为粒子),关于电荷共轭的对称性理论有着某些困难.在粒子-空穴的图像中反粒子不明显地出现,而是用没有被占据的负能量的状态来代替.在另一方面,我们最初的关于两种独立的可以有化学反应的费米气体的思想,对粒子与反粒子却是完全对称的.

对于费米子,用什么表象是没有关系的,只要我们始终如一地坚持它.对具有与费米子同样的能谱的玻色子,由于对它们泡利原理不适用,一协调的粒子-空穴图像就不可能.对费米子(电子气体),负能连续区的电子(不可观察)阻止了具有正能量的电子的"陷落"到无限大的负能量中去而继续不断地获得能量.然而对玻色子,这过程不能避免,这可以归结为两种气体的最初的图像.式(14.131)对玻色子仍适用.

我们现在进行计算. 首先把式(14.125)与(14.131)中的求和写成积分,为此我们需要超相对论粒子的状态密度 $g(\varepsilon)$ (参看式(13.6),具有简并度 g),

$$\begin{split} g(\varepsilon) &= g \, \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2 \\ \ln \mathcal{Z} &= g \, \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 \mathrm{d}\varepsilon \big[\ln(1 + \exp\{-\beta(\varepsilon - \mu)\}) + \ln(1 + \exp\{-\beta(\varepsilon + \mu)\}) \big] \end{split}$$

或经过分部积分,为

$$\ln \mathcal{Z} = g \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \frac{\beta}{3} \int_0^\infty \varepsilon^3 d\varepsilon \left[\frac{1}{\exp|\beta(\varepsilon - \mu)|) + 1} + \frac{1}{\exp|\beta(\varepsilon + \mu)|) + 1} \right]$$
(14.137)

$$= g \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty \epsilon^2 d\epsilon \left[\frac{1}{\exp{\left|\beta(\epsilon - \mu)\right|} + 1} - \frac{1}{\exp{\left|\beta(\epsilon + \mu)\right|} + 1} \right]$$
 (14.138)

这里我们简单地把粒子的化学势 μ_+ 与反粒子的化学势 μ_- 写成 μ_- 式(14.137)与(14.138)中的积分幸运地可以用解析的方法积出,用不着用特殊函数 $f_n(z)$. 我们令第一项中代之以 $x = \beta(\varepsilon - \mu)$ 第二项中代之以 $y = \beta(\varepsilon + \mu)$. 然后得式(14.137)为

$$\ln \mathcal{Z} = g \frac{g 4\pi V}{c^3 h^3} \frac{\beta}{3} \left[\beta^{-1} \int_{-\beta \mu}^{\infty} dx \frac{\left(\frac{x}{\beta} + \mu\right)^3}{e^x + 1} + \beta^{-1} \int_{\beta \mu}^{\infty} dy \frac{\left(\frac{y}{\beta} - \mu\right)^3}{e^y + 1} \right]$$

我们可以重写积分为从0到∞,

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{g 4\pi V}{c^3 h^3} \frac{\beta^{-3}}{3} \left[\int_0^\infty dx \, \frac{(x + \beta \mu)^3}{e^x + 1} + \int_0^\infty dy \, \frac{(y - \beta \mu)^3}{e^y + 1} \right]$$
$$+ \int_{-\beta \mu}^0 dx \, \frac{(x + \beta \mu)^3}{e^x + 1} - \int_0^{\beta \mu} dy \, \frac{(y - \beta \mu)^3}{e^x + 1} \right]$$

前两个积分可以组合在一起,后一个积分用 y=-x 代替,

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{g 4\pi V}{c^3 h^3} \frac{\beta^{-3}}{3} \left[\int_0^\infty dx \, \frac{2x^3 + 6x(\beta \mu)^2}{e^x + 1} + \int_{-\beta \mu}^0 dx (x + \beta \mu)^3 \left(\frac{1}{e^x + 1} + \frac{1}{e^{-x} + 1} \right) \right]$$

若我们考虑到(e^x + 1)⁻¹ + (e^{-x} + 1)⁻¹ = 1, 我们可发现

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{g4\pi V}{c^3 h^3} \frac{\beta^{-3}}{3} \left[2 \int_0^\infty dx \, \frac{x^3}{e^x + 1} + 6(\beta \mu)^2 \int_0^\infty dx \, \frac{x}{e^x + 1} + \int_0^{\beta \mu} dz x^3 \right]$$
(14.139)

在最后一个积分中我们已经代之以 $z=x+\beta\mu$. 类似地, 我们现在处理式(14.138)

$$N = \frac{g4\pi V}{c^{3}h^{3}} \left[\beta^{-1} \int_{-\beta\mu}^{\infty} dx \, \frac{\left(\frac{x}{\beta} + \mu\right)^{2}}{e^{x} + 1} - \beta^{-1} \int_{\beta\mu}^{\infty} dy \, \frac{\left(\frac{y}{\beta} - \mu\right)^{2}}{e^{y} + 1} \right]$$

$$= \frac{g4\pi V}{c^{3}h^{3}} \beta^{-3} \left[\int_{0}^{\infty} dx \, \frac{(x + \beta\mu)^{2}}{e^{x} + 1} - \int_{0}^{\infty} dy \, \frac{(y - \beta\mu)^{2}}{e^{y} + 1} \right]$$

$$+ \int_{-\beta\mu}^{0} dx \, \frac{(x + \beta\mu)^{2}}{e^{x} + 1} + \int_{0}^{\beta\mu} dy \, \frac{(y - \beta\mu)^{2}}{e^{y} + 1} \right]$$

$$= \frac{g4\pi V}{c^{3}h^{3}} \beta^{-3} \left[4\beta\mu \int_{0}^{\infty} dx \, \frac{x}{e^{x} + 1} + \int_{0}^{\beta\mu} dz z^{3} \right]$$

$$(14.140)$$

在最后一项我们仍把上一项的最后两个积分组合起来并以 $z = x + \beta \mu$ 代入. 注意这只能对 $N_+ - N_-$ 这样做, 而不能对 $N_+ + N_-$ 这样做.

对总的粒子数不像 N_+ 与 N_- 那样,有一个简单的解析解. 我们可以在 $f_n(z)$ 函数的帮助下计算这些量.

在式(14.139)与(14.140)中出现的积分可以在式(14.27)的帮助下表示为:

$$\int_0^\infty dx \, \frac{x^3}{e^x + 1} = \Gamma(4) f_4(1) = 6 \left(1 - \frac{1}{2^3} \right) \zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}$$

$$\int_0^\infty dx \, \frac{x}{e^x + 1} = \Gamma(2) f_2(1) = 1 \left(1 - \frac{1}{2} \right) \zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}$$
(14.141)

于是我们有结果

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \frac{g4\pi V}{h^3 c^3} \frac{\beta^{-3}}{3} \left[2 \times \frac{7\pi^4}{120} + 6(\beta \mu)^2 \frac{\pi^2}{12} + \frac{1}{4} (\beta \mu)^4 \right]$$

$$= \frac{gV}{h^3 c^3} \frac{4\pi}{3} (kT)^3 \left[\frac{7\pi^4}{60} + \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2 \frac{\pi^2}{2} + \left(\frac{\mu}{kT} \right)^4 \frac{1}{4} \right]$$

$$N(T, V, \mu) = \frac{g4\pi V}{h^3 c^3} \beta^{-3} \left[4\beta \mu \frac{\pi^2}{12} + \frac{1}{3} (\beta \mu)^3 \right]$$

$$= \frac{g4\pi V}{h^3 c^3} (kT)^3 \left[\left(\frac{\mu}{kT} \right) \frac{\pi^2}{3} + \frac{1}{3} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^3 \right]$$

从式(14.141), 原则上可以通过 $U=-\partial(\ln\mathcal{Z})/\partial\beta$ 计算内能, 但下面的考虑更简单一些:

$$U = U_{+} + U_{-} = \sum_{\epsilon_{-}} \langle n_{\epsilon} \rangle_{+} \varepsilon_{+} + \sum_{\epsilon_{-}} \langle n_{\epsilon} \rangle_{-} \varepsilon_{-}$$

$$= \frac{g 4 \pi V}{h^{3} c^{3}} \int_{0}^{\infty} \varepsilon^{3} d\varepsilon \left[\frac{1}{\exp \left\{ \beta (\varepsilon - \mu) \right\} + 1} + \frac{1}{\exp \left\{ \beta (\varepsilon + \mu) \right\} + 1} \right]$$

这与式(14.137)准确到一个因子 $\beta/3$ 是完全一样的, 因此有

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{pV}{kT} = \frac{\beta}{3}U$$

或

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = g \frac{(kT)^4}{(hc)^3} \frac{1}{3} \left[\frac{7\pi^2}{120} + \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2 \frac{1}{4} + \left(\frac{\mu}{kT} \right)^4 \frac{1}{8\pi^2} \right]$$
 (14.142)

顺便说, 式(14.142)的第一项与超相对论光子气体(μ=0)的斯忒藩-玻尔兹曼定律非常类似.

剩余粒子的密度为

$$\frac{N}{V} = \frac{N_{+} - N_{-}}{V} = \frac{g}{6} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^{3} \left[\left(\frac{\mu}{kT} \right) + \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{3} \frac{1}{\pi^{2}} \right]$$

其自由能密度,从 $F/V = N\mu/V - p$ 为

$$\frac{F}{V} = g \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} \left[\frac{1}{8\pi^2} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^4 + \frac{1}{12} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2 - \frac{1}{3} \frac{7\pi^2}{120} \right]$$

用这些也可以计算熵密度 S/V = (U/V - F/V)/T:

$$\frac{S}{V} = gk \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 \left[\frac{7\pi^2}{90} + \frac{1}{6} \left(\frac{\mu}{kT}\right)^2\right]$$

(例 14.11 完)

补充: 自然单位

这里,我们将附加一些说明,关于在近代物理中经常要用的单位系统.所谓的自然单位用 定义

$$\hbar = c = k = 1 \tag{14.134}$$

来确定. 这一单位系统从理论的角度看有很方便的地方. 它使得相对论理论协变公式免除了常数因子 h, c, 和 k 等的拖累, 这些量在相对论量子力学以及量子统计中是经常碰到的. 尤其是对很小空间($x \approx fm$), 很高能量($E/N \approx GeV$), 和相对论($v \approx c$)的系统特别有用. 但有一不方便必须注意, 很多不同物理可测量(例如, 质量和温度, 角动量和速度)用这单位却带来了一在日常生活中量——很不方便的数目.

普朗克常数、光速以及玻尔兹曼常数分别具有以下的值——国际 SI 单位(基本单位:米、千克、秒、安培、开尔文、坎德拉、摩尔),或实际上核物理单位($1eV = 1.6022 \times 10^{-19}$ J, $1fm = 10^{-15}$ m),

$$h = \frac{h}{2\pi} = 1.0546 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} = 6.5821 \times 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s}$$

$$c = 2.9979 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 2.9979 \times 10^{23} \text{fm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = 1.3807 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.86174 \times 10^{-4} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$$
(14.144)

这三个常数包含了四种不同的单位,即 eV,s,fm,以及 K.通过式(14.143),这些单位中的三个可以被消去了.独立的单位人们经常选用 eV(或更好是 MeV)或 fm.这两个单位通过下式彼此联系

$$\hbar c = 197.327 \text{ MeV} \cdot \text{fm} = 1$$
 (14.145)

这对换算单位是很有用的. 记住近似值 ħc≈200 MeV·fm 已经足够了.

通过定义 c=1,长度与时间具有相同的量纲,即 $fm(或 Me·V^{-1})$.量 t=1 fm 相当于光走 1 fm所需的时间. 结果是,速度变成一个无量纲的量是作为 c 的比值出现. 很清楚,由于现在 $x^{\mu}=(ct,\mathbf{r})$ 的分量用同样的单位衡量,使得四矢量的相对论公式的附加因子 c 没有了. 非常相似,定义 $\mathbf{h}=1$ 使得能量与频率($E=\mathbf{h}\omega$),同时动量和波矢量($\mathbf{p}=\mathbf{h}\mathbf{k}$)都具有相同的单位 MeV (或 fm^{-1}). 四矢量动量分量的 $p^{\mu}=(E/c,\mathbf{p})$ 都具有同样的单位 fm^{-1} (或 MeV),而经常在平面波中作为自变量出现的标量积 $x^{\mu}p^{\mu}$ 成为无量纲的量,与角动量一样,以 \mathbf{h} 为单位.

这个单位系统也可以在电动力学中应用. 然而, 为此目的, 人们首先固定电动力学自己的单位系统. 在高斯系统中, 基本电荷的平方为

$$e^2 = 1.44 \text{ MeV} \cdot \text{fm} = \frac{1}{137} \quad \vec{\boxtimes} \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$$
 (14.146)

因此,在自然单位中, e^2 与精细结构常数 α (它与单位系无关)相同.我们必须注意,在电动力学中(尤其在协变形式中),我们常常用亥维赛-劳伦兹(Heaviside-Lorentz)系统.在这个系统中,我们有 $e^2|_{HL}=4\pi e^2|_{gauss}$,因此我们会发现在式(14.146)中经常有一个附加的因子 4π , $\alpha=(e^2/4\pi)_{HL}=1/137$,并有 $\hbar c=1$. 亥维赛-劳伦兹系统的方便之处是势能方程

$$\Box A^{\mu} = 4\pi j^{\mu} \mid_{\text{Gauss}} \tag{14.147}$$

不再包含因子 4π:

$$\square A^{\mu} = j^{\mu} \mid_{\text{HL}} \tag{14.148}$$

在另一方面, 库仑势能为

$$\frac{e^2}{r} \Big|_{\text{Gauss}} \rightarrow \frac{e^2}{4\pi r} \Big|_{\text{HL}} \tag{14.149}$$

在现代量子场论中(QED, QCD)几乎全倾向于亥维赛-劳伦兹单位系统.

最后,温度的单位开尔文可以被定义 k=1 而消失.温度与能量一样(E=kT)由自然单位测量.熵以及比热,它们与玻尔兹曼常数具有相同的单位,在自然单位中没有量纲,而以 k 的倍数来衡量.



第 15 章

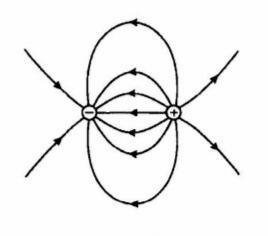
相对论玻色气体与费米气体的应用

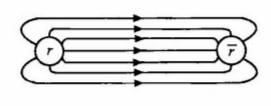
在大爆炸以及重离子碰撞中的夸克-胶子等离子体

在基本粒子物理中,现在人们认为量子色动力学(QCD)是强相互作用的基本理论(见本丛书的第7卷).在这一理论中,所有强子(类似中子和质子一样的强相互作用的粒子)由基本的夸克所组成.除了一个电荷(e/3)的倍数)外,夸克还带着一个所谓的色荷(源于希腊文 $\chi \rho \widetilde{\omega} \mu \alpha$,意思是颜色).这色荷是色场的来源,正如电荷是电场的来源一样.夸克通过色场作用.电荷与色荷的主要不同在于后者是具有三个分量的矢量,这三个分量通常称为红、绿和蓝.

用数学的术语,量子电动力学(QED)是基于规范群 U(1)(一维的幺正群,参见本丛书的第五卷)上的规范理论,而 QCD 为具有规范群 SU(3)(三维的特殊幺正群)的规范理论.色场的量子称为胶子,与 QED 中的光子类似.然而,光子(或电磁场)不带电荷,而胶子(或色场)自己带有色荷(或更恰当些,一个变化色荷).例如,一个红的夸克在发射一个具有一定色荷的胶子后转变成一个绿的夸克,而粒子的电荷当发射一个光子时却不会变化.

在 QCD 中,将出现在 QED 中我们不知道的一些特性. 不幸的是,得出 QCD 的基本方程的解还是不可能的. 因此,人们依赖模型,无论如何,模型可以通过计算机模拟(格点规范理论)得到部分的确认. 与电动力学比较,其重要的差别是,例如,两个色荷之间的色势能与其相互距离的 α 次方成正比, ∞ r^{α} ,而库仑势能却以 1/r 形式衰减. (见图 15.1). 这意味着需要有无限大的能量去完全分开两个(经典的)色荷. 然而,从量子力学,若其距离为几个 fm 的数量级,夸克-反夸克对可以从真空产生. 在这样的距离下,场能比夸克的质量(静止能量)的两倍还要大,从能量上来看,比起用来维持场,更有利于产生夸克-反夸克对.





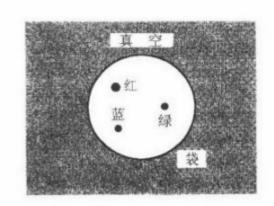


图 15.1 电场

图 15.2 色场

图 15.3 MIT 袋模型

因为(虚的或实的)胶子自己也带有色荷,不可能离开相应的色荷很远(见图 15.2),这暗示了两个色荷之间的色场被限制在一个小的管子里.换句话说,色场不能渗透到真空中去.对色场,真空是一理想的绝缘物质,在这里相反的色荷通过(真空)极化引起,反过来又避免了色场的穿透.

在两色荷间的细小的色软管通常称为色流管.

一个简单的考虑证明这些管子的作用像橡皮条.将两个色荷拉开需要一个与距离无关的常数力,相当于一个线性势能 $V \propto r$.

这个性质的一个重要结论是在自然界只有中性颜色(白色)的物体,而单色荷(夸克或胶子)是不能看见的(禁闭).由于显然没有自由夸克,在 QED 中很有用的以平面波作为基态的微扰理论,在 QCD 中不适用.只有在很高的能量(很小的距离)QCD 的微扰理论才可以得到被实验验证的结果.在很小的距离时,禁闭势变得很小,夸克的行为近似于自由粒子.人们称夸克的这种性质为渐近自由.

一个简单的但仍然很成功的重子模型是基于这些事实,这就是 MIT 袋模型(图 15.3).在 波戈留玻夫(Bogolyubov)最初的思想提出后,该模型被麻省理工学院的一群物理学家在 20 世纪 70 年代发展.在这一模型里,重子为真空中的口袋,在口袋中夸克可以自由运动但不能穿入真空中,由于在表面存在一定的边界条件.

要得到一个无色的质子与中子,口袋里要装入三个夸克(红、绿、蓝),它们在一起为色中性(白色).然而,将证明,引进几个类型的夸克(味)去描述各种重子是必须的.目前肯定存在着至少五种不同的夸克,还有一种夸克显示出很强的理论迹象(译者注:现在已经被证实存在).人们把它们分别称为 u(上, up), d(下, down), s(奇异, strang), c(粲, charm), b(底, bottom)或 b(美, beauty), t(顶, top)或 t(真, truth).

例如,一个中子具有夸克组成为(udd),一个质子为(uud). 然而,中子和质子的质量($m \approx 1$ GeV)只有比例很小的一点是从夸克来的,假定夸克的质量相对的要小得多, $m_u \approx 5$ MeV, $m_d \approx 10$ MeV. 大部分来源于夸克在口袋中的动能.

另一方面, 几乎没有质量的夸克在口袋里的运动产生了一个费米压强, 关于这一压强我们

已经在有关理想费米气体中讨论过.因此,一个口袋将不稳定,而是要膨胀.人们因此附加一个假定,即真空作用在口袋上一个外压强,被称为袋压强,并简单地用字母 B 来代表.这样的一个人为附加的外压强,当然只是因为人们不能严格处理 QCD 所必需引入的.

这个粗糙的模型已经能够解释有规则的强子家族的出现(质量多重态,参见《量子力学:对称性》). 用几个补充的精密处理(色场的微扰理论), 甚至可以很令人满意地再现在多重态中的质量分裂.

原子核中,在正常的密度下($\rho_0 \approx 0.17 \text{ fm}^{-3}$),具有半径 $R \approx 1 \text{ fm}$ 的各个核子(口袋)是很好地分开的.然而,有理由假定在大密度以及高温度时口袋互相重叠并融化成一个大区域,通过此区域夸克与胶子几乎可以自由运动.人们把这样近似自由的处于热力学平衡状态的夸克与胶子为夸克-胶子等离子体.现在通常假定这种物质状态在大爆炸后几微秒后曾经存在,而且也存在于类星体以及很重的中子星内部.近来,已经有人试探着在实验室通过高能的原子核-原子核碰撞来产生这样的夸克-胶子等离子体.为此目的,必须提供极高能量的重离子束. 1986 年,在日内瓦的欧洲原子核研究中心(CERN)的 SPS 加速器上获得了这样的离子束.

我们不准备详细地去讨论很多关于这方面的有待研究的问题,例如,原子核的动能以什么样的比例转变成热能与压缩能,什么是产生这种等离子体的实验特征,以及最后如何衰变成重子.然而,在量子统计框架上用一些简单的考虑,我们可以得到夸克-胶子等离子体的主要性质的一些概况.

为此目的,我们把夸克与胶子分别用超相对论费米气体和玻色气体来处理. 当然,这只是粗糙的近似,因为夸克即使在等离子体中也有很强的相互作用. 然而,这样的一个估计,可以得到等离子体中的压强的大小和能量密度等等. 胶子对压强与能量密度的贡献,可以应用式(13.66)获得,用自然单位表达如下式

$$p_{\rm G} = \frac{1}{3} \left. \frac{U}{V} \right|_{\rm G} = g_{\rm G} \frac{\pi^2}{90} T^4 \tag{15.1}$$

这里 g_G 为胶子的简并度. 胶子(像光子)有两个自旋投影(极化). 然而, 由于有三个独立的色荷分量, 结果有 $3\times3-1$ 个 SU(3)的生成子(八个变化色荷, 参见《Quantum Chromodynamics》, W. Greiner, A. Schafer), 于是有 $g_G=2\times8=16$. 从式(13.68)可以计算熵密度:

$$s_G = \frac{S_G}{V} = g_G \frac{4\pi^2}{90} T^3 \tag{15.2}$$

类似地, 夸克与反夸克对压强的贡献由例 14.11 给出(自然单位):

$$p_{Q} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \bigg|_{Q} = \frac{g_{Q}}{3} T^{4} \bigg[\frac{7\pi^{2}}{120} + \frac{1}{4} \bigg(\frac{\mu}{T} \bigg)^{2} + \frac{1}{8\pi^{2}} \bigg(\frac{\mu}{T} \bigg)^{4} \bigg]$$
 (15.3)

夸克的简并因子由两个自旋投影、三种颜色与两种夸克气味 u 与 d (对通常的核物质没有包括奇异夸克, 粲夸克等的稀有粒子)的乘积组成, 即 $g_Q = 2 \times 3 \times 2 = 12$. 熵密度为

$$s_{\mathbf{Q}} = \frac{S_{\mathbf{Q}}}{V} = g_{\mathbf{G}} T^3 \left[\frac{7\pi^2}{90} + \frac{1}{6} \left(\frac{\mu}{T} \right)^2 \right]$$
 (15.4)

要确定夸克的化学势 μ, 需要以下的公式:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{g_Q}{6} T^3 \left[\frac{\mu}{T} + \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\mu}{T} \right)^3 \right]$$
 (15.5)

这个公式联系着夸克剩余 $n=n_Q-n_Q$ 与化学势. 关于在高能重粒子碰撞中夸克-胶子等离子体的产生, 比较方便的是将夸克剩余密度以核子的密度写出来. 然而, 核子密度 n_{nuc} , 是夸克密度

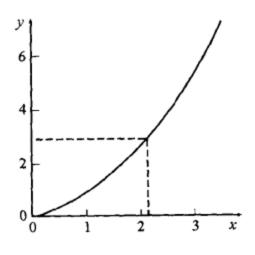


图 15.4 式(15.7)的解

的三分之一,因为三个夸克构成一个核子.即有

$$n_{\text{nuc}} = \frac{1}{3}n \tag{15.6}$$

若我们定义无量纲量 $x = \mu/T$ 以及 $y = 18n_{\text{nuc}}/g_QT^3$,则式(15.5)成为

$$y = x + \frac{x^3}{\pi^2} \tag{15.7}$$

人们希望在重离子碰撞中获得近似 5 倍的核密度,即 $n_{nuc} \approx 0.85 \text{ fm}^{-3}$ 以及约为 $T \approx 150 \text{ MeV}$ 的温度. 这相当于 $y \approx 2.9$. 在图 15.4 的帮助下,我们可以图解式(15.5),得到 $x \approx$

2.05. 因此夸克的化学势的值约为 $\mu \approx 2.05 T \approx 300 \text{ MeV}$.

然而,我们可以进一步确定在 μ T 图中夸克-胶子等离子体的相界. 只要总的压强 $P = P_Q + P_G$ 超过由 袋常数代表的外界真空的压强,则等离子态是稳定的. 这导致了在 μ T 图中相界 $T_c(\mu_c)$ 的判据(见图 15.5)

$$B = p_{Q} + p_{G} = T_{c}^{4} \left[\frac{37\pi^{2}}{90} + \left(\frac{\mu_{c}}{T_{c}} \right)^{2} + \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{\mu_{c}}{T_{c}} \right)^{4} \right]$$
(15.8)

例如,对 μ_c = 0,我们有 T_c = 0.7 $B^{1/4}$ \approx 102 MeV,通过 MIT 袋模型估计的值 $B^{1/4}$ = 145 MeV(自然单位);以及对 T_c = 0 得到 μ_c = 2.1 $B^{1/4}$ \approx 305 MeV.

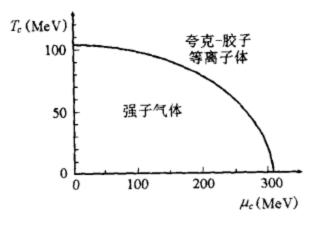


图 15.5 μT 图中的相界

当然,这样估计的相界是很粗糙的,可以估计有一个因子2的不确定.

人们仍然可以看到, 化学势 300 MeV 以及温度 150 MeV 将足够达到产生夸克与胶子的等离子体, 目前已经被 CERN 完成.

练习 15.1 相互作用的量子气体

众所周知,没有相互作用的量子气体的一个量子态 R 可以被完全确定,只要给出具有能量 ϵ ,的能级 r 上的占有数 $\{n_1, n_2, \cdots n_r, \cdots \}$. 它的能量是所有在能级 r 上的能量 ϵ , 的和,

$$E_R^{\text{free}} = \sum_r n_r \varepsilon_r$$

这里 $\varepsilon_r = (p_r^2 + m^2)^{1/2}$ (自然单位)是质量为 m 在动量状态 p_r 上的相对论性的能量.

(1) 推导具有相互作用的量子气体的巨正则配分函数 Z(T, V, z), 假定其总相互作用能量可以写成如下形式

$$U(V,n) = Vu(n)$$

(n = N/V) 为粒子密度). 这种与密度有关的相互作用已经应用在原子核与基本粒子物理中(见后面的例子).

量子态 R 的能量因而为

$$E_{R} = \sum_{r} n_{r} \varepsilon_{r} + U$$

$$= \sum_{r} n_{r} \varepsilon_{r} + Vu(n)$$
(15.9)

这里 ε_r 只表示单粒子的动能及静止能量. 其势能包含在 Vu(n)中.

(2) 通过巨正则势 $\Phi = -T \ln Z(T, V, z)$ 推导热力学状态量

$$\overline{N} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\Big|_{T,V}$$
 平均粒子数
$$S = l - \frac{\partial \Phi}{\partial T}\Big|_{\mu,V}$$
 熵
$$\overline{E} = +\frac{\partial (\Phi \beta)}{\partial \beta}\Big|_{z,V}$$
 平均总能量
$$p = -\frac{\partial \Phi}{\partial V}\Big|_{\mu,T}$$
 压强

并用以下欧拉公式检验

$$\overline{E} - TS + pV - \mu \overline{N} = 0 \tag{15.10}$$

解:(1)巨正则配分函数为

$$\mathscr{Z}(T, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^{N} Z(T, V, N)$$
 (15.11)

其中逸度 $z = \exp\{\beta \mu\}$ 以及正则配分函数

$$Z(T, V, N) = \sum_{R}^{\prime} \exp\{-\beta E_{R}\}$$
 (15.12)

这里在求和号上的撤表示在相加时必须考虑以下的约束条件

$$\sum n_r = N \tag{15.13}$$

在巨正则配分函数中,没有这个约束条件,因为求和遍及所有 N. 将式(15.9)代入(15.12)后再代入(15.11)得:

$$\mathscr{Z}(T, V, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty/1} \exp\left\{-\beta \left(\sum_{r} n_r (\varepsilon_r - \mu) + V u(n)\right)\right\}$$
 (15.14)

这里我们已经根据式(15.13)应用了 $z^N = \exp\{N\beta\mu\} = \exp\{\sum_n \mu\}$. 在式(15.14)中求和号的上限表示,由于在量子态 r 可以有无穷多个玻色子,而只能有一个费米子. 因此,对玻色子取标号 ∞ ,对费米子取标号 1. 这里我们同时处理两种情况.

要进一步计算式(15.14),必须把指数函数分解为具有形式为 $\exp\{-\beta n_r(\cdots)\}$ 的因子.这只有在项Vu(n)为 $N=\sum n_r$ 的线性函数才行.但一般情况下,Vu(n)为 N 的复杂函数,在相互作用被指定以

后确定. 因此,将 Vu(n)表示为 N 的线性函数的唯一可能性是将u(n)围绕平均粒子数密度 \overline{n} 展开为泰勒级数:

$$u(n) = u(\overline{n}) + u'(\overline{n})(n - \overline{n}) + \cdots$$
 (15.15)

由于在热力学极限下,围绕平均粒子数的涨落很小,忽略了展开的高次项.

实际上,我们现在把 U(V,n)分解成两个常数项, $U(V,\overline{n}) = Vu(\overline{n})$ 和 $Vu'(\overline{n})\overline{n} = u'(\overline{n})\overline{N}$,这只与平均粒子数 \overline{N} 有关,以及 $Vu'(\overline{n})n = u'(\overline{n})N$,为 $N = \sum_{r}n_{r}$ 的线性函数. 现在我们可以把量子态 R 的总能量写成如下形式

$$E_R = \sum_{r} n_r(\varepsilon_r + u'(\overline{n})) + U(V, \overline{n}) - u'(\overline{n}) \overline{N}$$
 (15.16)

除了最后两项常数项外,单粒子在量子态 r 的能量为 ϵ_r + $u'(\overline{n})$. 因此每个粒子有一个平均势能 $u'(\overline{n})$,它来源于与其他很多粒子的作用. 我们可以想象该势能相当于粒子所在点的平均场,因此假设(15.15)恰好相当于所谓的分子场近似(平均场近似,参考第 18 章).

式(15.14)的推导现在简单了,因为式(15.16)中的常数项可以拿到求和号之前(它们与占有数 n_1, n_2, \cdots 无关),式(15.16)中的指数函数可以分解因子,故有:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \exp\{-\beta(U(V, \overline{n}) - u'(\overline{n})\overline{N})\}$$

$$\sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty/1} \exp\{-\beta\left[\sum_r (\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)n_r\right]\}$$

$$= \exp\{-\beta(U(V, \overline{n}) - u'(\overline{n})\overline{N})\}$$

$$\prod_{r=1}^{\infty} \left(\sum_{n_r=0}^{\infty/1} \exp\{-\beta[\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu]n_r\}\right)$$
(15.17)

式(15.17)中最后一行括号中的求和刚好是玻色子的几何级数,而对费米子,更简单,只包括两项(n_r =0,1). 我们最后的结果为

$$\mathcal{Z}(T,V,\mu) = \exp\{-\beta(U)V,\overline{n}\} - u'(\overline{n})\overline{N}\}\}$$

$$\prod_{r=1}^{\infty} \begin{cases} (1 + \exp\{-\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)\}\} & \text{费米子} \\ (1 - \exp\{-\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)\}\}^{-1} & \text{ 敬色子} \end{cases}$$

用对费米子 a=+1, 对玻色子 a=-1 的简化的表达,则巨正则势可以写为

$$\Phi = -T \ln \mathcal{Z} = -Ta \sum_{r} \ln(1 + a \exp\{-\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)\}) + U(V, \overline{n}) - \overline{N}u'(\overline{n})$$
(15.18)

注意两个"附加"项. 他们将在本练习的下面部分起重要的作用.

(2) 我们有

$$\begin{split} \overline{N} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \Big|_{T, V} \\ &= -V \frac{\partial u(\overline{n})}{\partial \mu} \Big|_{T, V} \\ &+ \overline{N} \frac{\partial u'(\overline{n})}{\partial \mu} \Big|_{T, V} + u'(\overline{n}) \frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \Big|_{T, V} \\ &+ Ta \sum_{r} \frac{a \exp\left[-\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)\right]}{1 + a \exp\left[\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)\right]} \Big(\beta - \beta \frac{\partial u'(\overline{n})}{\partial \mu} \Big|_{T, V}\Big) \end{split}$$

从这接着有

$$\overline{N}\left(1 - \frac{\partial u'(\overline{n})}{\partial \mu}\Big|_{T,V}\right) = -V\frac{\partial u(\overline{n})}{\partial \mu}\Big|_{T,V} + u'(\overline{n})\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\Big|_{T,V} + a^2\beta T\left(1 - \frac{\partial u'(\overline{n})}{\partial \mu}\Big|_{T,V}\right) \\
\sum_{r} \frac{1}{\exp\left[\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)\right] + a} \tag{15.19}$$

我们现在考虑到这样的事实,即 du = (du/dn)dn,因为 u 只与粒子数密度有关.因此我们有

$$\frac{\partial u(\overline{n})}{\partial \mu}\Big|_{T,V} = u'(\overline{n})\frac{\partial \overline{n}}{\partial \mu}\Big|_{T,V} = u'(\overline{n})\frac{1}{V}\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\Big|_{T,V}$$
(15.20)

式(15.19)的前两项互相抵消. 由 $a^2=1$ 和 $\beta T=1$ (自然单位), 因为 u(n)为一个任意函数,式(15.19)中的括号一般不为零,所以我们得

$$\overline{N} = \sum_{r} \frac{1}{\exp\left|\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)\right| + a}$$
 (15.21)

平均占有数立即就可从 $(\overline{n})N = \sum_{n, \bar{n}} \bar{x}$ 得:

$$\overline{n_r} = \frac{1}{\exp\left\{\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)\right\} + a} \tag{15.22}$$

与自由的情况比较,只有单粒子能量在平均场近似中改变了: $\epsilon_r \rightarrow \epsilon_r + u'(n)$.

熵为

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}\Big|_{\mu, V} = -V\frac{\partial u(\overline{n})}{\partial T}\Big|_{\mu, V} + \overline{N}\frac{\partial u'(\overline{n})}{\partial T}\Big|_{\mu, V} + u'(\overline{n})\frac{\partial \overline{N}}{\partial T}\Big|_{\mu, V}$$

$$+ a\sum_{r=1}^{\infty} \ln|1 + a\exp|-\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)||$$

$$+ a^2T\sum_{r=1}^{\infty} \frac{(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)\Big(-\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T}\Big) - \beta\frac{\partial u'(\overline{n})}{\partial T}\Big|_{\mu, V}}{\exp|\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)| + a}$$

与式(15.20)那样可以证明第一与第三项相互抵消. 利用式(15.21), 进一步可以看到第二项与最后项中分子上的最后的求和相互抵消. 应用 $-\partial \beta/\partial T=1/T^2$, 这结果成为

$$S = a \sum_{r} \ln \left| 1 + a \exp \left| -\beta (\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu) \right| \right| + \frac{1}{T} \sum_{r} \overline{n_r} (\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)$$
 (15.23)

平均能量为

$$\overline{E} = \frac{\partial (\Phi \beta)}{\partial \beta} \Big|_{z, V}
= \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta V u(\overline{n}) - \beta \overline{N} u'(\overline{n})) \Big|_{z, V}
- a \sum_{r} \frac{az \exp\left[-\beta (\varepsilon_r + u'(\overline{n}))\right]}{1 + az \exp\left[-\beta (\varepsilon_r + u'(\overline{n}))\right]} \Big(-\varepsilon_r - \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta u'(\overline{n})) \Big|_{z, V}\Big)$$

$$= U(V, \overline{n}) + \beta V \frac{\partial u(\overline{n})}{\partial \beta} \Big|_{z, V} - \overline{N} \frac{\partial (\beta u'(\overline{n}))}{\partial \beta} \Big|_{z, V} - \beta u'(\overline{n}) \frac{\partial \overline{N}}{\partial \beta} \Big|_{z, V}$$

$$+ \sum_{r} \frac{\varepsilon_{r}}{\exp \left|\beta(\varepsilon_{r} + u'(\overline{n}))\right| z^{-1} + a} + \overline{N} \frac{\partial (\beta u'(\overline{n}))}{\partial \beta} \Big|_{z, V}$$

由于

$$\frac{\partial u(\overline{n})}{\partial \beta}\bigg|_{z,V} = u'(\overline{n})\frac{\partial \overline{n}}{\partial \beta}\bigg|_{z,V} = \frac{1}{V}u'(\overline{n})\frac{\partial \overline{N}}{\partial \beta}\bigg|_{z,V}$$

第二项与第四项相消. 剩下了

$$\overline{E} = \sum_{r} \overline{n_r} \varepsilon_r + U(V, \overline{n}) = \sum_{r} \overline{n_r} \varepsilon_r + Vu(\overline{n})$$
 (15.24)

正如我们根据式(15.9)所期望的那样.

式(15.18)的附加项的作用是与 $u'(\overline{n})$ 的偏导数相消,后者是从求导 $\ln\{1+a\exp[-\beta(\varepsilon_r+u'(\overline{n})-\mu)]\}$ 而得,从而有式(15.21),(15.22)以及(15.24)等各项的结果,这在物理上是立即可以接受的.

在计算压强以前,我们要去证明在热力学极限下递推关系的可靠性.在热力学极限下, $N\to\infty$, $V\to\infty$,N/V=常数,平均粒子数、熵以及能量为广延量,即这三个量都与体积成正比.只要 $u'(\overline{n})$ 与体积无关(参考式(15.21)和(15.23)),以及进一步若 $u(\overline{n})$ 与体积无关(参考式(15.24)),则替代

$$\sum_{r} \rightarrow \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3 p$$

在热力学极限(g 为简并度)下是正确的. 这导致粒子数密度 $\overline{n} = N/V$ 与体积无关. 我们将在下面检验这一点. 我们有

$$\left. \frac{\partial \overline{n}}{\partial V} \right|_{\mu, T} = \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\overline{N}}{V} \right) \right|_{\mu, T} = \left. \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial V} \right|_{\mu, T} - \frac{\overline{N}}{V} \right)$$

现在

$$\begin{split} \frac{\partial \overline{N}}{\partial V} \Big|_{\mu, T} &= \frac{g}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3 \mathbf{p} \, \frac{1}{\exp|\beta(\varepsilon(p) + u'(\overline{n}) - \mu)| + a} \\ &+ \frac{gV}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3 \mathbf{p} \Big(- \Big(\frac{1}{\exp|\beta(\varepsilon(p) + u'(\overline{n}) - \mu)| + a} \Big)^2 \Big) \\ &\exp|\beta(\varepsilon(p) + u'(\overline{n}) - \mu)| \beta \frac{\partial u'(\overline{n})}{\partial V} \Big|_{\mu, T} \end{split}$$

对第一项我们写 \overline{N}/V ,由于 $\left.\frac{\partial u'(\overline{n})}{\partial V}\right|_{\mu,T}=u''(\overline{n})\frac{\partial \overline{n}}{\partial V}\Big|_{\mu,T}=u''(\overline{n})\frac{1}{V}\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial V}\Big|_{\mu,T}-\frac{\overline{N}}{V}\right)$,第二项写为

$$-\sum_{r}\overline{n}_{r}^{2}\frac{\beta}{V}u''(\overline{n})\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial V}\Big|_{\mu,T}-\frac{\overline{N}}{V}\right)\exp\left\{\beta(\varepsilon_{r}+u'(\overline{n})-\mu)\right\}$$

因此,我们有

$$\begin{aligned} \frac{\partial \overline{n}}{\partial V}\Big|_{\mu,T} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial V} \Big|_{\mu,T} - \frac{\overline{N}}{V} \right) \\ &= \frac{1}{V} \left(-\sum_{r} \overline{n_r^2} \frac{\beta}{V} u''(\overline{n}) \exp \left| \beta (\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu) \right| \right) \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial V} \Big|_{\mu,T} - \frac{\overline{N}}{V} \right) \end{aligned}$$

这一关系式在下式成立时正确.

$$1 = -\sum_{r} \overline{n}_{r}^{2} \frac{\beta}{V} \exp \{\beta(\varepsilon_{r} + u'(\overline{n}) - \mu)\} u''(\overline{n})$$

然而,一般讲该式不成立,因为开始 u(n)是一个任意的相互作用势能密度.因此必须满足

$$\frac{\partial \overline{N}}{\partial V}\Big|_{\mu, T} = \frac{\overline{N}}{V} \tag{15.25}$$

即 $\frac{\partial \overline{n}}{\partial V}\Big|_{u,T}$ 为零.

在这些初步的备考以后我们推导压强:

$$p = -\frac{\partial \Phi}{\partial V}\Big|_{\mu, T} = -u(\overline{n}) + u'(\overline{n})\frac{\partial \overline{N}}{\partial V}\Big|_{\mu, T}$$

$$+ \frac{Ta}{V} \sum_{r} \ln|1 + a \exp|-\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)||$$

$$= -\frac{\Phi}{V}$$
(15.26)

这里我们用了式(15.31)以及粒子数与体积无关的事实. 结果是, $u(\overline{n})$ 与 $u'(\overline{n})$ 也与体积无关. 当我们将欧拉方程(15.10)代入定义 $\Phi = \overline{E} - TS - \mu \overline{N}$ 时,我们已经在没有相互作用的情况下推导了结果(15.26). 理所当然的,式(15.10)对现在情况也满足. 无论如何,我们可通过另外的论证来使自己相信,而且证明 $\Phi = -T \ln Z$ 与 $\overline{E} - TS - \mu \overline{N}$ 是相同的,应用式(15.21),(15.23)以及(15.24):

$$\overline{E} - TS - \mu \overline{N} = \sum_{r} \overline{n_r} \varepsilon_r + Vu(\overline{n}) - Ta \sum_{r} \ln|1 + a \exp|-\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)|$$

$$- \sum_{r} \overline{n_r} (\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu) - \mu \sum_{r} \overline{n_r}$$

$$= Vu(\overline{n}) - u'(\overline{n}) \overline{N} - Ta \sum_{r} \ln|1 + a \exp|-\beta(\varepsilon_r + u'(\overline{n}) - \mu)|$$

$$= \Phi$$

并用式(15.26), 就得到了欧拉方程(15.10). (例 15.1 完)

例 15.2 夸克-胶子等离子体与强子气体之间在重离子碰撞中的相变

上一个练习中处理的相互作用量子气体是重要的,例如,在重离子碰撞中夸克-胶子等离子体 (QGP)与强子气体之间的相变的热力学描述.

在上一个例子中我们看到一个简单的标准是,对 QGP 与正常的,中性颜色的,有限的核物质之间的变换的稳定的条件:若袋压强比胶子与夸克提供的压强要大,则等离子体是不稳定的,并且衰变为分开的夸克口袋,即核子.这个很简单的论证给出了表征相变的量 μ 。和 T。的大小的数量级.然而,我们必须注意,等离子体不是在重离子碰撞时立刻产生,而是在高压缩与强热的核物质中出现.因此,当转变时我们有一个两相的系统.对这个系统的完全描述(假定为热力学平衡),我们必须应用吉布斯相共存的关系.

$$T_{\text{QGP}} = T_{\text{nuc}}$$

 $\mu_{\text{QGP}} = \mu_{\text{nuc}}$
 $p_{\text{QGP}} = p_{\text{nuc}}$

为此目的, 我们必须有 QGP 和强子的状态方程. 在上一个例子中对夸克与胶子的超相对论气体所推导的一些关系式可以用于 QGP, 我们假定核子的相是有相互作用的量子气体, 由核子和它们的共振态, 以及介子所组成(参考本系列第二卷). 相互作用势能 U(V,n)在它的函数形式上没有限制, 除了我们可以将它写成 Vu(n)以外. 一般讲, 核物质的总能量在基态(T=0, 测量的基态密度为 $n_0=0.17~{\rm fm}^{-3}$, 对无限大核物质基态的结合能为 $B_0=-16~{\rm MeV}$, 以及在基态的不可压缩性 $K\cong 210~{\rm MeV}$, 由巨单极共振确定)具有一个极小值,即刚好是 B_0 . 对较大的密度,描写核子间排斥力的 U(V,n) 强烈增加.

这假设

$$U(V,n) = V\left(\frac{k}{18n_0}(n-n_0)^2 - B_0n + f(n)\right)$$

是一个例子,其中第一项代表核物质的压缩能量.第二部分 f(n)是补充核子在基态时的费米能所必需的,根据定义费米能是包含在压缩能中的.费米能在基态时已经通过总能量的动能部分计入了.(例 15.2 完)



第四部分

实际气体和相变





第 16 章

实际气体

在这一章中,我们将展示如何近似地计算实际气体的性质.实际气体的粒子间的相互作用由两粒子之间的势能 U_{tt} 决定,其哈密顿为

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,k,j \leq k} U_{ik} (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|)$$
 (16.1)

这里假定 U_{ik} 只与两粒子之间的距离 $|r_i-r_k|$ 有关. 现在要推导其配分函数

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! \, h^{3N}} \int d^{3N} p \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^{N} p_i^2\right\} \int d^{3N} r \exp\left\{-\beta \sum_{i,k,i \le k}^{N} U_{ik}\right\}$$
(16.2)

关于动量的积分不难计算:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! \, h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \int d^{3N} r \exp\left\{ -\beta \sum_{i,k,i \le k}^{N} U_{ik} \right\}$$
$$= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \int d^{3N} r \prod_{i,k,i \le k} \exp\left\{ -\beta U_{ik} \right\}$$
(16.3)

还需要计算的是

$$Q_N(V,T) = \int d^{3N}r \prod_{i,k,i < k} \exp\{-\beta U_{ik}\}$$
 (16.4)

若 $U_{ik} = 0$, 则 $Q_N = V^N$, 回到理想气体的结果.

为了要得到 $U_{ik} \neq 0$ 时 Z 的近似结果,让我们考虑势能的典型的特点. 在两粒子的距离很小时具有很强的排斥力,而距离比较大时为吸引力,在 $r_{ik} \rightarrow \infty$ 时趋于零. 当气体的密度比较低,使得两粒子之间的平均距离比较大时,气体的性质比较像理想气体. 同样对高温也是如此,因为这时粒子的平均势能比平均动能 kT 小.

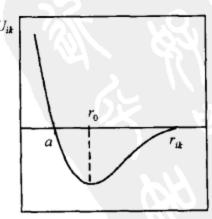


图 16.1

因此将 Z 围绕其理想气体的极限情况展开是合理的. 现在, 若 $\beta U_{ik} \ll 1$, 则 $\exp\{-\beta U_{ik}\} \approx 1$, 因此

$$f_{ik} = (\exp\{-\beta U_{ik}\} - 1) \quad f_{ik} \ll 1$$
 (16.5)

为一个适当的展开参量, 在 $r_{ik} \rightarrow \infty$ 时 $f_{ik} \rightarrow 0$. 现在下面的乘积可以计算出来:

$$\prod_{i,k,i\leq k} (1+f_{ik}) = 1 + \sum_{i,k,i\leq k} f_{ik} + \sum_{i,k,l,m} f_{ik} f_{lm} + \dots$$
 (16.6)

在下一节,对级数(16.6)的高次项将作更详细的研究. 这里我们限于前面两项. 将式(16.6)代入(16.4)得

$$Q_{N}(V,T) = \int d^{3N}r \left(1 + \sum_{i,k,i < k} f_{ik} + \dots\right)$$

$$= V^{N} + V^{N-2} \sum_{i,k,i < k} \int d^{3}r_{i} \int d^{3}r_{k} (\exp\{-\beta U_{ik}\} - 1)$$

$$+ \dots$$
(16.7)

第一项 V^N 与 Q_N 在理想气体中的情况一样. 后面的项代表相互作用 U_{ik} 带来的校正. 在积分中代入质心坐标 $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_k)/2$ 和相对坐标 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k$,由于对 i < k,有 N(N-1)/2 对粒子给 Z 以同样的贡献、所以

$$Q_N(V,T) = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r (\exp|-\beta U(r)| - 1) + \dots$$
 (16.8)

定义

$$a(T) = \int d^3r (\exp\{-\beta U(r)\} - 1) = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr (\exp\{-\beta U(r)\} - 1)$$
 (16.9)

在 $N\gg1$ 时, $N(N-1)/2\approx N^2/2$, 我们从式(16.3)得

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \left[V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} a(T) + \dots \right]$$
$$= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \left[1 + \frac{N^2 a(T)}{2V} + \dots \right]$$
(16.10)

气体的状态方程现在可以从其自由能计算如下:

$$p(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T, N} = \frac{\partial}{\partial V}(kT \ln Z) = \frac{NkT}{V} - kT \frac{\frac{a}{2} \frac{N^2}{V^2}}{1 + \frac{a}{2} \frac{N^2}{V}}$$
(16.11)

$$p \approx \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{a}{2} \frac{N}{V} \right) \tag{16.12}$$

这里我们只考虑了式(16.10)中的前面两项, 而在式(16.12)我们用了 a(T)是一个小的校正量的条件.

例 16.1 塞尔朗特势能

我们将对一实际的情况推导状态方程(16.12). 为此,必须给出粒子的相互作用势能 U(r),即伦纳

徳-琼斯(Lennard-Jones)势, 也称为 12/6 势,

$$U(r) = U_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$$

该势在 $r = r_0$ 处有一深度为 – U_0 的极小,并在小 r 范围有很强的排斥力. 虽然它很实际,但我们,由于用它解方程 (16.9)是很繁琐的,在这里不讨论这个势. 比较方便的是采用塞尔朗特(Sutherland)势能模型,

$$U(r) = \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r \ge 0 \end{cases}$$

这里,原子被当作半径为 $r_0/2$ 的硬球. r 表示相对距离 $|r_i - r_k|$. 两硬球之间的最短距离 r_0 刚好是一个球的半径

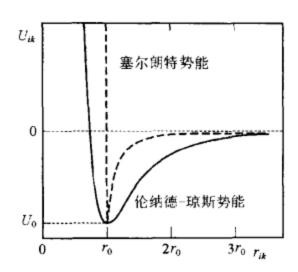


图 16.1

的两倍. 对 $r > r_0$, 势能是吸引势能并且与 r^{-6} 成正比. 因此式(16.9)成为

$$a(T) = 4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr (-1) + 4\pi \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \left(\exp \left(\beta U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right) - 1 \right)$$

在我们的假定下, 有 $\beta U_0 \ll 1$, 因此

$$\exp\left\{\beta U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right\} \approx 1 + \beta U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 + \dots$$

$$a(T) \approx -\frac{4\pi}{3}r_0^3 + 4\pi\beta U_0 \int r^2 dr \left(\frac{r_0}{r}\right)^6$$

$$\approx -\frac{4\pi}{3}r_0^3 (1 - \beta U_0)$$

应用这个表达式, 我们得

$$p = \frac{NkT}{V} \left\{ 1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v} \left(1 - \frac{U_0}{kT} \right) \right\}$$

其中 v = V/N. 换句话说,

$$\left(p + \frac{2\pi r_0^3 U_0}{3v^2}\right) = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right) \approx \frac{kT}{v} \left(1 - \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right)^{-1}$$
(16.13)

最后的近似是由于原子的体积 $4\pi r_0^3/3$ 比每粒子所占的体积 v 要小得多,条件是密度不是太大(稀薄气体). 我们可以看到,式(16.13)恰好相当于范德瓦耳斯状态方程

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

而且我们因此从微观计算了范德瓦耳斯参量 a 与b(不要与式(16.9)中的 a 混淆):

$$a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 U_0$$
$$b = \frac{2\pi}{3} r_0^3$$

参量 a 与势能深度 U_0 有关而且衡量了粒子之间的吸引力的强度,参量 b 是所谓的协体积。它并不严格与粒子的体积一致,因为它们的最小距离 r_0 不是其半径 $r_0/2$.(例 16.1 完)

吸收理论:迈尔的集团展开

在这一章开始已经推导了实际气体的配分函数为:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q_N(V, T)$$
 (16.14)

其中

$$Q_N(V,T) = \int d^{3N}r \prod_{i,k,l \le k}^{N} \exp\{-\beta U_{ik}\} = \int d^{3N}r \prod_{i,k,l \le k}^{N} (1+f_{ik})$$
 (16.15)

最后表达式中的乘积可以用普遍的形式计算出来. 这里有 p = N(N+1)/2(对 i < k, 粒子对 (i,k)的数目)个 $(1+f_{ik})$ 因子. 当然, 这些乘积相乘出来后的第一项为 $1^p = 1$. 把 p 个因子中的一个用 f_{ik} 代替, 然后对所有可能的组合求和, 可以得到第二项. 依此类推, 第三项为两个因子 f_{ik} 相乘之和, 等等:

$$\prod_{i,k,i\leq k}^{N}(1+f_{ik}) = 1 + \sum_{i,k,i\leq k}f_{ik} + \sum_{i_1,i_2,k_1,k_2}'f_{i_1k_1}f_{i_2k_2} + \sum_{i_1,\dots,i_p,k_1,\dots,k_p}'f_{i_1k_1}\dots f_{i_pk_p}$$
(16.16)

求和号上的撇表示求和时必须满足一定的条件. 当然, 必须有 $i_1 < k_1$, $i_2 < k_2$, … $i_p < k_p$. 然而, 还有一个条件, 根据 (i,k) 粒子对来安排因子 $(1+f_{ik})$ 的次序,是不难理解的. 为此目的,我们将 1 到 p 中的一个数与每一对(i,k)以一定的方式联系起来;我们把这个数叫做"num(i,k)"(尤其容易观察的是所谓的字典式的次序: num(i,k)首先按第一个下标排列,然后对同样的第一个下标,再按第二个下标排列). 现在若在式(16.16)的左边按照它们的数目(增加)"num(i,k)"重新排次序,而且当乘出来时保持它的次序,则因子 f_{i,k_1} , f_{i,k_2} , … 在等式右边的求和也必然显示出 (i_1,k_1) , (i_2,k_2) … 的按增加的次序. 这意味着式(16.16)的最后一项的求和只有一项,因为若所有 p 对都出现,根据它们的数分选只有一种可能.

因此我们现在要计算

$$Q_{N}(V,T) = \int d^{3N}r \left(1 + \sum_{i,k,i < k} f_{ik} + \sum_{i_{1},i_{2},k_{1},k_{2}}' f_{i_{1}k_{1}} f_{i_{2}k_{2}} + \sum_{i_{1},\dots,i_{p},k_{1},\dots,k_{p}}' f_{i_{1}k_{1}} \dots f_{i_{p}k_{p}} \right)$$

$$(16.17)$$

在一般的情况下这个计算似乎是不可能的.然而,我们立即可以看到式(16.17)中积分的很多项的贡献是一样的,例如

$$\int d^{3N}r[\dots f_{12} + f_{24} + \dots] = \int d^{3N}r[\dots 2f_{12}\dots]$$
 (16.18)

由于积分的变量可以是任意标号,故所有积分结果一样.而且,我们可以看到系统地分解和重新安排式(16.17)中的项的可能性,根据下面的例子:让 N=14,则

$$I = \int d^3r_1 \dots d^3r_{14} f_{12} f_{14} f_{67} f_{89} f_{9,11} f_{12,13}$$
 (16.19)

为式(16.17)中的一项.显然,式(16.19)可以被重新安排为

$$I = \int d^3 r_8 d^3 r_9 d^3 r_{11} f_{89} f_{9,11} \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_4 f_{12} f_{14} \int d^3 r_6 d^3 r_7 f_{67}$$

$$\int d^3 r_{12} d^3 r_{13} f_{12,13} \int d^3 r_3 \int d^3 r_5 \int d^3 r_{10} \int d^3 r_{14}$$
(16.20)

即,式(16.19)可以被分解成两个因子,它分别代表对两个或三个相互作用粒子的坐标积分,以及一些普通的关于一个粒子的积分.

由于重新标号积分坐标的可能性,这一点在式(16.18)中已经指出,所有具有相同的关于 坐标积分的积分数目的因子具有相同的值.如式(16.20)中的前两项,第三与第四项,最后的四项,分别都有相同的值.

然而,这不是普遍的. 例如在式(16.19)中,一附加因子 $f_{8,11}$ 要是出现,则它必须写到(16.20)的第一个积分中去. 虽然在(16.20)的前两个积分都对同样数目的坐标积分,但它们的值完全不一样了,因为其被积函数一个是由两个 f_{ik} 相乘,而另一个却为三个.

当然,对比较大的 N 值而且表达的结构比式(16.19)中的任何一个都复杂,可以关于一个,两个,三个或更多的粒子的坐标积分.显然,在式(16.17)中最复杂的项是不能分解成因子的项,即那些包含了许多 f_{ik} 的乘积而 i 及 k 为 1 到 N 中的所有被允许的数的项.

在这些初步的评述以后我们知道式(16.17)中的很多项具有相同的值,至少有一些具有共同的结构.因此人们可以设想,不需要对式(16.17)中的项一个一个地去计算,而只要确定代表类型.然后去计算一个类型的所有组成就行.

我们下面要的方法,是由迈尔(M.G.Mayer)与他的同事们在 1937 年发展的. 若我们将式 (16.17)中的项用图形表达出来将会变得特别清晰. 我们将把式(16.17)中的每一项与 N 粒子的图形联系起来,用标上标号的 N 个圆圈代表代表粒子,而因子 f_{ik} 则用连接i 与k 粒子的线条来代表. 圆圈与线段的安置的方法是不重要的. 它们可以彼此任意地移动,使图形变成看起来尽可能容易. 因此,线可以交叉. 两个 N 粒子的图形可以被看作一样,若它们通过移动粒子连带连接这些粒子的线段可以互相转换. 式(16.17)可以用下面的方法叙述:

$$Q_N(V,T) =$$
 所有不同的 N 粒子图形之和 (16.21)

式(16.17)的第一项, 根据规定, 为没有任何线段的图形

第二项,是这样一些图形的和,这些图形只有一个粒子与另一个粒子之间有线段连接,例如

(1)—2 3 N) =
$$\int d^{3N}r f_{12}$$

(1) 2 3 4 N) = $\int d^{3N}r f_{24}$ (16.23)

如已经提到的, 所有这些被相加的项都具有相同的值. 很类似, 我们可以把 14 个粒子的表达式 (16.19)用 14 个粒子的图形表示:

这里我们已经在最后一行对圆圈重新安排了次序,并把连在一起的图形用方括号括起.显然,式(16.20)的每个积分相当于(16.24)中的一个方括号.人们把连在一起的图形称为集团.因此有两个3粒子集团,或简称3-集团,两个2-集团,四个1-集团出现在式(16.24)中.

如上所述,在这例子中,两个3-集团具有相同的值,两个2-集团和四个1-集团也分别具有相同的值.我们已经说清楚,并不是所有3个或更多个的粒子的集团都是这种情况.可以理解,例如,如下的3-集团图形

是不同的,由于在式(16.25)的第二个集团中,在粒子 8 与 11 之间增加了一线段(增加了一个因子 $f_{8.11}$).

每一个 N 粒子的图形都可以分解成这样的集团. 然而,也有 N 粒子的图形由一个集团组成(N-集团). 因此,我们可以构成这样集团的任意图形. 一般讲,这些图形包含 m_1 个 1-集团, m_2 个 2-集团,… m_N 个 N-集团. 例如,对 14 个粒子的图形(16.24), m_1 = 4, m_2 = 2, m_3 = 2, m_4 = m_5 = … = m_{14} = 0. 数目 m_l 满足条件

$$\sum_{l=1}^{N} m_l \, l = N \tag{16.26}$$

这是由于在所有集团中的粒子和必须等于总的粒子数.

每一个 N 个粒子的图形现在可以用固定的一组数 $\{m_1\cdots m_N\}$ 来分类。属于固定组 $\{m_1\cdots m_N\}$ 的 N 个粒子的图形之和将用 $S\{m_1\cdots m_N\}$ 来表示。若我们现在完成了所有满足(16.26)条件的组 $\{m_1\cdots m_N\}$ 的 $S\{m_1\cdots m_N\}$ 的求和,我们将记录了所有可能的 N 个粒子的图形;即式(16.17)或(16.21)可以被写为

$$Q_N(V,T) = \sum_{|m_1,\ldots,m_N|} S|m_1,\ldots,m_N|$$
 (16.27)

这里求和号上的一撇表示在求和中必须满足条件(16.26). 例如,对3个粒子,式(16.27)为

$$Q_3(V,T) = S\{3,0,0\} + S\{1,1,0\} + S\{0,0,1\}$$
 (16.28)

由于 N=3 只有三个组符合条件(16.26). 其相应的图形为

$$S\{3,0,0\} = (0,0), (3)$$

$$S\{1,1,0\} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix}$$

$$S\{0,0,1\} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix}$$

$$(16.29)$$

由于式(16.27), 我们的问题回到了如何对固定的一组 $\{m_1 \cdots m_N\}$ 来确定其和 $S\{m_1 \cdots m_N\}$.

数目 $m_1 \cdots m_N$ 确定了 N 个粒子的图形中有多少个 1-集团,2-集团, \cdots , N-集团。因此,在 $S \mid m_1 \cdots m_N \mid$ 中所有的图形都包括了 m_1 个 1-集团, m_1 个 n_2 是团,所有这些图形的结构是相同的,由于对每一个图形存在着 m_1 个单圆圈, $2m_2$ 个圆圈用一条线段连接形成 2-集团, $3m_3$ 个圆圈用两条或三条线段连接形成 3-集团,等等。显然,对具有一定粒子数 l 的 l-集团有着几个不同的型式,例如在式(16.25)中的两个 3-集团(我们将马上准确地定义型式是什么意义)。有了一组 $\{m_1 \cdots m_N\}$ 数,并不是圆圈的标号就固定了,了解这一点是很重要的。若我们考虑 $S \mid m_1 \cdots m_N \mid$ 中的一个图形,具有一定的圆圈与连接结构,而且固定了圆圈的标号,我们也能在 $S \mid m_1 \cdots m_N \mid$ 中找到另一个图形,这图形可以从第一个图形通过置换粒子数而得到。然而,并不是每一种置换都导致一个新的图形(例如,见式(16.25)中的第二个图形。这里我们可以任意置换粒子标号 8.9,11,不会得到新的图形;除非有新的粒子标号出现)。当然,在 $S \mid m_1 \cdots m_N \mid$ 中所有图形显示出不同型式的集团,它们不能通过粒子标号的置换彼此转换。

在 $S \mid m_1 \cdots m_N \mid$ 中的项的结构常常是相同的. 相加因子中的每一项都根据

$$S \mid m_1, \dots, m_N \rangle = [m_1 \, 1 - \, \text{$\mbox{$\mathbb{R}$}$} \, \text{$\mbox{$\mathbb{M}$}$}] \cdots [m_N \, N - \, \text{$\mbox{$\mathbb{R}$}$} \, \text{$\mbox{$\mathbb{M}$}$}]$$
 (16.30)

因此,若所有 m_l 个 l-集团都具有同样的值,则用式(16.30)表征的 N 粒子的图形可以写成 $\Pi_{l=1}^N(l-4)$ 然而,这是不对的,因为不同型式的 l-集团具有不同的值.在这观点上,我们必须指出集团的型式是什么意思.为此目的,只要指出什么情况下两个相等粒子数的图形是同样的集团型式就足够了.首先,这两个用来比较的集团并不需要包含粒子的相同标号.因为一个集团的值并不因简单地重新标号而改变,我们可以改变一个集团的粒子标号,使它与另一个集团的标号相同.然而,标号的次序不变.例如,若一个 3-集团包含标号 1,2,3,而另一个标号为 8,9,11,我们可以把 8,9,11 重新标号为 1,2,3,或把 1,2,3 重新标号为 8,9,11;重新标号的另外方法将变化其次序.若两个集团包含同样的粒子标号,则他们可以直接比较.若它们可以 凭移动粒子以及相应的连接后彼此转化,则它们是相同的(即同样型式).这里,粒子的标号也必须一致.根据这一规则,在式(16.25)中的两个 3-集团是不同的型式,相同型式的 3-集团为

在式(16.29)的最后一行,表示了 3-集团的四种可能的型式.它们不可能通过移动彼此转换.根据我们的定义,一个具有另外粒子标号的任意的 3-集团可以无例外地变换到这些型式中的一个.

显然, 1-集团只有一种型式, 2-集团只有一种型式, 但 3-集团有四种不同型式等等. 不同型式的 *l*-集团并不必须具有不同的值. 例如, 所有 *l*-集团的图形, 可以来源于粒子的置换, 具有相同的值(例如, 式(16.29)的最后一行的前三个3-集团).

令有 K_l 种不同型式的 l-集团.则式(16.30)中的每一个因子都可以根据型式分类. m_l 个l-集团可以分成 n_1 个型式为 1 的 l-集团, n_2 个型式为 2 的 l-集团,…, n_{K_l} 个型式为 K_l 的 l-集

团:

 $[m_l l$ -集团] = $[n_1$ 型式 1 的 l-集团] $[n_2$ 型式 2 的 l-集团]··· $[n_{K_l}$ 型式 K_l 的 l-集团] (16.32)

数 n_1 , n_2 , …, n_K , 必须满足以下条件

$$\sum_{i=1}^{K_l} n_i = m_l \tag{16.33}$$

因为加起来刚好是 m_i 个 l-集团. 例如图(16.24)的 14 粒子图形可以根据式(16.30)分成 [2.3-集团][2.2-集团][4.1-集团] (16.34)

这些因子的第一个可以写成

[23-集团] = [1个型式1的3-集团][1个型式2的3-集团] (16.35)

当然, 型式的标号是任意的. 由于所有一定型式的 ι-集团具有相同的值, 则式(16.32)可以写成

$$[m_l l - 集团] = [型式 1]^{n_l} [型式 2]^{n_2} \cdots [型式 K]^{n_{K_1}}$$
 (16.36)

现在我们已经把提供 $S \mid m_1 \cdots m_N \mid$ 的 N 粒子的图形分解成许多最小(不可再简化)的部分. 我们还需要合并一下在求和中的项.

让我们首先考虑 $S\{m...m_N\}$ 中的所有项,这里所有分图形(因子) 都是固定的(包括粒子的编号,连接线的位置等等),除了包括所有可能的分图形的 $[m_l l$ -集团]以外.在求和中的所有项具有相同的因子 $[m_1 1$ -集团]… $[m_{l-1}(l-1)$ -集团], $[m_{l+1}(l+1)$ -集团]… $[m_N N$ -集团],而只有 $[m_l l$ -集团]不同.

在 m_l l-集团中的粒子标号是固定的,因为在一个固定的因子中粒子的标号是不变的. 然而,这 m_l l-集团中的求和的每一项可以由完全不同形式的 l-集团所组成,并且具有 lm_l 个粒子可以以不同的方式在集团型式之间分布.

这些项的集合仍相当复杂. 因此,我们首先考虑在我们考虑范围内的有关的项的子集合,就是说那些在它们中每一个 l-集团由固定的粒子标号形成的. 由于现在粒子标号在每 $m_l l$ -集团中是固定的. 被考虑的两个图形的不同只是在于它们由特殊的 l-集团的型式所组成;即它们具有不同的满足条件(16.33)的数目 $\{n_1, \cdots, n_{kl}\}$ 的集合. 因此,若把所有数目集合相加就遍及了所考虑的子集合的所有项. 因子 $[m_l l$ -集团]属于图形的这个子集合,因此得

$$[m_l l-集团] = \sum_{\substack{n_1,\dots,n_{K_l}=0\\n_1+\dots+n_{K_l}=m_l}}^{m_l} [型式 1]^{n_1} [型式 2]^{n_2} [型式 K_1]^{n_{K_l}}$$
 (16.37)

同样的考虑可以对每一个 l. 因此,我们得到所有属于 $S\{m_1 \cdots m_N\}$ 的不同 N-粒子的图形的和,而且这里形成特殊集团的粒子的标号是固定的:

$$[m_l l- 集团] = \prod_{l=1}^{N} \Big(\sum_{\substack{n_1, \dots, n_{K_l} = 0 \\ n_1 + \dots + n_{K_l} = m_l}}^{m_l} [型式 1]^{n_1} [型式 2]^{n_2} [型式 K_1]^{n_{K_l}} \Big)$$
 (16.38)

一个集团内粒子标号的置换已经隐含在式(16.38)中了. 如我们已经了解的,这种置换既可以得到另外型式的集团因而也成为另一组数 n_1, \dots, n_{kl} 的集合,也可以不变化集团的型式,这样的话我们就得不到一个不同的 N 粒子图形.

我们现在必须考虑也属于 $S\{m_1\cdots m_N\}$ 的图形,这些图形的粒子标号属于另外一种分布.到现在为止还没有考虑过这些. 更多型式的图形是不存在的,因为给定粒子标号的集团的所有不同的图形已经包括在式(16.38)中. 所有到现在没有考虑过的图形都可以通过已经考虑过的图形置换粒子标号而得. 由于这种置换相当于变换积分变量,因此所有这类图形具有相同的值,我们只要将式(16.38)乘上一个校正因子就成. 总的粒子标号的置换有 N! 种. 然而,在一个 L 集团中的置换必须除掉,因为他们已经包含在式(16.38)中了. 因此,校正因子为

$$w \mid m_1, \dots, m_N \rangle = \frac{N!}{\prod_{l=1}^{N} (l!)^{m_l}}$$
 (16.39)

然而,这不是十分正确.用这个因子我们将把这样的置换计算在内,即两个同样型式的 L-集团中的置换.这样的交换不是新的图形只是对两个因子的重新排列而已,如我们在两个同样型式的 3-集团中所看到的那样:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 4 \\ 5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 4 \\ 3 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$
 (16.40)

对 l-集团的j 型式的可能置换有 n_j ! 种. 因此, 对[m_l l-集团], 给定了 n_1 , …, n_{kl} , 就包含了 n_1 !, …, n_{kl} ! 种这样的置换. 若我们想用(16.39)的因子, 我们必须对(16.38)除以 n_1 !, …, n_{kl} !, 这样最后的结果为

$$S\{m_1,\ldots,m_N\}=$$

$$N! \prod_{i=1}^{N} \frac{1}{(l!)^{m_i}} \left(\sum_{n_1, \dots, n_{K_i} = 0}^{m_i} \sum_{n_1, \dots, n_{K_i} = m_i}^{m_i} \frac{[\underline{\boxtimes} \underline{\precsim} 1]^{n_1}}{n_1!} \frac{[\underline{\boxtimes} \underline{\precsim} 2]^{n_2}}{n_2!} \dots \frac{[\underline{\boxtimes} \underline{\precsim} K_1]^{n_{K_i}}}{n_{K_i}!} \right) (16.41)$$

这式子可以用多项式定理简化:

$$\sum_{n_1,\dots,n_{K_l}=0}^{m_l} \frac{1}{n_1!\dots n_{K_l}!} [\mathbb{Z} \times 1]^{n_1}\dots [\mathbb{Z} \times K_l]^{n_{K_l}}$$

$$= \frac{1}{m_l!} (\mathbb{Z} \times 1 + \mathbb{Z} \times 2 + \dots + \mathbb{Z} \times K_l)^{m_l}$$
(16.42)

换句话说,求和 $S|m_l|$ 可以表示为对固定粒子标号的 l-集团的所有型式求和:

$$S|m_1,\ldots,m_N| = N! \prod_{l=1}^N \frac{1}{(l!)^{m_l} m_l!} (l - \text{ μ} \text{ μ})^{m_l}$$
 (16.43)

我们得到的主要简化是,我们现在只要去计算固定粒子标号的单一集团型式,而不再是整个 N-粒子图形.我们现在定义简写量如下

$$b_l(V,T) = \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} (l - \text{集团所有型式和})$$
 (16.44)

我们将在后面解释式(16.44)中的无量纲的量. 对每一个 l-集团的因子 $l!^{-1}$ 对应于式(16.43)的前面的因子. 前因子 $\lambda^{-3}(l-1)V^{-1}$ 反映了表达式的无量纲以及提供我们一个方法, 用已经尽可能简单的 b_l 来表达(16.43)式:

$$S[m_1, ..., m_N] = N! \lambda^{3N} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(b_l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l}$$
 (16.45)

正则配分函数中的因子 $Q_N(V,T)$ 因而为

$$Q_N(V,T) = N! \lambda^{3N} \sum_{|m_l, \dots, m_N|} \prod_{l=1}^{N} \frac{1}{m_l!} \left(b_l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l}$$
 (16.46)

正则配分函数为

$$Z(T, V, N) = \sum_{|m_{l}, \dots, m_{N}|} \prod_{l=1}^{N} \frac{1}{m_{l}!} \left(b_{l} \frac{V}{\lambda^{3}} \right)^{m_{l}}$$
 (16.47)

这里在求和号上的一撇表示求和只能对满足条件(16.26)的组 $\{m_1 \cdots m_N\}$. 若我们用巨正则配分函数,则该不方便的条件就没有了,

$$\mathscr{Z}(T, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^{N} Z(T, V, N)$$
 (16.48)

我们可以写

$$z^{N} = z^{\sum_{l} l m_{l}} = \prod_{l=1}^{N} (z^{l})^{m_{l}}$$
 (16.49)

则接着有

$$\mathscr{Z}(T, V, N) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{|m_{l}, \dots, m_{N}|} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_{l}!} \left(b_{l} z^{l} \frac{V}{\lambda^{3}} \right)^{m_{l}}$$
 (16.50)

这里, 第二个求和仍被条件 $\sum_{l} m_{l} = N$ 所限制. 然而, 由于还要对粒子数求和, 上式就相当于

$$\mathcal{Z}(T, V, N) = \sum_{m_1, m_2, \dots, =0}^{\infty} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l}$$

$$= \prod_{l=1}^{\infty} \left[\sum_{m_1=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l} \right]$$

$$= \prod_{l=1}^{\infty} \exp \left\{ b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right\} = \exp \left\{ \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \right\}$$
(16.51)

因此巨正则势立即可以计算出来:

$$\phi = -kT \ln \mathcal{Z} = -kT \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l$$
 (16.52)

现在我们将细致看看 b_l , 以及式(16.44)前因子的意义. 为此目的, 我们明显**地给出最小的两个**集团 l=1,2 的 b_l :

$$b_1 = \frac{1}{V} \text{ (1)} = \frac{1}{V} \int d^3 r_1 = 1$$
 (16.53)

$$b_{2} = \frac{1}{2\lambda^{3} V} \left[\boxed{1} - \boxed{2} \right] = \frac{1}{2\lambda^{3} V} \int d^{3}r_{1} d^{3}r_{2} f_{12}$$

$$= \frac{1}{2\lambda^{3}} \int d^{3}r_{12} f_{12} = \frac{2\pi}{\lambda^{3}} \int_{0}^{\infty} f(r) r^{2} dr$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda^{3}} \int_{0}^{\infty} \left(\exp\left\{ -\frac{U(r)}{kT} \right\} - 1 \right) r^{2} dr$$
(16.54)

这里,新的坐标 $R = (r_1 + r_2)/2$ 和 $r_{12} = r_1 - r_2$ 已代入到集团积分中进行计算.关于质量中心的坐标 R 的积分得到一个因子 V. 对所有的 l-集团作类似的代替 $R = (r_1 + \cdots + r_l)/l$,对 R 的积分也得一个因子 V. 因此给所有的集团积分乘以因子 1/V 是合理的. 在分开质量中心部分以后,集团积分不再与体积有关(若体积足够大). 积分随着粒子之间的距离的增加指数形式地减小,故人们可以把相对坐标的积分扩张到无限大不会有误差. 因此,我们有

$$\lim_{V \to \infty} b_l(V, T) = b_l(T) \tag{16.55}$$

对 63, 有四个不同型式的 3-集团的贡献,

$$b_{3} = \frac{1}{6\lambda^{6}V} \frac{1}{6\lambda^{6}V} \left[2 \right] + \left[2 \right] + \left[2 \right] + \left[2 \right] + \left[2 \right]$$

$$= \frac{1}{6\lambda^{6}V} \int d^{3}r_{1}d^{3}r_{2}d^{3}r_{3} \left[f_{12}f_{13} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} \right]$$

$$(16.56)$$

我们已经知道,前三项具有相同的值,因为可以任意对积分变量重新命名而且利用 $f_{ik} = f_{ki}$. 若最后以 $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3)/3$ 和 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ 代入,则有

$$b_{3} = \frac{1}{6\lambda^{6} V} \left[3V \int d^{3}r_{12} f_{12} \int d^{3}r_{13} f_{13} + V \int d^{3}r_{12} d^{3}r_{13} f_{12} f_{13} f_{23} \right]$$

$$= 2b_{2}^{2} + \frac{1}{6\lambda^{6} V} \int d^{3}r_{12} d^{3}r_{13} f_{12} f_{13} f_{23}$$
(16.57)

在式(16.57)中的第一个积分分解为因子而且可以用系数 b₂ 来表示, b₂ 在前面已经介绍过了. 实际上并不要对所有的 l-集团都重新计算, 只要计算一定的型式, 即所谓的不可约的 l-集团.

 $b_l(V,T)$ 是无量纲的数,它在热力学极限下与体积无关,只与温度有关,而且可以容易地成功地被计算出来.实际气体的所有热力学性质现在被集团积分 $b_l(T)$ 所确定.常常只要考虑最小的集团就够了:对低密度的气体,其逸度 $z = \exp\{\mu/kT\}$ 也很小($z \ll 1$).比较大的集团的贡献可以忽略.因此,对低密度,许多粒子形成一个大的 l-集团是概率很小的.然而,这在靠近相变是并不符合.在这样情况下,许多粒子能形成一个大的液滴.因此,在接近相变时许多项必须清楚地计算出来.从式(16.52)我们直接得到实际气体的压强为

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l$$
 (16.58)

若固定气体的粒子数密度来代替化学势(或 z), 则可以从条件(9.64)确定 z:

$$\frac{N}{V} = \frac{kT}{V} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} \Big|_{T, V} = \frac{z}{V} \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z} \Big|_{T, V} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} lb_l z^l$$
 (16.59)

式(16.58)与(16.59)为著名的迈尔集团展开公式(1937).

维里展开

式(16.58)与(16.59)隐含着实际气体的物态方程;然而,可以很方便找到这个方程的明确的展开式,这展开式与本书在热力学部分提到过的唯象的维里展开相对应.为此目的,我们把式(16.58)与(16.59)中的 z 消去.从(16.59)可以看到, z 只是依赖于Nx³/V.因此,这儿存在着一个级数展开

$$z = \sum_{l=1}^{\infty} c_l \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^l \tag{16.60}$$

其中 v = V/N. 系数 c_l 只与 b_i 有关. 若将式(16.60 代入(16.58), 在整理了 λ^3/v 的幂次后, 可以得到与式(16.52)类似的, 一个物态方程的级数展开, 即维里展开

$$\frac{pV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^{l-1}$$
 (16.61)

系数 a_l 也只与 b_l 有关. 尤其是对理想气体, $b_1=1$ 而 $b_l=0$ 对 $l \ge 2$,相应的 $a_1=1$ 而 $a_l=0$ 对 $l \ge 2$. 我们可以从 b_l 来确定 a_l . 为此目的,我们将式(16.61)乘以 λ^3/v 后代入级数(16.58)的 右边得:

$$\frac{p\lambda^3}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[\sum_{n=1}^{\infty} nb_n z^n \right]^l = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l$$
 (16.62)

若我们将上式的第一个求和按 z 的方次排列, 比较其系数就可得到 a_l的方程式如下:

$$b_{1} = a_{1}b_{1}$$

$$b_{2} = a_{1}2b_{2} + a_{2}b_{1}^{2}$$

$$b_{3} = a_{1}3b_{3} + a_{2}4b_{1}b_{2} + a_{3}b_{1}^{3}$$

$$b_{4} = a_{1}4b_{4} + a_{2}(4b_{2}^{2} + 6b_{1}b_{3}) + a_{3}6b_{1}^{2}b_{2} + a_{4}b_{1}^{4}$$

$$\vdots$$
(16.63)

这些方程可以成功地解出 a_l:

$$a_{1} = b_{1} = 1$$

$$a_{2} = -b_{2} = -\frac{2\pi}{\lambda^{3}} \int_{0}^{\infty} \left(\exp\left\{-\frac{U(r)}{kT}\right\} - 1 \right) r^{2} dr$$

$$a_{3} = 4b_{2}^{2} - 2b_{3}$$

$$a_{4} = -20b_{2}^{3} + 18b_{2}b_{3} - 3b_{4}$$

$$\vdots$$
(16.64)

为了补充, 我们将列出一个一般的没有推导的 a_l 的表达式:

$$a_{l} = -\frac{l-1}{l} \sum_{|m_{i}|} (-1)^{\sum_{i} m_{i}-1} \frac{(l-2+\sum_{i} m_{i})!}{(l-1)!} \prod_{i} \frac{(ib_{i})^{m_{i}}}{m_{i}!}$$
(16.65)

在式(16.65)中的求和遍布所有的组 m_i ,这些组满足下式条件

$$\sum_{i=2}^{l} (i-1) m_i = l-1 \quad m_i = 0, 1, 2, \dots$$
 (16.66)

式(16.65)包含 $l \ge 2$ 的情况,因为 $a_1 = b_1 = 1$.若限于前两项,则维里展开为

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - b_2(T) \left(\frac{\lambda^3}{v}\right) \tag{16.67}$$

这与式(16.12)完全相当,该式在前面我们用简单得多的理由获得($a = 2b_2\lambda^3$). 若我们用实际的伦纳德-琼斯势(见例 16.1)来计算第二维里系数 $b_2(T)$,则得

$$b_2(T) = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\infty \left[\exp\left\{ -\frac{U_0}{kT} \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right) \right\} - 1 \right] r^2 dr$$
 (16.68)

以 $r'=r_0/r$ 代入, 可得

$$b_2(T)\lambda^3 = 2\pi r_0^3 \int_0^\infty \left[\exp\left\{ -\frac{U_0}{kT} \left(\left(\frac{1}{r'} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1}{r'} \right)^6 \right) \right\} - 1 \right] r'^2 dr'$$
 (16.69)

因此量 $B_2(T) = -b_2(T)\lambda^3/r_0^3$ 是一个无量纲的数,只与参量 kT/U_0 有关. 若现在用式 (16.67)的状态方程确定了各种气体的最佳参量 U_0 与 r_0 ,而且将 $B_2(T)$ 相对于 kT/U_0 作图,则几乎所有气体可以具有同一条曲线,这曲线也可以从式(16.69)用数字法从理论上获得. 这曲线已经在此书的热力学部分提出来了. 若将实验结果得到的 $B_2(T)$ 与理论结果比较,可以看到有惊人的符合. 例如,对氩得到了值 $r_0 = 3.82 \times 10^{-10}$ m 以及 $U_0/k = 120$ K.



第 17 章 相变的分类

在这一章中,我们将对统计物理中很年轻的领域——相变物理——作一个概述.在本书的第一部分,我们已经提到固体、液体以及气体等凝聚态之间的相变.在下面,我们将展示另外一种相变,并且讨论它们先进的理论描述方法.这将提高读者理解这一很不相同的研究领域的最初文献的能力.

首先我们综述一下有关相变的知识,这些知识在本书的热力学部分已经介绍.根据吉布斯相律(3.4),一均匀的相具有两个强度量自由度(只要没有附加的自由度,如电或磁偶极矩).很多情况人们选择压强与温度(有时也用 T 与μ).第三个强度变量由吉布斯-杜哈姆公式(2.74)得出.

由于两相(固-液,固-气,或液-气)共存的假设,原来 6 个强度量利用吉布斯相平衡关系式可以消去 3 个.由于吉布斯-杜哈姆关系式(对每一相都有一个),一个强度变量保留着,它可以独立地固定(例如 T).然后,计算例如压强 p 作为 T 的函数,这导致在 p T 图上熔解、升华、以及蒸汽压曲线.三个相共存是三个相的交点,三相点.在这儿,系统的所有强度变量(T,p, μ)全固定了.这里有 9 个强度变量,但有 6 个吉布斯相共存关系,并附加 3 个吉布斯-杜哈姆关系式,因而以 μ_i , T_i , p_i , , i = 1, 2, 3 为变量的方程组具有唯一的解(相当于三相点).

很清楚,结构的重新排列联系着相变,例如对水.在冰结晶中,水分子在宏观距离上有序,而在液相里,这种有序消失了.然而,在液体里仍有一定的有序性,因为水分子(它们是电偶极子)相互靠得很近.只有在气相里,分子之间的平均自由程成为如此的大,以致其相互作用可以忽略,粒子的运动几乎是自由的了.

可以证明,在相变中大部分的结构的重排可以用所谓的序参量来描写(朗道,1937).这个序参量,在下面我们将一般用 ϕ 表示,显示了不同相之间的主要差异.这意味着在特殊的气-液相变临界点时,序参量的差别将消失,因为这时两相的差别已经不再存在.在这种情况下,例如, $\phi = \Delta \rho = \rho_1 - \rho_g$ 将是一个合适的序参量,同样(固定粒子数)可以是体积的差别 $V_g - V_l$ 或熵的差别.

对一定的相变找一个合适的序参量常常是困难的。我们将很快看到,对很多相变的定性的了解已经足够明白为什么有这样一个量 φ 时存在。尤其是,序参量在临近临界点时变得气小,因此在描写临界性质时可以作为一个展开的参量。

对一给定的温度,相变可以通过变化广延量,如体积、磁场等使之发生.因此人们常常通过图形来帮助描述相变, [[形表现了相应的外场随序参量的变化.

实验的研究,例如对液-气相变,并不是没有问题:在临界点(或在两相共存区域),压缩系数以及比热和体积膨胀系数都发散了;而且,气态与液态的密度的差别消失了.由于比热的发散,在临界点附近就很难达到热力学平衡.较小的温度涨落引起很大的状态变化.人们必须严格控制温度至少在 $\Delta T/_{1} \approx 10^{-2}$ 到 10^{-3} 之间才达到可接受的误差.

由于发散的膨胀系数,温度的偏差使得体积发生很大变化,即很强的密度涨落.微观小的液滴连续不断地形成又立即蒸发.因为这些小水滴的大小正与可见光的波长同样的数量级,因此在临界点有很强的光的衍射(临界乳元).

相变对许多热力学量呈现出显著的不连续性. 例如,在固定的压强和温度下(例如,水: $p=1.01325\times10^5$ Pa, $T_d=100$ °C)蒸发时,液态与气态的熵就有很大的不同(不同的方次),这就导致在蒸发温度 $T_d(p)$ 时熵的不连续性(参考图17.1).

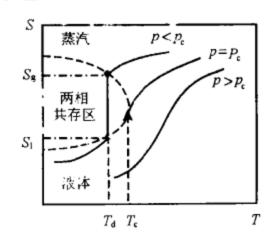


图 17.1 S-T图

熵的差别 $S_g - S_1$, 根据

$$\Delta Q = T_{\rm d}(S_{\rm g} - S_{\rm l}) \tag{17.1}$$

相对应于在蒸发温度 $T_d(p)$ 时获得蒸汽须给系统的热 ΔQ . 即所谓的蒸发热或潜热. 例如,在大气压下加热水,首先根据 $\Delta Q = C_p^l \Delta T$ 升高温度,一直升高到蒸发温度 $T_d(p)$ (例如, $T_d = 100$ °C). 继续加热,只要不是所有的液体都蒸发完了,温度不再升高. 所加的能量用来分开水分子的剩余键并增加熵从 S_1 到 S_g . 当所有的液体蒸发完了,再加热使得温度继续升高. 在蒸发温度时,相应的热容量 $C_p = T\partial S/\partial T|_p$ 为无限大.

相变时伴随着熵的不连续性称为不连续相变或第一级相变.另一方面,相变时熵连续则称为连续相变或第二级相变.

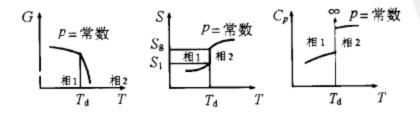


图 17.2 第一级相变时自由焓,熵,以及比热作为温度的函数

为了得到更一般的相变的唯一的分类法,我们从吉布斯自由焓 G 出发(在文献中人们常常用巨正则势 Φ). 把自由焓作为自然变量的函数是比较方便的,例如, $G(N,T,p,H,E,\cdots)$.

除了粒子数以及温度以外,进一步出现的强度量如压强、磁场、电场等等,这些代表了可以由外界控制的状态变量.然后相应的广延量像熵、体积以及磁偶极矩和电偶极矩都可以根据下式得到

$$\Psi = \pm \left. \frac{\partial G}{\partial h} \right|_{N_{\text{max}}} \tag{17.2}$$

这里我们用字母 h 表有关的场变量, ϕ 为其共轭的场量. 一般讲这是与有关的序参量联系的一个简单的方法, 为了这理由, 我们用同样的符号(例如, 压强→体积, 温度→熵, 磁场→磁偶极矩, 等等)

对第一种相变, 自由焓关于外场的第一级导数是不连续的:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{N, p, \dots} \qquad V = \frac{\partial G}{\partial p}\Big|_{N, T, \dots} \qquad d_z = -\frac{\partial G}{\partial H}\Big|_{N, T, \dots}$$
(17.3)

这不连续性使得高级的导数产生发散,如比热 C_p ,压缩系数 κ ,膨胀系数 α ,或磁化率 χ (见图 17.2):

$$C_{p} = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{p} = -T \frac{\partial^{2} G}{\partial T^{2}} \Big|_{p}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^{2} G}{\partial p^{2}} \Big|_{T}$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^{2} G}{\partial p \partial T}$$

$$\chi = \frac{\partial D_{z}}{\partial H} \Big|_{T} = -\frac{\partial^{2} G}{\partial H^{2}} \Big|_{T}$$
(17.4)

例如,在液-气相变中, C_p (同时有 κ 与 α)发散.我们可以不用计算而立即估计到这结果,若我们考虑到在液体与蒸汽共存时,蒸汽的压强是温度的函数,当 T = 常数时,必然有 dp = 0,或 p = 常数时,必然有 dT = 0.

蒸发、熔解、升华都是一级相变,因为它们都需要潜热. 然而,要注意,有一些过程叫做熔解却不是我们意义上的相变. 例如,玻璃在加热时变成粘滞体,最后成为液体. 这相当于粘滞性的连续变化,过程中没有突变发生. 而且玻璃固态时不是结晶体,而是非晶体的结构,在加热时不会发生突变. 因此,即使在室温时,玻璃实际上也只能看作液体(然而,是一种粘滞性极端大的液体). 与水的固-液相变比较起来,玻璃熔化时的有序程度没有变化. (依此类推,同样

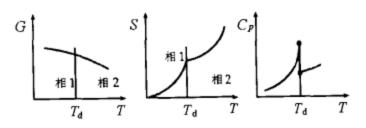


图 17.3 第二级相变的自由焓、熵和比热 作为温度的函数

的论证可以适用于油脂类以及其它有机物质).

对二级或更高的 n 级相变,自由焓的第一级导数是连续的;然而,第二级导数如比热或磁化率,或 n 级的导数不连续或发散.在图 17.3中,在 T_d ,相当于熵的转折点处,比热出现不连续.

没有外磁场下的转变成超导是这种相变的

一个例子. 重要的是, 很多类型的二级相变不是相当于熵的转折点, 而是在 $T = T_d$ 处出现垂直的斜率.

由于比热的特殊形状,这种相变被称为 λ 和变(见图 17.4). 一个很有趣的例子是⁴He 转变成超流状态(见例 13.1). 另外的例子是合金的重新排列(有序-无序的转变),在一定的物质中转变成铁电体,以及在晶格中方向的重新排列.

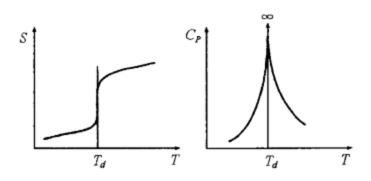


图 17.4 对 λ 相变的熵与比热作为温度的函数

从图形的比较可以看出第一类相变与 λ 相变的有特色的不同. 后者的相变的开始是可以估计的, 因为在到达相变温度前比热 C_p 已经急剧的增加, 而第一类相变的发散只在两相共存时出现. 然而, 要注意, 若趋近临界温度, 则第一类相变会转变成第二类相变. 例如, 对 $T < T_c$, 熵在液-气相变时是不连续的, 但温度趋向 T_c 时, 这不连续越来越小. 最后, 到 $T = T_c$, 或 $p = p_c$, 熵的不连续消失, 得到一垂直的斜率, 这相当于 λ 相变.

因此,相变的级数依赖于进行研究的特殊条件.在任何情况下,相变总是与自由焓的一个非解析的行为联系着.因此,我们可以这样来判断相变,若发现某一点上自由焓或巨正则势变成非解析的了,则相变发生.无论如何,可以用下式来计算

$$\phi = - pV = - kT \ln \mathcal{Z} \quad \text{iff} \quad \mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N, V, T) \quad (17.5)$$

不幸的是,在这样的框架下,只有几个相互作用清楚的模型系统才能处理.

然而,用杨振宁-李政道(1952)发展的方法,我们可以得到这种非解析如何发生的概况.为此目的,我们考虑液-气的相变.粒子之间的相互作用位能用伦纳德-琼斯势或塞尔朗特势(见例 16.1).对大密度,正则配分函数(给定的体积与很大的密度)

$$Z(T, V, N) = \frac{\lambda^{3N}}{N!} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \exp\{-\beta \sum_{i \le k} U_{ik}\}$$
 (17.6)

常常为零. 这就是说, 粒子数增加, 粒子之间的平均自由程变成很小. 在 $\sum_{i < k} U_{ik}$ 中很多项的粒子距离很小, 相应的 U_{ik} 就很大, 在积分中的指数因子变成几乎为零地小. 因此, 只有当 $N \leq N_{\text{max}}(V) \approx V r_0^{-3}$ 时的配分函数(17.6)对(17.5)有贡献, 其中 r_0 表示势能硬核的范围. 在这种情况下, 巨正则配分函数可以被考虑为变量 z 的 N_{max} 次多项式. 大家知道, 这样一多项式可以根据下式分解为乘积

$$\mathscr{Z}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{N_{\text{max}}} Z(N, V, T) z^{N} = \prod_{k=1}^{N_{\text{max}}} \left(1 - \frac{z}{z_{k}}\right)$$
 (17.7)

其中 z, 为

$$\sum_{N=0}^{N_{\text{max}}} Z(N, V, T) z^{N} = 0$$
 (17.8)

的复根(图 17.5)

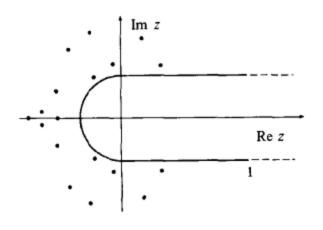


图 17.5 元 在复平面上的分布

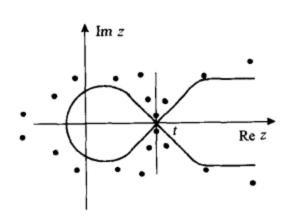


图 17.6 热力学极限下,相变时之的分布

当然,由于系数 Z(N,V,T)是实数,复数共轭的根必须是成对的.根 $z_k(V,T)$ 为 V与 T 的函数,而且它们的数目 $N_{\max}(V)$ 随着体积正比地增加.因此式(17.8)的解不可能位于实 z 轴,因为所有的 Z(N,V,T)都是正数.从这事实,我们可以相信,分别对有限的体积或有限的 $N_{\max}(V)$,巨正则势(17.5)或压强必须在实轴上显示解析性质.函数

$$-\frac{\phi}{V} = p = \frac{kT}{V} \ln \mathcal{Z} = \frac{kT}{V} \sum_{k=1}^{N_{\text{max}}} \ln \left(1 - \frac{z}{z_k}\right)$$
 (17.9)

对所有 $z_k \neq z$ 的点是完全解析的,尤其是在 z 轴上. 然而在热力学极限时, $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$,N/V= 常数, z_k 的数目趋向无穷多,所以这些可以无限地接近实轴. (见图 17.6). 则巨正则势在实轴上只能分段地解析(一个函数在一点 z 上被称为是解析的,若它能够围绕 z 展开幂级数),相变就在这一定的地方发生了.

注意根据这考虑, 实数的(数学上)非解析只有在热力学极限下才是可能的.

这特别是指,在严格的意义上说,对一个小的系统(几个粒子)不能有相变,然而对很小的系统,统计的处理仍然是一个粗糙的近似.

然而,即使对有限的粒子数,热力学量的变化可以是如此地突然,即它们完全不能用实验的方法与实际的非解析分清.根据杨振宁-李政道的理论,极限函数

$$F(z,T) = \lim_{V \to \infty} \left(\frac{1}{V} \ln \mathcal{Z} \right) = \frac{p(z,T)}{kT}$$
 (17.10)

具有以下的重要性质

1. 对所有正的实数 z 都是很好定义了的.

- 2. 它是一个连续的单调增加的 z 的函数.
- 3. 它与体积的形状无关, 只要不是形成一种"病态"的状况, 即表面的增加大于 $V^{2/3}$.
- 4. 当 V→∞时, 在任何解析区域, 量(1/V) lnZ 平稳地收敛到极限函数 F(z).
- 5. 偏导数 $(\partial/\partial \ln z)F(z)$ ($\equiv 1/v$, 这点读者可以作为一个练习证明)在 F(z)解析的区域也是解析的.

在 F(z)解析的区域,系统的行为像一简单的均匀相. 其"状态方程" p = kTF(z, T)(参考式(17.10))以及 $1/v = (\partial/\partial \ln z)F(z)$ 为解析而且没有不连续,正如刚刚讨论过的. 若我们进入根 z_k 出现在实轴上的区域,状态方程变得不稳定,预告将转变到另外的相. 相共存只有在解析区域的边界上才是可能的. 特别是,围绕 z=0 的区域与气相一致(因为经典的理想气体, $z=N\lambda^3/V\ll1$).

顺便提到,可以推导在根 z_k 与迈尔集团积分 $b_l(V,T)$ (见第 16 章)一个有趣的关系式:若在 $|z/z_k|$ < 1(对所有 k)的范围内把在式(17.9)中的对数围绕 z=0 展开,

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^{N_{\text{max}}} \left(-\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l} \left(\frac{z}{z_k} \right)^l \right) = \sum_{l=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{Vl} \sum_{k=1}^{N_{\text{max}}} \left(\frac{1}{z_k} \right)^l \right) z^l$$
 (17.11)

与式(16.62)比较可以得

$$b_l(V, T) = -\frac{\lambda^3}{Vl} \sum_{k=1}^{N_{\text{max}}} \left(\frac{1}{z_k}\right)^l$$
 (17.12)

显然,在围绕 z=0 的一定范围内,集团展开可以正确描述气相;然而,接近相变是就不成了,因为关于 z 的幂级数展开已经不可能.

对应态定律

在有关麦克斯韦结构的章节里我们已经看到液-气相变可以用范德瓦耳斯方程来描写. 若把状态方程用所谓的简约变量来描写(参考式(3.25-27)):

$$\overline{p} = \frac{p}{p_c} \qquad \overline{v} = \frac{v}{v_c}, \qquad \overline{T} = \frac{T}{T_c}$$
 (17.13)

可以得到下面量纲一的方程:

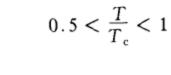
$$\left(\overline{p} + \frac{3}{\overline{v}}\right)(3\overline{v} - 1) = 8\overline{T}$$
 (17.14)

可以看到没有与物质有关的参量出现.因此,所有"简单"的实际气体,若他们用范德瓦耳斯方程描写已经足够准确,则它们以简约变量遵从同样的状态方程(17.14).例如,稀有气体,N₂,O₂,H₂,CO,CH₄,等等;即气体不包含电偶极矩,而且其原子或分子即使在液相也没有很强的相关.这个结果首先由范德瓦耳斯发现,被称为对应态定律.

有意思的是,类似的结果对气体的其它性质也对. 例如,若把简约蒸发热 $\Delta Q/T$ 相对于 $p(v_g-v_l)/T$ 画出,可以在实验上发现,对所有简单气体具有一共同的曲线,而这曲线在 $0.5 < T/T_c < 1$ 时近似为直线,其斜率为 5.4,

$$\frac{\Delta Q}{\frac{T_c}{p(v_g - v_l)}} = 5.4 \tag{17.15}$$

对



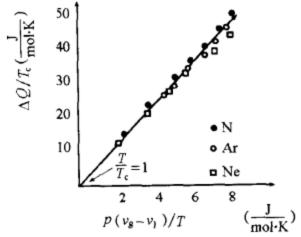


图 17.7 简约蒸发热

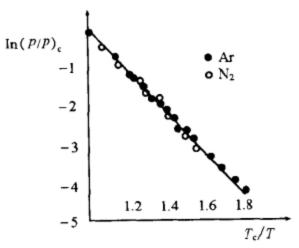


图 17.8 简单液体的蒸发压强

克劳修斯-克拉贝龙方程的压强与温度的关系可以写成

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{s_{\rm g} - s_{\rm l}}{v_{\rm g} - v_{\rm l}} = \frac{\Delta Q/T}{v_{\rm g} - v_{\rm l}} \tag{17.16}$$

$$\frac{\frac{\mathrm{d}p}{p}}{\frac{\mathrm{d}T}{T^2}} = \frac{\Delta Q}{\frac{p(v_{\mathrm{g}} - v_{\mathrm{l}})}{T}} = \frac{\frac{\Delta Q}{T_{\mathrm{c}}} T_{\mathrm{c}}}{\frac{p(v_{\mathrm{g}} - v_{\mathrm{l}})}{T}} = 5.4T_{\mathrm{c}}$$

$$(17.17)$$

若将其积分从 T 到 T_c 或从 p 到 p_c , 与式(17.10)类似可以得到:

$$\ln \frac{p}{p_c} = 5.4 \left(1 - \frac{T_c}{T} \right)$$
 $\forall t$ $0.5 < \frac{T}{T_c} < 1$ (17.18)

因此,对简单气体或液体,蒸汽压在简约变量中也具有同样的形式,这已经被实验很好地证实 (见图 17.8).与例 3.2 比较可以得到,对于1摩尔可得

$$\frac{\Delta Q}{RT_c} = 5.4 \tag{17.19}$$

然而,这蒸发热与临界温度之间的近似关系,只有在离开临界点足够大的距离时才对 $(0.5 < T/T_c < 0.7)$,因为我们已经在例 3.2 中假定了 $v_g \gg v_l$.

临界指数

相变的一个基本问题是系统在临界点附近的行为. 如我们已看到的,有一些热力学量在这一点上发散,而且其序参量消失. 然而,人们可以使这种叙述更精确些,若能使临界点附近的多数重要性质从一个温度的函数推导出来. 为此目的人们用一个指数定律,其指数被称为临界指数. 对液-气相变,需要六个指数,通常的标准符号为 α , α' , β , γ , γ' , δ . 序参量 $\rho_1 - \rho_g$ 在 $T \rightarrow T$ 。时以如下规则消失

$$\Psi = \rho_1 - \rho_g \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta} \tag{17.20}$$

在临界体积时的比热 $C_{V=V_c}$ 在 $T \rightarrow T_c$ 时的发散以两种不同的方式, 依赖于从那一方面趋向于临界温度:

$$C_{V=V_{c}} \propto \begin{cases} \left(\frac{T}{T_{c}} - 1\right)^{-\alpha} & \text{若} \quad T \mid_{\rho \approx \rho_{c}} \geqslant T_{c} \\ \left(1 - \frac{T}{T_{c}}\right)^{-\alpha'} & \text{若} \quad T \mid_{\rho \approx \rho_{c}} \leqslant T_{c} \end{cases}$$

$$(17.21)$$

压缩系数被发现有类似的性质,

$$\kappa \propto \begin{cases} \left(\frac{T}{T_{c}} - 1\right)^{-\gamma} & \text{若} \quad T \geqslant T_{c} \\ \left(1 - \frac{T}{T_{c}}\right)^{-\gamma'} & \text{若} \quad T \leqslant T_{c} \end{cases}$$
 (17.22)

最后的指数描写了临界的等温线,

$$p - p_c \propto |\rho - \rho_c|^{\delta} \qquad \text{If} \qquad T = T_c \tag{17.23}$$

下表包含了一些简单气体的临界指数的实验值.

指数	Ar	Xe	CO ₂	³ He	⁴ He
α΄	< 0.25	< 0.2	0.124	0.105	0.017
a	< 0.40	_	0.124	0.105	0.017
В	0.362	0.35	0.34	0.361	0.354
γ΄	1.20	-	1.1	1.17	1.24
γ	1.20	1.3	1.35	1.17	1.24
ô	_	4.4	5.0	4.21	4.00

另外,根据对应态理论,简单气体还显示了非常类似的行为(只有 4 He 的 α , α' 指数显示了较大的偏离,这说明 4 He 在临界温度 $T_c \approx 5.2 K$ 以下不是一简单的流体). 我们要注意,从实验来确定临界指数是很困难的,而且包含了较大的误差.

非常类似,对另外的相变也可以定义临界指数.可以证明很多二级相变也可以用同样的临

界指数来描述, 在下面, 我们将首先尸冬种例子来给出相变这广阔领域的一个概况.

相变举例

a. 磁相变

一定的物质像铁、钴、镍在固定的温度 T_c 下(居里温度)显示出铁磁性. 同样由本身没铁磁性的元素合成的合金也具有铁磁性(Cu_2MnAl , Cu_2MnSn). 与在居里温度以上所显示的顺磁性比较,铁磁性物质被几个特殊的性质所表征. 对顺磁质达到饱和需要磁场强度为 $10^9A \cdot m^{-1}$ 的数量级,而对铁磁质只要几个 $10^5A \cdot m^{-1}$ 就行了. 铁磁质的初始磁化率几乎比顺磁质大 9 个数量级. 去掉外磁场后,有永久磁矩保留在铁磁质中,它强烈地依赖于物质的预先力学及热学处理. 铁磁性只能在具有界限分明的晶体结构的固体中出现.

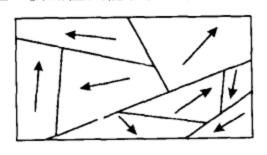


图 17.9 外斯面积(示意图)

根据外斯(P. A. Weiss, 1907)提出,铁磁质的特性关系到这样的事实,即没有磁化的铁磁质,其原子磁矩也不是统计分布的,而是在约十分之一毫米数量级的范围内排列着(外斯面积)(见图17.9).

外斯面积因此具有一自发的的宏观磁矩. 然而, 在一没有磁化的铁磁质中, 这简单的自发磁化的外斯面积仍然是无规指向, 因此作为整体仍表现出无磁性.

原子偶极矩的自发排列是由于电子的交换相互作用,使得磁矩相互耦合起来了.在讨论顺 磁质时我们忽略了这相互作用.

自发的磁化在各个外斯面积之间不是突变的,而是在约为 300 个原子的范围内连续地变化 (布洛赫墙). 若把一个原来没有磁化的铁磁质物质放在外磁场中,单个的偶极子并不是以相互 独立的方式去排列而抗拒热运动,而是已经排列好的外斯面积通过布洛赫墙的运动扩展到了没有排列的区域. 在较强的外磁场中,整个外斯面积也会自发地倒转它们整个偶极矩. 这解释了铁磁质很大的磁化率以及较小的磁场强度就得到饱和磁化的原因.

布洛赫墙的运动可以被考虑为因结构缺陷、杂质、晶体边界等等的影响所致. 因此物质的 初始处理是很重要的.

将外磁场去掉后,由于原子偶极子之间的耦合留下了物质的剩余磁化 $d_{m,r}$. 要想去掉它必须加一定的反向磁场 H_c . 这种磁化显示了很强的依赖于外磁场的磁滞行为(见图 17.10).

原子偶极子的耦合能量为 0.1eV 数量级. 若温度升高超过一个值,该值相当于热能 kT_c ,偶极子之间的键破裂,偶极子成为统计独立,导致在温度 T_c 以上的顺磁质性质. 其磁化率满足居里-外斯定律,

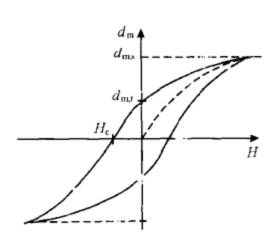
$$\chi = \frac{\mathrm{d}d_{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}H}\Big|_{T} = \frac{C}{T - T_{\mathrm{c}}'}, \quad T \gg T \quad (17.24)$$

在式(17.24)引进的温度 T'_{c} , 在很多情况下要比相变的居里温度大(例如, 镍的 T_{c} =631K, 见图 17.11).

在临界温度 T_c 附近,磁心率也可以用临界指数来描述,

$$\chi \propto \begin{cases} \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|^{-\gamma} & \text{其中} \quad \gamma \approx 1.33 \quad \text{对} \quad T \geqslant T_c \end{cases}$$

$$\left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-\gamma'} & \text{其中} \quad \gamma'' \approx 1.33 \quad \text{对} \quad T \leqslant T_c \quad \text{图 17.10} \quad 磁滞曲线(虚线为初始磁化) \end{cases}$$



(17.25) 在居里温度 T_c 以下,即使没有外磁场,也存在外斯面积的自发磁化强度(见图 17.12).在很小一点正的磁场下($H\rightarrow 0^+$),自发磁化强度是相变的序参量.对 $T\rightarrow T_c$,其以如下规则消失

$$d_{m}(T, H \to 0^{+}) \propto \left(1 - \frac{T}{T_{c}}\right)^{\beta}$$

$$\beta \approx 0.33 \tag{17.26}$$

其中

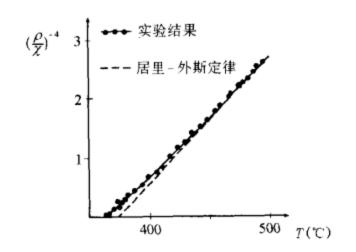


图 17.11 镍的质量磁化率在 $T_c = 357$ [°]C 附近, = 385°C, ρ 为密度

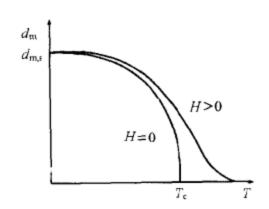


图 17.12 在居里温度以下的自发过化,没有 磁场(H=0)与有磁场(H>0)两情况

序参量的临界指数 β 几乎与液-气相变具有相同的值, γ 与 γ '也与前面的值同一数量级. 对 $T = T_c$,序参量与相变是连续的. 对 $T < T_c$,磁化强度作为外磁场的函数发生跳跃,相变为一级相变.

在等温时,若我们将磁化强度 dm 作为作为磁场强度的函数画出来,可以获得示意图(没有磁滞分支)图 17.13,该图与液-气相变图很相似.

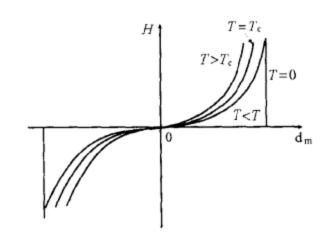


图 17.13 理想铁磁质的等温线

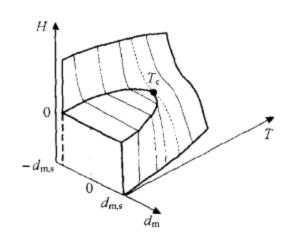


图 17.14 理想铁磁质的相图

从上面两个图可以构成理想铁磁质的相图(图 17.14). 临界等温线 T=T。可以用下式描述

$$H \propto |d_{\rm m}|^{\delta}$$
 对于 $T = T_{\rm c}, d_{\rm m} \approx 0$

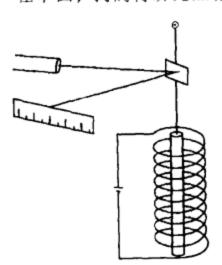
其中

 $\delta \approx 4.2 \tag{17.27}$

与式(17.23)相似. 另外, 临界指数与相应的液-气相变指数符合得很好. 人们发现这临界指数的(近似)符合发生于很多第二类相变(对 $T=T_c$, 液-气相变与顺磁质-铁磁质相变都是第二类相变).

因此,第二类相变显示了一个近似普适的性质,它与相互作用的细节无关,只与系统的全局的性质,如大小,组分数,以及相互作用范围有关.只有在重整化群理论被建立以后(威尔逊(K.Wilson)1971),该理论也在量子场论中有巨大的重要性,也许有可能从理论的观点来建立这普适的假设(费希尔(Fisher)1966,格里菲斯(Griffiths)1971).

在下面,我们将研究磁相变的一些重要的微观性质.



根据式(8.40),原子磁矩与总的角动量成正比.若一片磁化的铁在一个强的反向场中被重新磁化,这将变化铁的角动量.若这铁棒被吊着而能自由转动,与角动量变化相应的扭转力矩将使铁棒转动.

这一效应,首先由爱因斯坦与德哈斯(1915)所研究,用来确定回转磁因子 g(图 17.15).实验发现,根据式(8.40)确定 g \approx 2,即原子对磁矩的贡献仅仅由于电子的自旋(j = s, l = 0).显然,只有在电子的自旋之间才有足够强的相互作用使动量矩自动排列.然而,这相互作用不是经典的磁偶极子与磁偶极子之间的相互作用,那是太弱了,而是量子力学的

图 17.15 爱因斯坦与德哈斯的实验 交换相互作用. 由量子力学给出, 两个电子的这种相互作用能量, 因两粒子的波函数的反对称性, 分直接与交换两部分(见本系列的第一卷):

$$K_{ij} = \int \Psi_i^* (1) \Psi_j^* (2) U_{ij} \Psi_j (2) \Psi_i (1) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad 直接部分$$

$$I_{ij} = \int \Psi_j^* (1) \Psi_i^* (2) U_{ij} \Psi_j (2) \Psi_i (1) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad 交换部分$$
 (17.28)

相互作用能量为 $K_{ij} \pm I_{ij}$, 这里 + 号表反平行自旋, 而 - 号表平行自旋. 在平行与反平行自旋结构之间的能量差为

$$\varepsilon_{\uparrow\uparrow} - \varepsilon_{\uparrow\downarrow} = -2I_{ij} \tag{17.29}$$

若 $I_{ij}>0$,自旋平行优先,若 $I_{ij}<0$,反平行优先(图 17.16).现在已很清楚,铁磁性只有在物质中有足够的电子具有不成对的自旋,它们的贡献不被相互抵消时才能出现.而且,波函数的重叠必须足够大使得有足够大的值.交换相互作用随着电子之间距离的增加很快减小;因此,实际上只有晶格上很靠近的相邻原子才对相互作用有贡献.



图 17.16 表示不同磁系统的示意图

在铁、镍、钴中,没有成对的 3d 电子对铁磁性具有重要贡献. 锰有 5 个没有成对的 3d 电子; 然而,它不是铁磁质;但是,很多锰的合金如 MnAs, MnBi,和 MnSb 是铁磁质.

从测量具有四个不配对的 3d 电子的铁的饱和磁化强度,可以得到平均每原子 2.2μB 的磁矩. 因此,每个原子平均有 2.2 个电子对磁化强度有贡献.

铁磁质的区域结构可以这样来理解,即体系在一定的温度下倾向于减小自由能,也就是它要减小能量而增加熵.然而,不但这交换能对自由能有贡献,磁场能也有贡献.若全体物质被均匀地磁化,则后者将非常大,并且可以抵消由于自旋平行排列所减小的能量.另一方面,若物质被分为很多自发的磁化区域,则不但磁能减小,熵也增加.

正如一个强大的正的交换积分 I_{ij} 强迫自旋平行排列,一个强大的负的 I_{ij} 导致自旋反平行的排列. 具有自发的反平行排列的磁矩的物质称为反铁磁性物质. 反铁磁性只有在高到某一温度(类似居里温度)才能观察到,该温度称为条耳(Néel)温度.

在奈耳温度时,变化到顺磁质的相变开始. 当然,反铁磁质不显出自发的磁化;然而,相变显示了在磁化率上有一个转折点(图 17.17). 在奈耳温度以上,其行为与居里-外斯定律类似,

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} \qquad \text{\vec{X}} \qquad T \gg T_{\text{N}} \qquad (17.30)$$

若相邻原子的反平行偶极子(例如合金中不同的原子)具有不同的值,一自发的磁化将出现.这种物质称为铁氧磁材料.它们有比铁磁质小得多的饱和磁化强度.它们的磁滞曲线在很大范围

内被补充别的原子所影响。而且很多铁氧体磁性物质几乎是绝缘体。因此,它们被用在变压器与螺线管上,因为不会由于扰动电流而引起损失。

b. 有序-无序的相变

对这种类型的相变,低温相具有一定的原子或分子的有序,这有序在转变温度以上就消失了.有序指的是原子或分子在晶体格架上顺序(位置有序),或对一定的分子相对的相互之间的方向(方向有序).原则上,固-液以及固-气的相变都属于这种有序-无序的相变.然而,按照惯例,在这范畴中只考虑固体-固体的相变(否则的话几乎所有的相变都要属于这种类型).位置有序

除了各种晶体结构重新排列以外,变化原子在晶格中的次序也发生在某些合金中,例如,类型 AB(CuZn)或 $A_3B(Cu_3Zn)$. 温度为 T=465°C时,在 β 黄铜(CuZn)中的相变已经知道很长时间了。在低温时,黄铜具有 CsCl 结构,在这结构中,铜与锌在不同的子格子中以非常有序的方式排列(图 17.19).

然而, 在转变温度以上, β 黄铜转变成体心立方结构, 统计地分布 Cu 与 Zn 原子. β 黄铜在靠近转变点时比热的特点表明是一种 λ 转变(二级相变)(图 17.20). 在这儿的序参量为有序层的平均比值(图 17.18). 更精确点说:令在合金中有 N 个 A 原子和 N 个 B 原子. 在子晶格 1 中有 A 原子(1+r)N/2 个,则在子晶格 2 中有(1-r)N/2 个 A 原子.

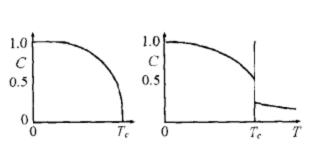


图 17.18 β黄铜的结构, 上:有序,下:统计分布

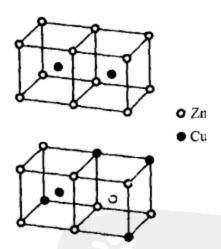


图 17.19 序参量与温度的关系 a) β 黄铜, b) AB₃ 形式的合金

两子晶格中剩下的自由晶格位置放 B原子, 例如在子晶格 1 中有 B原子(1-r)N/2 个, 则在子晶格 2 中有(1+r)N/2 个 B原子. 若 A原子和 B原子在两个子晶格中均匀地统计分布,则 r 为零, 若子晶格 1 中只有 A原子或 B原子,则 $r=\pm 1$.

与 AB 形式的合金相反, 在 AB_3 形式的合金的相变是第一类相变。序参量在相变温度 T_c 有一不连续, 而且相变需要潜热。

方向有序

方向有序的典型例子是在 $NaNO_2$ 中发现的. 在低温相中($T_c = 163$ °C), NO_2 分子相对于分子平面排成一行. 然而, 对 $T > T_c$ 时, 它们自由地绕着氧原子组成的轴转动成完全统计的方向. 由于 NO_2 分子具有很强的电偶极矩, 则一自发的(宏观的)电偶极矩就出现在在低温相(见图 17.21).

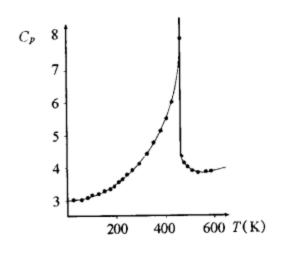


图 17.20 β 黄铜的比热

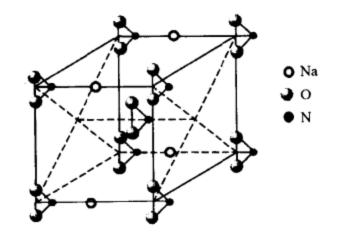


图 17.21 铁电体相中 NaNO₂ 的正交晶体单位元

与铁磁性物质类似,人们把具有自发方向的电偶极矩的物质称为铁电性物质.其序参量为NO5分子的平均方向.

另一些方向有序的例子为卤化铵, NH₄Cl, NH₄Br, 以及 NH₄I等.

 NH_4^+ 在四方体晶格里有两个不同的方向(见图 17.22). 在临界温度以上,两个方向均作统计分布;在 T_c = 256K 以下,所有在 NH_4 Cl 的四方体晶格都具有相同的方向,而 NH_4 Br 在 T_c 以下时,四方体交替着两个方向.

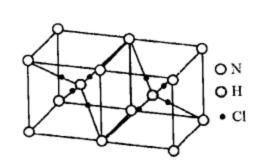


图 17.22 在 NH₄Cl 中的 NH₄⁺ 可能取向

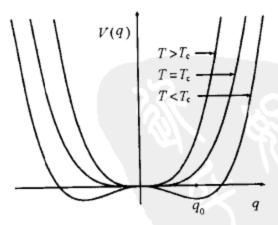


图 17.23 非谐振的与温度有关的势能

c. 位错与铁电相变

这种类型的相变是原子或分子在晶格中的位移.这种位移发生在正则振动(相应的广义坐标为q)的本征矢方向,它的势能随着温度变化(见图 17.23).人们也称为晶格振动的"软化"或相应声子的凝聚.在 T_c 时,势能在q=0处二级导数为零.在 $T<T_c$ 时,有关粒子出现新的稳定平衡.相应的拉长 q_0 可以与电偶极矩联系起来(极化光学声子).

在这种情况下,一自发的电极化在转变温度以下发生,即铁电或反铁电性质,依赖于相邻单元之间的电偶极矩是平行还是反平行.对 $T>T_c$,介电常数随着温度升高而减小,类似于顺磁质的磁化率(顺电相).

位错相变伴随着铁电性质的一个例子为钛酸钡($BaTiO_3$). 在 $T < T_c$ 时离子的拉伸表示在图 17.24 中. 每一个单元的电偶极矩的数量级为 $D_e \approx 1.04 \times 10^{-10} em$, 相当于 Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 离子与 O^{2-} 离子的位移近似为 $0.15 \times 10^{-10} m$.

反铁电物质的例子为钙钛矿 PbZrO₃ 和 PbHfO₃. 纯粹的位错与纯粹的有序-无序相变是极限的情况. 人们常见的是混合形式的相变, 有些原子是位移了而另一些则假设有方向或位置的有序.

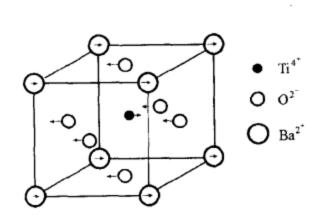


图 17.24 在 BaTiO3 中离子的位移

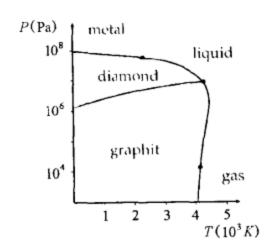


图 17.25 12C 的相图

d. 晶体结构的重新排列

很多物质的固相可以有不同的晶体结构, 依赖于压强与温度(对合金, 也依赖于组成). 例如, 对冰, 压强达到 8×10^8 Pa 以上时, 已经知道有六种同质异形体存在(冰 I …冰 VI), 在 $p\approx10^5$ Pa 的普通的冰只是其中之一.

某些非金属在非常高的压强下可以转变成金属。若没有适当的催化剂存在, 固体-固体的相变将进行得很慢。例如, 金刚石在大气压下实际上是不稳定的(见图 17.25). 锡在 13.2℃以下从四方体对称的金属相(β -Sn)转变成具有金刚石结构的半导体相(α -Sn), 但这也是进行的非常慢(锡瘟).

e. 液晶

在某些有机物质中,有具有高分子量以及长条形的分子,在熔化过程中,分子的长距离的有序不会遗失.即使在液相,分子也有一定的有序,可以用一个与位置有关的矢量 n(x, y, z) l 来描写.与普通的液体比较,液晶不是各向同性的.依赖于指向的种类,人们可以区分不同的型式(图 17.26).在向列相,分子有一定的方向优势,即 z 方向,与 x 方向及 y 方向没有关联.

在另一方面, 层列相以分子一定优势方向分成层次, 每一层又有一些次结构出现. 每层之间可以彼此滑动. 在一层内, 分子可以与 xy 方向没有关联地任意分布(层列相 A), 这种相可以导致一两维的液体, 或它们可以形成具有 xy 方向一定关联的行列(层列相 B), 这相当于两维的晶体. 在螺旋状液晶中, 分子以螺旋状排列. 与位置有关的方向矢量 n 具有以下形式

$$n_x = \cos\left(\frac{2\pi}{L}z + \phi\right) \quad n_y = \sin\left(\frac{2\pi}{L}z + \phi\right) \quad n_z = 0 \tag{17.31}$$

螺旋周期 L 与温度密切有关并且依赖于外电场或外磁场. 在临界温度或在临界场强时, 趋向无穷大. 在这螺旋状物质的特殊的层上的布喇格散射出现令人难忘的闪烁的色彩.

有些物质在增加温度时可以有几种液晶形态,它们有几个转变温度.

一般讲, 只有复杂的有机物质形成液晶. 它们中的很多具有约 100℃ 的转变温度或熔点. 在室温下, 它们具有粘滞脂肪的稠度而不是固体结晶.

只有在研究者成功地生产了转变温度为摄氏几度的物质后,液晶才从技术的角度引起大家的兴趣. 向列型液晶的光学不各向同性导致很强的光的反射. 在相变到各向同性的液体后,反射消失. 在液晶中有足够大的偶极矩,光的透视率或反射率可以简单地几乎不费功率地用电场来控制. 这种物质在液晶显示上获得巨大的技术重要性(LCDs).

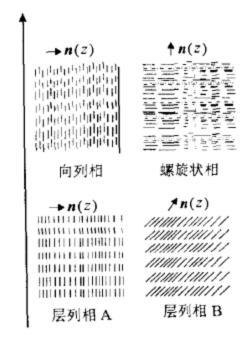


图 17.26 液晶的结构

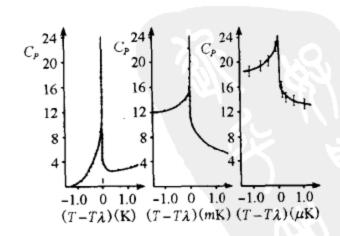


图 17.27 在 λ 点 ⁴He 的比热, T_γ = 2.17K, 根据费尔庞克(1957)

宏观量子效应, 超导与超流

这里我们将给某些金属在临界温度 T_c 以下的超导物理性质以及"He 在 λ 点的超流一个概述. 后者是第二类 λ 相变的最著名的例子之一. 在 λ 点的比热的特殊形式的记录见图 17.27. 温度分辨率在三个图中逐次地增加了三个数量级. 在这种情况下,序参量是超流相凝聚态波函数 ϕ 的热力学平均值. 这个相的密度与序参量的关系为 $\rho_s \propto |\phi|^2$. 当从较小的温度接近 λ 点时,序参量以 $(1-T/T_{\lambda})^{\beta}$ 的形式趋向零,与式(17.3)类似.

在实验上,人们发现 $\beta \approx 0.33$,这又一次证实了二级相变的普遍规律.尤其是,人们可以看到是波函数本身,而不是密度为序参量.对后者,我们将得 $\beta = 0.66$.

从我们考虑有关理想玻色气体的凝聚,我们可以得到参量 β 的一个估计。根据式(13.31),我们有

$$\rho_s \propto 1 - (T/T_{\lambda})^{3/2}$$

$$\propto 1 - (1 + (T - T_{\lambda})/T_{\lambda})^{3/2} \approx \frac{3}{2}(1 - T/T_{\lambda})$$
(17.32)

这意味着 $\beta \approx 0.5 (\psi \propto \rho_s^{1/2})$.

十分类似,在超导的情况,序参量用超导库柏(Cooper)对的波函数的热力学平均值.这些库柏对是由于金属的电子与格点振动的声子相互作用产生的.在正常的导体相中,电子与声子(或振动离子)的散射过程是导致金属电阻的原因.在这过程中有规的电子流的动能转化为晶格振动的统计激发能(热).在低温时,在两个电子之间声子的交换导致一个束缚态(库柏对).一个电子使离子晶格形变,而另一个电子利用了已经偏离平衡位置的(正)离子的吸引力.这出现了具有相反动量以及反平行自旋的电子之间特别大的相互作用力.

这束缚态与自由单粒子态有一个能隙分开.即使有一定的动能的库柏对比起两个没有动能的自由电子来在能量上还要低一些.在这种情况下,通过一电子被自由声子散射分裂一个库柏对将导致能量的增加,因此这不会发生.只有若动能(临界电流强度)与能隙相等或超过,单粒子散射才可能破坏超导状态.

由于这原因,在正常的导电状态,物质的导电性能是很小的,像铅,显示了特别高的转变温度.在这种物质里,很强的电子-光子的相互作用导致一个很大的能隙,因此超导相在比较高的温度下还是稳定的.

超导状态的定性解释,已经在巴丁(Bardeen)、库柏、施里弗(Schrieffer)以及博戈里波夫(Bogolyubov)理论中(BCS理论)用量子力学理论精确地建立.

超导不仅仅是没有电阻的导体. 高到一个极限的磁场强度 H_c, 它们也显示出一个理想的抗磁体的性质:通过在超导中感应一个反向的磁场可以把外磁场完全屏蔽. 这屏蔽也能发生在原来磁场已经穿透的正常导电的物质, 而后将此物质冷却到转变温度以下(迈斯纳-奥克森菲尔德效应).

人们分别两类超导源于它们在外磁场中的不同行为(见图 17.28). 第一类超导显示了这样的磁化曲线:超导性在极限磁场 H_c 处突然消失,其序参量作为 H的函数在 $T < T_c$ 具有不连续

性.

第二类超导(大多数合金或在正常状态下具有高电阻的转变金属),在临界磁场强度时磁场 开始穿入物质.然而,所有库柏对并不突然断裂,而是它们的数目随着磁场的增加而减少,一 直到磁场强度为 H₂时达到正常的导电状态.

若有一块第一类的超导(例如, 铅)用例如铟来与之作成合金,就可以得到第二类超导.在铟的成分增加时,临界磁场强度 H_{c1} 变小,而 H_{c2} 发展起来.然而,在磁化曲线下的面积保持不变.两种形式的极限场强 H_{c1} 和 H_{c2} 与温度的关系如图 17.29 所示.

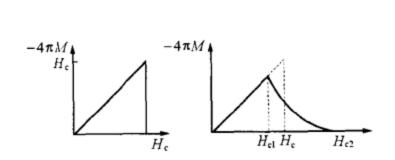


图 17.28 第一类和第二类超导的磁化曲线

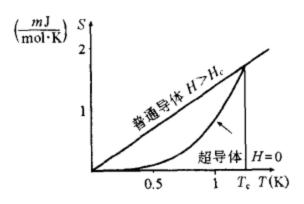


图 17.29 在极限磁场下第一类和 第二类超导与温度的关系

超导的熵比同样物质在正常导电状态时要小,后者可以在转变温度以下时提供一磁场 $H>H_c(T)$ 而得到,在 $T=T_c$ 时,熵出现一个转折点,这对应于比热的不连续(图 17.30).

因此,转变成超导是第二类相变的一个例子.然而,不是λ转变.

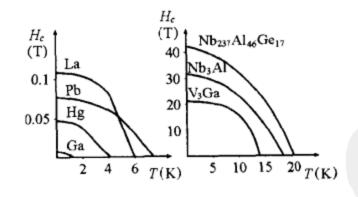


图 17.30 超导的熵

第 18 章

伊辛和海森伯模型

相变的理论描述是很困难的. 我们已经在上一章中阐明了某些理由. 只有几个模型可以在统计力学的框架上不用大量数字计算来处理. 一个是楞次(1920)提出, 后来由他的学生伊辛(Ising)(1925)详细地完成. 开始是用来研究铁磁质在居里点的相变, 然而, 随着时间的推移, 它被证实只要对模型做一点小的改动也可以用在别的相变问题上, 象双组分合金的有序 - 无序相变. 而且, 这模型也可以应用于一些近代的多粒子物理问题, 例如对所谓的自旋玻璃的描述. 这些是以非晶体代替晶体结构的金属, 具有 T = 0 时熵不等于零的有趣性质. 近来, 已经实现了伊辛的概念(改进的形式)也可以解释示意的神经网络中花样的识别. 因此, 这模型在发展人脑模型中得到越来越大的重要性.

伊辛模型主要由自旋(磁矩)晶格所组成,假定自旋对 z 轴只有两个方向,相当于 $\sigma=\pm 1$.根据式(17.29),与顺磁质不同,这里在相邻的自旋之间有着相互作用,而且平行的自旋作用能为 -I,而反平行的自旋作用能为 +I.由于交换相互作用随着距离的增加衰减得很快,我们只需要考虑晶格的最近邻的作用.由于平行的自旋在能量上是有利的,因此相互作用促使自旋的平行排列.另一方面,若交换积分 I 是负的,则反平行的排列优先.

在没有外磁场时, 其哈密顿为

$$H(\sigma_1,\ldots,\sigma_N) = -I\sum_{\sigma_i\sigma_k}\sigma_i\sigma_k, \quad \sigma = \pm 1$$
 (18.1)

这里求和遍布所有最近邻对. 显然哈密顿的结构依赖于晶格的坐标数 q(最近邻的数).

在 T=0 时, 所有自旋平行排列, 若每一个自旋具有磁偶极矩 μ , 则得磁矩 $D=N\mu$. 另一方面, 在高温时, $kT\gg I$, 相互作用不起作用, 则一个熵比较高的自旋方向统计分布的状态将占优势. 然而, 现在还没有看到这模型系统在温度 T_c (它将依赖于 I)时确实呈现出相变, 因为磁化强度随着温度的增加连续地趋于零.

要解决这问题,人们必须"简单地"计算属于式(18.1)的配分函数.然而,可以发现这计算是非常困难的,即使是最简单的三维晶格,到现在为止,对三维的伊辛晶格还没有解析的解.

除了仅仅用比较好的基于威尔逊(1971)发展的重整化群理论,近似用计算机模拟的结果.然而,对一维的情况,解相对地简单并且由伊辛计算出来.够有趣的是,一维的问题没有到铁磁质的相变(即 $T_c=0$),我们将在下面的例子中看到.由于这原因,伊辛首先考虑到他的模型对描述铁磁质是没有用的.海森伯提出一个改进的模型(1928),它完全基于当时的量子力学水平上.海森伯模型的哈密顿为

$$\hat{H}(s_1,\ldots,s_N) = -2I\sum_{i,n}\hat{s}_i\cdot\hat{s}_k \qquad (18.2)$$

与式(18.1)不同,它包括了相邻原子的相互作用电子的全部自旋矢量.附加因子 2 保证了 I 在两个模型中有相同的意义.一般讲,它具有

$$2s_i \cdot s_k = S^2 - s_i^2 - s_k^2 = S(S+1) - 2s(s+1)$$

$$= S(S+1) - \frac{3}{2}$$
(18.3)

其中 s=1/2 为电子的自旋,它耦合成总的自旋 S=0,1.自旋平行时(S=1),得 $H_{ik}=-I/2$,自旋反平行时, $H_{ik}=3I/2$.其能量差 $H_{\uparrow,\uparrow}-H_{\uparrow,\downarrow}=-2I$ 与伊辛模型相同.

若我们在式(18.2)中忽略了自旋矢量的 x 与 y 分量, 其期望值总是为零, 我们得到以自旋 z 分量为变量的伊辛模型, 由于 $|s_z|=1/2$ 以及 $|s_{iz}|s_{kz}|=1/4$, 这模型导致一附加的因子 1/2.

一旦伊辛模型被很好地推行,研究工作者更试着去努力解较高坐标数的晶格模型.在 1936年佩尔斯(Peierls)证明高维的伊辛模型在低温时可以显示出铁磁质的相变,而这种性质在一维中即使是任意低的温度也不会出现.在克喇末(Kramers)与沃尼尔(Wannier)以精巧的方法去解伊辛模型(1941),并获得两维的初步结果以后,昂萨格(Onsager)成功地计算了没有外场下两维的伊辛模型的配分函数的严格的表达式(1944).这解很重要,因为其代表了几种情况中的一种,严格解是可能的而且显示了相变.

同时,研究了一些近似的方法,这些近似方法可以用来得到三维的简单解.外斯在研究铁磁性时假定了有分子场存在(1907),这是造成磁矩排列的主要原因,但它的起因完全不知道. 这就是分子-场近似(或平均-场近似)的基础.人们把所有相邻的自旋对某一个自旋的影响用一个平均场来代替,这平均场来源于对周围自旋的方向的平均.

顺便说,这种近似在物理的其他领域中已经熟知.它相当于在多粒子问题中的哈特里-福克近似,而且用量子场论的期望值来代替场算符.与平均场近似等价的一个近似由布喇格与威廉斯(Williams)(1934,1935)给出.他们研究两组分合金中的有序-无序相变.他们认清了一确定原子的能量,并不很依赖于实际邻近的晶格状况,而是与晶格有序的平均程度有关.有序的平均程度在这里与外斯的平均场是同一回事.

基于这些概念, 贝特(Bethe)(1935)与鲁斯布鲁克(Rushbrookes)(1938)对伊辛模型的解找到了一个改进的近似. 中心的自旋与其最近邻之间的相互作用被严格地处理, 而只有这些近邻的自旋与更远的自旋之间的相互作用以平均场来代替.

从今天的观点看, 伊辛模型对复杂的自旋波函数相互作用只是一个示意的粗略的近似. 它

只是铁磁质的现代理论的一个基础. 然而, 这在定性了解相变上是很有价值的.

例 18.1 一维的伊辛模型

若我们假定有周期性的边界条件,问题将大大简化;即我们将一线性的晶格的两端连接起来形成

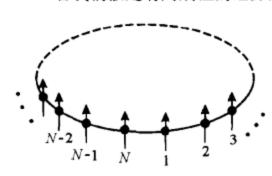


图 18.1 闭合的以为伊辛晶格

一个具有 N 个自旋的圆圈(见图 18.1).这相当于,例如,一自由粒子在一个盒子里的边界条件.包括外磁场的哈密顿为

$$H_N(\sigma_1,\ldots,\sigma_N) = -I\sum_{i=1}^N \sigma_i\sigma_k - \mu B\sum_{i=1}^N \sigma_i$$

其中 μ 为自旋的磁矩. 考虑到伊辛链的无限结构, 我们可以把求和写得更对称化($\sigma_{N+1} = \sigma_1$):

$$H_N(\sigma_1,\ldots,\sigma_N) = -I\sum_{i=1}^N \sigma_i\sigma_{i+1} - \frac{1}{2}\mu B\sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1})$$

系统的每一状态由一组 $\sigma_1 \cdots \sigma_N$ 所决定, 这里 σ_i 只有两个值

+1(自旋向上)或-1(自旋向下). 其配分函数为

$$Z_{N}(B,T) = \sum_{\sigma_{i}=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_{N}=\pm 1} \exp \left\{ \beta \sum_{i=1}^{N} \left[I \sigma_{i} \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu B (\sigma_{i} + \sigma_{i+1}) \right] \right\}$$
(18.4)

最初, 伊辛用组合的方法来推导配分函数. 然而更简单且精巧是克喇末与沃尼尔的矩阵方法. 我们在自旋空间(2×2矩阵)定义一算符P, 其矩阵元为

$$\langle \sigma_i | \hat{P} | \sigma_{i+1} \rangle = \exp \left\{ \beta \left[I \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu B (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right] \right\}$$
 (18.5)

若自旋 $\sigma_k = +1$ 相对应于单位矢量 $\binom{1}{0}$,而 $\sigma_k = -1$ 相对应于单位矢量 $\binom{0}{1}$,则马上可以得到满足式 (18.5)的 2×2 的 \hat{P} 矩阵为

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} \exp\{\beta(I + \mu B)\} & \exp\{-\beta I\} \\ \exp\{-\beta I\} & \exp\{\beta(I - \mu_B)\} \end{pmatrix}$$

从式(18.4)得

$$Z_{N}(B,T) = \sum_{\sigma_{1}=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_{N}=\pm 1} \left\langle \sigma_{1} \mid \hat{P} \mid \sigma_{2} \right\rangle \left\langle \sigma_{2} \mid \hat{P} \mid \sigma_{3} \right\rangle \cdots \left\langle \sigma_{N} \mid \hat{P} \mid \sigma_{1} \right\rangle$$

由于状态 $|\pm 1\rangle$ 形成一完整系,闭合的关系式 $\sum_{\sigma=\pm 1} |\sigma\rangle\langle\sigma|=1$ 得到满足,且因此有

$$Z_N(B,T) = \sum_{\sigma=\pm 1} \langle \sigma_1 | \hat{P}^N | \sigma_1 \rangle = \operatorname{Tr} \hat{P}^N$$
 (18.6)

若将 P转化为对角形式,则其迹可以立即计算出来(由于对称的,这常常是可能的). 然后 P的本征值出现在对角线上. 可从下面标量方程得到

$$\begin{vmatrix} \exp\{\beta(I + \mu B)\} - \lambda & \exp\{-\beta I\} \\ \exp\{-\beta I\} & \exp\{\beta(I - \mu_B)\} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$
$$\lambda^2 - 2\lambda \exp\{\beta I\} \cosh(\beta \mu B) + 2\sinh(2\beta I) = 0$$

本征值 λ_1 与 λ_2 为这方程的解:

$$\lambda_{1,2} = \exp{\left|\beta I\right|} \cosh{\left(\beta \mu B\right)} \pm \left[\exp{\left|-2\beta I\right|} + \exp{\left|2\beta I\right|} \sinh^2{\left(\beta \mu B\right)}\right]^{1/2}$$

因此, 由于迹对正交变换的不变性, 我们在式(18.6)中得:

$$Z_N(B, T) = \operatorname{Tr} \hat{P}^N = \operatorname{tr} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N$$

因此,配分函数完全计算出来了,其自由能:

$$F(N,B,T) = -kT\ln Z_N(B,T) = -kT\ln(\lambda_1^N + \lambda_2^N)$$

系统的热力学性质都可以从大家熟知的从自由能的导数得到. 为了简单我们引进两个有用的简写:

$$x = \beta \mu B$$
 $y = \beta I$

然后本征值 λ1 与 λ2 为

$$\lambda_{1,2}(x,y) = e^y \cosh x \pm \left[e^{-2y} + e^{2y} \sinh^2 x \right]^{1/2}$$
 (18.7)

首先我们使自己确信, 若去掉自旋之间的相互作用, 这自旋链显示出顺磁质的性质:

$$\lambda_{1,2}(x,0) = \cosh x \pm [1 + \sinh^2 x]^{1/2}$$

$$= \begin{cases} 2\cosh x \\ 0 \end{cases}$$
(18.8)

其自由能

$$F(x,0) = -NkT \ln \{2\cosh x\}$$

与式(8.55)完全符合. 尤其有趣的问题是, 在没有外场(χ→0⁺)但有自旋之间的相互作用时, 究竟能 否得到一个对铁磁性质是必须的自发的剩余磁化强度. 为了回答这问题, 我们计算总的磁矩:

$$D_{z}(N, B, T) = -\frac{\partial F}{\partial B}\Big|_{N, T}$$

$$= -\beta \mu \frac{\partial F}{\partial x} = \mu \frac{\partial}{\partial x} \ln \{\lambda_{1}^{N} + \lambda_{2}^{N}\} \Big|_{N, T}$$

$$= N\mu \frac{\lambda_{1}^{N-1} \frac{\partial}{\partial x} \lambda_{1} + \lambda_{2}^{N-1} \frac{\partial}{\partial x} \lambda_{2}}{\lambda_{1}^{N} + \lambda_{2}^{N}}$$
(18.9)

在式(18.7)的帮助下, 我们得到

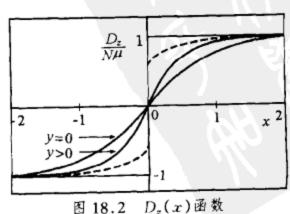
$$\frac{\partial}{\partial x} \lambda_{1,2} = \frac{e^{y} \sinh x}{\left[e^{-2y} + e^{2y} \sinh^{2} x\right]^{1/2}} (el \pm e^{y} \cosh x)$$
$$= \frac{e^{y} \sinh x}{\left[e^{-2y} + e^{2y} \sinh^{2} x\right]^{1/2}} (\pm \lambda_{1,2})$$

若将此代入式(18.9), 得

$$D_{z}(x,y) = N\mu \frac{\sinh x}{[\exp\{-4y\} + \sinh^{2}x]^{1/2}} \frac{\lambda_{1}^{N} - \lambda_{2}^{N}}{\lambda_{1}^{N} + \lambda_{2}^{N}}$$
(18.10)

由于 \sinh 以一个因子形式出现,而函数 $\lambda_{1,2}(x,y)$ 在 $\chi \rightarrow 0$ 时是有限的, 从而马上得到 $\lim_{x\to 0} D_z(x,y) = 0$. 没有磁场, 磁矩也就消失.

函数
$$D_z(x,y)$$
 表示在图 18.2 中. 对 $y=0$, 为 $D_z(x,0) = N\mu \tanh x$



相当于顺磁质性质. 对 y>0, 自旋更容易被外磁场排列起来, 因此曲线变得更陡; 然而, 这对没有外磁场时产生一有限的磁化强度是不够的.

若相互作用比起 kT 来变得很大(y→∞), 则

$$\lambda_{1,2}(x,y\gg 1)\approx \exp\{y\pm x\} \tag{18.11}$$

因此

$$D(x, y \gg) \approx N\mu \tanh Nx$$

在 x=0 点的曲线斜率直接由自旋数目的平方给出. 若这数目很大, 对很强的自旋-自旋相互作用或很低的温度($T\rightarrow 0$), 比顺磁质时要小得多的磁场(y=0), 就足够达到饱和磁化强度,因为对顺磁质的情况 D_z 仅仅是 N 的线性函数. 因此人们可以说,一维的伊辛模型($N\gg 1$)相变到铁磁质发生在 $T_c=0$ 时.

我们现在可以通过计算向上与向下自旋的平均数 $(N_+$ 与 N_-),以及最近邻的平行和反平行数 $(N_{++},N_{--}$ 与 N_{+-})来更清楚地研究自旋之间的关联.为此目的,我们写

$$N_{\pm} = \frac{1}{2}N(1 \pm r)$$
 $D_{z} = \mu(N_{+} - N_{-}) = N\mu r$

由于根据式(18.10)D, 已经知道, 我们得

$$N_{\pm} = \frac{1}{2} N \left(1 \pm \frac{\sinh x}{\left[\exp \left[-4y \right] + \sinh^2 x \right]^{1/2}} \frac{\lambda_1^N - \lambda_2^N}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} \right)$$

在极限 $x\to 0$ ($B\to 0$, $T\ne 0$)具有 $N_\pm=N/2$;即向上与向下的自旋一样多,而当 $x\to \infty$ ($B\to \infty$, $T\ne \infty$)时,所有的自旋均一致排列了:即 $N_+=N$, $N_-=0$. 然而我们很快可以看到,相互作用使得自旋有一个正的关联,即使 $x\to 0$ 也一样. 这相关可以用 $\sigma_i\sigma_{i+1}$ 的平均值来衡量,即最近邻的相对的相互方向. 若自旋 i, i+1 是平行的(向上或向下没有关系), $\sigma_i\sigma_{i+1}=+1$,若它们是反平行, $\sigma_i\sigma_{i+1}=-1$. 在平均值 $\langle \sigma_i\sigma_{i+1}\rangle$ 以及数 N_{++} , $N_{--}=N_{+-}$ 之间的联系可以来自一简单的考虑,这对每一个晶格有任意的坐标数 q 都行(q 为一个晶格的最近邻数). 在一个晶格具有偶数个坐标数 q 时,有刚好 qN/2 对不同的近邻对. 若他们都是向上的($N_{++}=qN/2$, $N_{--}=N_{+-}=0$),或都是向下的($N_{--}=qN/2$, $N_{++}=N_{+-}=0$),这满足 $\sum_{n\uparrow,n\downarrow}\sigma_i\sigma_k=qN/2$. 然而,若所有近邻对是反平行的($N_{+-}=qN/2$, $N_{--}=N_{++}=0$),则 $\sum_{n\uparrow,n\downarrow}\sigma_i\sigma_k=-qN/2$. 因此,我们要的关系式显然为

$$\left\langle \sum_{k,n} \sigma_i \sigma_k \right\rangle = N_{++} + N_{--} - N_{+-}$$
 (18.12)

这里我们可以用 N_+ , N_- 来消去 N_{++} , N_{--} . 我们首先假定相互不同的自旋向上平行的 N_+ 中的每一个对 N_+ 的贡献为 2,而反平行对 N_+ 中的每一个贡献为 1. 则向上的自旋数为 $2N_{++}$ + N_{+-} . 当然类似的考虑对向下的自旋,因此我们计算每个自旋有 q 次重复;即 N_{++} , N_{--} 与 N_+ , N_- 之间的联系最后为

$$qN_{+} = 2N_{++} + N_{+-}$$
$$qN_{-} = 2N_{--} + N_{+-}$$

若我们用此结果从式(18.12)消去 N_{++} 和 N_{--} ,则三个数 N_{++} , N_{--} 和 N_{+-} 可以用 N_{+} , N_{-} 以及 $\langle \Sigma \sigma_i \sigma_k \rangle (q=2)$ 计算出来:

$$\frac{N_{+-}}{N} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sigma_{i} \sigma_{i+1} \right\rangle \right)$$

$$\frac{N_{++}}{N} = \frac{N_{+}}{N} - \frac{1}{2} \frac{N_{+-}}{N}$$

$$\frac{N_{--}}{N} = \frac{N_{-}}{N} - \frac{1}{2} \frac{N_{+-}}{N}$$
(18.13)

最后,注意由于晶格移动的不变性,平均值 $\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle$ 与下标无关,因此有 $N\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle = \langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_i \rangle$. 根据在统计力学中计算平均值的一般描述,我们有

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \sigma_{i} \sigma_{i+1} \right\rangle = \frac{\sum_{\sigma_{1}=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_{N}=\pm 1} \left(\sum_{i=1}^{N} \sigma_{i} \sigma_{i+1} \right) \exp \left(\beta \sum_{i=1}^{N} \left[I \sigma_{i} \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu B (\sigma_{i} + \sigma_{i+1}) \right] \right)}{\sum_{\sigma_{1}=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_{N}=\pm 1} \exp \left(\beta \sum_{i=1}^{N} \left[I \sigma_{i} \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu B (\sigma_{i} + \sigma_{i+1}) \right] \right)}$$

人们立刻可以考虑到这平均值可以用 $\ln Z$ 关于量 $y = \beta I$ 求导而得,由于链规则求和 $\sum_{i=1}^{N} \sigma_{i\sigma_{k}}$ 作为一附加的因子在分母上:

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \sigma_{i} \sigma_{i+1} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial y} \ln Z = \frac{\partial}{\partial y} \ln \left\{ \lambda_{1}^{N} + \lambda_{2}^{N} \right\}$$
 (18.14)

这里 λ_{12} 关于 y 的导数是需要的:

$$\frac{\partial}{\partial y} \lambda_{1,2} = e^{y} \cosh x \pm \frac{e^{2y} \sinh^{2} x - e^{-2y}}{\left[e^{-2y} + e^{2y} \sinh^{2} x\right]^{1/2}}$$

$$= e^{y} \cosh x \pm \left[e^{2y} \sinh^{2} x + e^{-2y}\right]^{1/2}$$

$$\mp \frac{2e^{-2y}}{\left[e^{-2y} + e^{2y} \sinh^{2} x\right]^{1/2}}$$

$$= \lambda_{1,2} \mp \frac{2e^{-2y}}{\left[e^{-2y} + e^{2y} \sinh^{2} x\right]^{1/2}}$$

式(18.14)成为

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \sigma_{i} \sigma_{i+1} \right\rangle = N \left(1 - \frac{2e^{-2y}}{\left[e^{-2y} + e^{2y} \sinh^{2} x \right]^{1/2}} \frac{\lambda_{1}^{N-1} - \lambda_{2}^{N-1}}{\lambda_{1}^{N} + \lambda_{2}^{N}} \right)$$

根据式(18.13), 反平行对的数目为

$$\frac{N_{+-}}{N} = \frac{e^{-3y}}{\left[e^{-4y} + \sinh^2 x\right]^{1/2}} \frac{\lambda_1^{N-1} - \lambda_2^{N-1}}{\lambda_1^N + \lambda_2^N}$$
(18.15)

若去掉相互作用(y=0)(即,在顺磁质情况下),利用式(18.8),上式成为

$$\frac{N_{+-}}{N}(y=0) = \frac{1}{2}\cosh^{-2}x \tag{18.16}$$

对 x=0, 因此, $N_{+-}=N/2$, 而且由于 $N_{+}=N_{-}=N/2$, 从式(18.12)得 $N_{++}=N_{--}=N/4$;即有一半的对是反平行的,四分之一为向上平行,四分之一为向下平行.若将磁场翻转过来,反平行的对数根据式(18.16)迅速地减少,而相应地 N_{++} 增加.

在另一方面,若我们考虑在自旋之间有很强的相互作用 $(y\gg1)$,在式(18.11)的帮助下,式(18.15)成为:

$$\frac{N_{+-}}{N}(y \gg 1) \approx e^{-4y} \frac{\sinh(N-1)x}{\sinh x \cosh Nx}$$

反平行的对数随着相互作用的增加以指数形式消除;即一种块状结构强制给自旋链,在每一块中自旋平行排列.由于在没有磁场时向上与向下的块的数目相等,总的磁化强度为零.(例 18.1 完)

例 18.2 平均场近似下的伊辛模型

伊辛模型在平均场近似下,假定每个自旋不是与最近邻相互作用,而是在一个由相邻的自旋的方向平均而得的平均场中,人们以近似的 $-I_q(\sigma) \sum_{\sigma_i} x$ 代替 $-I_{\sum_{n=0}} \sigma_i \sigma_k$,这儿 q 个最近邻用平均自旋 $q(\sigma)$ 来代替,要更仔细地研究这种近似,我们考虑恒等式

$$\sigma_{i}\sigma_{k} = \sigma_{i}\langle\sigma_{k}\rangle + \langle\sigma_{i}\rangle\sigma_{k} - \langle\sigma_{i}\rangle\langle\sigma_{k}\rangle + (\sigma_{i} - \langle\sigma_{i}\rangle)(\sigma_{k} - \langle\sigma_{k}\rangle)$$
(18.17)

由于平移不变性,这里平均值 $\langle \sigma_i \rangle$ 与下标 i 无关.因此严格的相互作用为

$$H_{I}(\sigma_{1}, \ldots, \sigma_{N})$$

$$= -I \sum_{i=1}^{n} \left[\sigma_{i} \langle \sigma \rangle + \langle \sigma \rangle \sigma_{k} - \langle \sigma \rangle^{2} + (\sigma_{i} - \langle \sigma \rangle)(\sigma_{k} - \langle \sigma \rangle) \right]$$
(18.18)

由于每一个中心自旋 σ_i 具有一个相邻自旋 σ_k ,它自己也是中心自旋 σ_k 的相邻自旋,最前面两个求和结果是相同的. 另一方面,有着严格的 qN/2 对不同的自旋对: q/2 不同的对属于每一个自旋,i=1,……Nq/2. 因此式(18.18)成为

$$H_{I}(\sigma_{1},...,\sigma_{N}) = -Iq\langle\sigma\rangle\sum_{i=1}^{N}\sigma_{i} + I\frac{q}{2}N\langle\sigma\rangle^{2}$$
$$-I\sum_{n,n}(\sigma_{i} - \langle\sigma\rangle)(\sigma_{k} - \langle\sigma\rangle)$$

到此为止这表达式还是严格的. 第一项就是开始提到的形式, 第二项代表一不变的期望值, 它不再与自旋的方向有关. 最后, 最后一项包含了自旋的涨落, 即一个确定的自旋对其平均方向的偏离. 平均场近似相当于忽略了这一项. 因此我们的有效相互作用为

$$H_I^{m,f}(\sigma_1,\ldots,\sigma_N) = -Iq\langle\sigma\rangle \sum_{i=1}^N \sigma_i + I\frac{q}{2}N\langle\sigma\rangle^2$$
 (18.19)

若取其期望值

$$U = \left\langle H_I^{m.f.} \right\rangle = -IqN\langle\sigma\rangle^2 + I\frac{q}{2}N\langle\sigma\rangle^2 = -I\frac{q}{2}N\langle\sigma\rangle^2 \tag{18.20}$$

可以发现对完全排列, $\langle \sigma \rangle$ = 1,得值 U = -qNI/2,正是如此,因 qN/2 对中的每一对提供了 -I . 由于式(18.19)的哈密顿包括了统计平均 $\langle \sigma \rangle$,这在原则上应该首先计算出来了,我们获得了确定 $\langle \sigma \rangle$ 的一个自洽问题.

若每一个自旋的磁矩为 μ, 则系统的磁偶极矩的平均值为

$$D = \mu \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \right\rangle = N \mu \left\langle \sigma \right\rangle \tag{18.21}$$

这与从普遍的公式确定磁矩的结果是等同的,

$$D = -\frac{\partial}{\partial B} F(N, B, T, \langle \sigma \rangle) \bigg|_{N, T, \langle \sigma \rangle}$$
(18.22)

这里自由能本身依赖于平均值 $\langle \sigma \rangle$. 若我们将定义 $Z = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N = \pm 1} \exp\{\beta H\}$ 中用能量 $H^{m,f} = H^{m,f}_l = \mu B \sum_{i=1}^N \sigma_i (H^{m,f}_l \times \text{Part}(18.18))$ 代入 $F = -kT \ln Z (N,B,T,\langle \sigma \rangle)$ 后,并完成式(18.22)的求导,则式(18.21)与(18.22)的等同是可以预期的.

若联合式(18.21)与(18.22),可以得到一隐含 $\langle \sigma \rangle$ 的方程. 顺便说,在式(18.22)中求导时保持 $\langle \sigma \rangle$ 不变,尽管 $\langle \sigma \rangle$ 是热力学变量 N,B,T 的函数. 给式(18.22)的这种普遍规定的唯一理由,是保证根据式(18.21)"定义"的磁偶极矩在物理上有意义.

如上所述, 在平均场近似中, 具有外磁场的完整的哈密顿为

$$H^{m,f,}(\sigma_1,\ldots,\sigma_N) = I \frac{q}{2} N \langle \sigma \rangle^2 - \mu (B^{m,f,} + B) \sum_{i=1}^N \sigma_i$$
 (18.23)

其中附加的由自旋产生的平均场为

$$B^{m.f.} = q \frac{I\langle \sigma \rangle}{\mu}$$

形式上看, H^{m. f}与相应的顺磁质表达式(8.41)除了常数项以外是相同的. 尤其是, 式(18.23)是单粒子哈密顿的相加, 因此推导大大简化. 其配分函数为

$$Z(N, T, B, \langle \sigma \rangle) = \sum_{\sigma_i = \pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N = \pm 1} \exp\left\{-\frac{1}{2}\beta q N I \langle \sigma \rangle^2\right\} \exp\left\{\beta \mu (B^{m \cdot f} + B) \sum_{i=1}^N \sigma_i\right\}$$

$$= \exp\left\{-\frac{1}{2}\beta q N I \langle \sigma \rangle^2\right\} \left[\sum_{\sigma = \pm 1} \exp\left\{\beta \mu (B^{m \cdot f} + B)\sigma\right\}\right]^N$$

$$= \exp\left\{-\frac{1}{2}\beta q N I \langle \sigma \rangle^2\right\} \left[2\cosh\left\{\beta \mu (B^{m \cdot f} + B)\sigma\right\}\right]^N$$

相应的自由能为

$$F(N, T, B, \langle \sigma \rangle) = \frac{1}{2} qNI \langle \sigma \rangle^2 - NkT \ln[2 \cosh{\{\beta \mu (B^{m \cdot f} + B)\}}]$$

根据式(18.22)得到如下关于(σ)的方程

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \left\{ \beta \mu \left(\frac{qI}{\mu} \langle \sigma \rangle + B \right) \right\}$$
 (18.24)

为了把式子化成方便的形式,我们代之以新的变量

$$x = \beta q I \langle \sigma \rangle + \beta \mu B \tag{18.25}$$

并且得

$$\frac{1}{\beta q I}(x - \beta \mu B) = \tanh x$$
 \overrightarrow{B} $\frac{1}{\beta q I}x = \tanh x$, \overrightarrow{B} $B = 0$ (18.26)

从式(18.24)去确定 $\langle \sigma \rangle$ 当然是与从式(18.26)确定 x 是一样的. 式(18.26)的解 x 是一直线 ax + b 与函数 tanhx 的交点. 我们首先研究这特别有趣的没有磁场的情况(B=0). 直线经过 x=0 原点并且有斜率 $1/(\beta qI)$ (图 18.3)

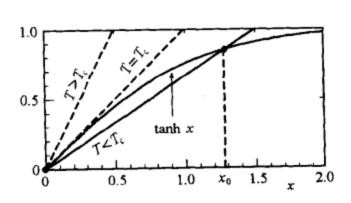


图 18.3 式(18.26)的解, B=0

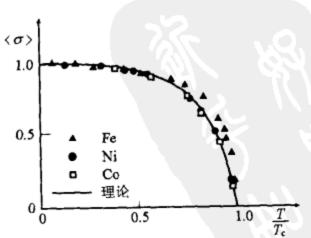


图 18.4 伊辛模型的序参量⟨σ⟩

若我们令

$$T_{c} = \frac{qI}{k} \frac{T}{T_{c}} = \frac{1}{\beta qI} \tag{18.27}$$

可以看到,对 $T > T_c$ 只有无价值的解 x = 0,并因此存在 $\langle \sigma \rangle = 0$.在没有外磁场下, $T > T_c$ 时自旋的指向是完全统计的.

对 $T = T_x$ 时, 直线的斜率刚好为 1, 与 tanh x 在 x = 0 处的斜率一致.

对 $T < T_c$ 时,在 x = 0 以外,还有一个有意义的解 x_0 存在. 这相当于自旋方向平均不为零 $\langle \sigma \rangle \neq 0$,且相当于晶格有一自发磁化强度. 因此,在临界温度 T_c 处实际上发生了到铁磁质的相变. 然而,这里仍为 q = 2 的情况,尽管我们已经从严格解(前面例子)中已经知道在这种情况下是没有相变的. 因此,平均场近似只有对 q 值比较大的情况比较好(例如,对一立方面心晶格 q = 12 时). 在 $T = T_c$ 附近,我们可以找到式(18.26)的一个近似解,是将 tanhx 关于小的x(B = 0) 展开为级数时的情况:

$$\frac{T}{T_c}x = x - \frac{1}{3}x^3 + \dots$$

$$x_0 = \left[3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)\right]^{1/2}, \quad \Re T \leq T_c$$
(18.28)

由于 $x_0 = \langle \sigma \rangle T_c / T$, 序参量为 $\langle \sigma \rangle$ 的相变临界指数恰好为 $\beta = 1/2$, 至少在实验值 $\beta \approx 0.33$ 附近.

若将 x_0 或 $\langle \sigma \rangle$ 关于折合温度 T/T_c 画成曲线,可以得到典型的自发磁化的铁磁质性质(参考图 17.12).为了比较,实验数据画在图 18.4 中.在低温时($T \rightarrow 0$),直线的斜率非常小,则交点在 x 值很大处,式(18.26)成为

$$\frac{T}{T_c}x = 1 - 2\exp(-2x) + \dots$$

这方程可以用迭代法解出. 零级近似为 $x_0 = T_c/T$. 若将其代入上式右边, 得到一级近似为

$$\langle \sigma \rangle = \frac{T}{T_0} x_0 \approx 1 - 2 \exp \left\{ -2 \frac{T_c}{T} \right\}, \quad \ \ \, \ \, \vec{T}_c \ll 1$$

低温时,这模型预告了与饱和磁化 $\langle \sigma \rangle = 1$ 的差别以指数形式变小. 然而,实验上的精密测量得 $\langle \sigma \rangle \approx 1$ - 常数 × $T^{3/2}$

这是平均场近似或伊辛模型的不足的第一个暗示.显然,实际上,系统比起我们模型所预告的更容易在低温时被励磁,因为与饱和磁化的偏离以 $T^{3/2}$ 形式增加.这理由是伊辛模型只考虑了自旋矢量的 z 方向的分量.然而,在低温时,一个完全的自旋翻转迅速成为概率非常小的了(∞ exp\ $-\Delta\varepsilon/kT$ \.用 经典的说法是自旋矢量绕着 z 轴进行进动.因此,进动的全体激发将会发生(见图 18.5),其量子被称

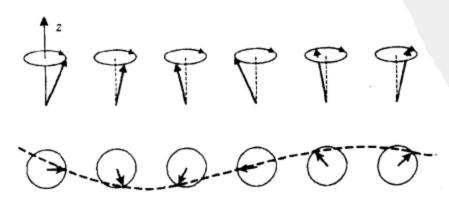


图 18.5 自旋的集体进动(自旋波)

为磁子(与晶格振动称为光子类似). 若在单个自旋之间进动的位相差是固定的, 就形成了自旋波. 由于磁子与光子类似有一个能量-动量关系式 $\epsilon \propto p$, 它们的激发导致为 $T^{3/2}$ 的行为, 与晶格振动的德拜模型类似.

伊辛模型的内能可以从式(18.20)或(18.23)计算而得. 对 B=0 为

$$U_0 = -\frac{1}{2}qNI\langle\sigma\rangle^2. \tag{18.29}$$

因此, 对 B=0 时的系统的比热为

$$C_0 = -qNI\langle\sigma\rangle \frac{d\langle\sigma\rangle}{dT} = -NkT_c\langle\sigma\rangle \frac{d\langle\sigma\rangle}{dT}$$

这里,式(18.27)被用上了.对 $\langle \sigma \rangle$ 的导数可以从式(18.24)计算而得.其为

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \left\{ \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle \right\}$$

因而有

$$\frac{d\langle\sigma\rangle}{dT} = \left(1 - \tanh^2\left\{\frac{T_c}{T}\langle\sigma\rangle\right\}\right) \left(-\frac{T_c\langle\sigma\rangle}{T^2} + \frac{T_c}{T}\frac{d\langle\sigma\rangle}{dT}\right)
= (1 - \langle\sigma\rangle^2) \left(-\frac{T_c\langle\sigma\rangle}{T^2} + \frac{T_c}{T}\frac{d\langle\sigma\rangle}{dT}\right)$$
(18.30)

若从式(18.30)解出 $d\langle \sigma \rangle/dT$, 得到

$$\frac{\mathrm{d}\langle\sigma\rangle}{\mathrm{d}T} = \frac{(1-\langle\sigma\rangle^2)\frac{T_{\mathrm{c}}\langle\sigma\rangle}{T^2}}{(1-\langle\sigma\rangle^2)\frac{T_{\mathrm{c}}}{T}-1}$$
(18.31)

当然,特别感兴趣的是接近 $T = T_c$ 时的行为. 内能随着序参量 $\langle \sigma \rangle$ 的减小而增加,一直到临界温度 $T = T_c$ 时 $\langle \sigma \rangle = 0$. 对 $T > T_c$ 时, $\langle \sigma \rangle = 0$ 并有 $U_0 = 0$. 由于 $\langle \sigma \rangle$ 在 $T = T_c$ 时有一个转折点,比热有不连续. 在 T_c 以上,由于 $U_0 = 0$,有 $C_0 = 0$.对 $T < T_c$ 时,则有

$$C_0(T) = -Nk \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle^2 \frac{1 - \langle \sigma \rangle^2}{1 - \langle \sigma \rangle^2 - \frac{T}{T_c}}$$
(18.32)

接近临界温度时我们可以用

$$\langle \sigma \rangle^2 = \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

作为一个近似(参考式(18.28)). 因此

$$C_0(T \leqslant T_c) \approx -Nk \left(\frac{T}{T_c}\right) 3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \frac{1 - 3\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 + 3\left(\frac{T}{T_c}\right)^3}{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \left(1 - 3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)}$$

$$\approx 3Nk \frac{T}{T_c} \frac{1 - 3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2 + 3\left(\frac{T}{T_c}\right)^3}{3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2 - 1}$$

在极限 $T \rightarrow T_c$ 时有

$$C_0(T_c) = \frac{3}{2}Nk$$

比热在 $T = T_c$ 时有一个 3Nk/2 的跳跃(见图 18.6).

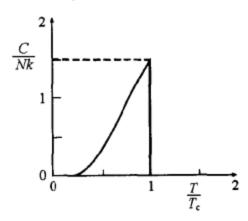


图 18.6 伊辛模型的比热

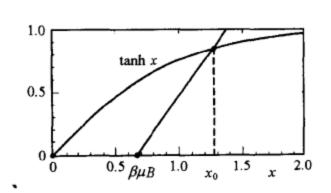


图 18.7 式(18.26)的有关解, B ≠ 0

让我们简单地探讨一下 $B \neq 0$ 的情况. 由于直线 ax + b 现在偏移到右边,则常常存在着式 (18,26)的 $\langle \sigma \rangle \neq 0$ 的有意义的解(见图 18.7).

若我们限制自己只注意 $T\gg T_c$ 高温的情况,则 $\beta\mu B\ll 1$,直线的斜率变得很大. 交点 x_0 就非常接近 x=0,我们可以再把式(18.26)中的 $\tanh x$ 关于小x 展开为级数

$$\frac{T}{T_c}(x - \beta \mu B) \approx x$$

或, 用式(18.25)得

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\mu B}{k(T - T_c)}$$
 对于 $T \gg T_c$

因此总的磁矩为

$$D = N\mu \langle \sigma \rangle = \frac{N\mu^2 B}{k(T - T_c)}$$
 对于 $T \gg T_c$

磁化率遵从居里-外斯定律,

$$\chi = \frac{D}{B} = \frac{N\mu^2/k}{T - T_c} \quad 对于 \quad T \gg T_c$$

从不同的观点来研究平均场近似是很有用的.为此目的,我们用例 18.1 中的符号.特别是,令 N_+ , N_- 为向上与向下的自旋数,令 N_+ , N_- 以及 N_+ 为平行向上和向下,以及反平行的近邻对数.并有

$$N_{\pm} = \frac{N}{2}(1 \pm r)$$

$$D = N\mu r \tag{18.33}$$

由此得出 $r = \langle \sigma \rangle$. 现在我们可以计算(微正则)对一给定向上与向下自旋数的系统的状态数,

$$\Omega = \frac{N!}{N_{+}! \, N_{-}!} \qquad N = N_{+} + N_{-} \tag{18.34}$$

有 N! 种排列自旋的方法, 然而, $N_{\pm}!$ 种在相同方向的自旋之间的交换不引起新的状态. 因此, 应

用斯特林公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$, 熵为

$$S = k \ln \Omega = -k \left(N_{+} \ln \frac{N_{+}}{N} + N_{-} \ln \frac{N_{-}}{N} \right)$$

或用式(18.33)有:

$$S = -kN\left(\frac{1}{2}(1+r)\ln\left(\frac{1}{2}(1+r)\right) + \frac{1}{2}(1-r)\ln\left(\frac{1}{2}(1-r)\right)\right)$$
 (18.35)

总能量(18.29)可以用 N_{++} , N_{--} 以及 N_{+-} 数来表示, 平行的对贡献能量为 -I, 而反平行对贡献能量为 +I,

$$U = -I(N_{++} + N_{--} - N_{+-})$$
(18.36)

我们现在将 N_{++} , N_{--} 以及 N_{+-} 数与 N_{+} , N_{-} 用一个似乎合理的近似联系起来. 当然, 这不可能严格, 由于我们已经知道, 从上一个例子中式(18.31)或(18.32)应用 N_{+} 与 N_{-} 只有其中的两个能被消除.

我们用 $p_+=N_+/N$ 表示在一个任意晶格位置上找到一个向上自旋的概率,同样 $p_-=N_-/N$ 表示找到一个向下自旋的概率. 总的来说,共有 qN/2 对不同的近邻对. 若我们假定找到两相邻的自旋都向上的概率为 p_+^2 ,则平均平行向上的对数为 $\overline{N}_{++}=qNp_+^2/2$,相类似,则平均平行向下的对数为 $\overline{N}_{--}=qNp_-^2/2$. 由于 $\overline{N}_{++}+\overline{N}_{--}+\overline{N}_{+-}=qN/2$,必须得出 $\overline{N}_{+-}=qN(1-p_+^2-p_-^2)/2$.

因此,得到下面的结果:

$$\overline{N_{++}} = \frac{q}{2} N p_{+}^{2} = \frac{q}{8} N (1+r)^{2}$$

$$\overline{N_{--}} = \frac{q}{2} N p_{-}^{2} = \frac{q}{8} N (1-r)^{2}$$

$$\overline{N_{+-}} = \frac{q}{2} N (1-p_{-}^{2}-p_{+}^{2}) = \frac{q}{4} N (1-r)^{2}$$
(18.37)

总能量(18.36)现在也可以用序参量 r 表示出来, 若我们把 N_{++} , N_{--} 以及 N_{+-} 数用式(18.37)的它们的平均数代入:

$$U = -\frac{q}{2}NIr^2 \tag{18.38}$$

这与式(18.20)一致. 从(18.38)与(18.35)可得自由能作为 r 的函数,

$$F = U - TS$$

$$= -\frac{1}{2}qNIr^{2} + NkT\left[\frac{1}{2}(1+r)\ln\left(\frac{1}{2}(1+r)\right) + \frac{1}{2}(1-r)\ln\left(\frac{1}{2}(1-r)\right)\right]$$

在热力学平衡时, 自由能为极小, r 的最可几值因此由下式确定

$$\frac{\partial F}{\partial r} = 0$$

这条件

$$qNIr = \frac{1}{2}NkT\ln\frac{1+r}{1-r}$$

刚好与式(18.25)等价, 若我们用 $\ln[(1+r)/(1-r)]^{1/2} = \arctan x$ 关系,

$$tanh\left(\frac{qI}{kT}r\right) = r$$

平均场近似因而可以用近似图解(18.37)非常形象地表达出来. 这图解刚好相当于对所有的能假定的晶格位形平均,每一个位形具有相同的概率. 当然,这在严格意义上是不正确的,因为在一个向上自旋的附近,聚集了更多的向上自旋. 这在式(18.37)中是忽略的 (例 18.2 完)

练习 18.3 在平均场近似中的海森伯模型

研究这下面的普遍的哈密顿:

$$\hat{H} = -\sum_{l,m=1}^{N} I_{lm} \,\hat{s}_{l} \cdot \hat{s}_{m} - g\mu_{B} H \cdot \sum_{l} \hat{s}_{l}$$
 (18.39)

在平均场中的近似. 这里 I_{lm} 为交换积分, \hat{s}_l 为自旋算符(自旋量子数 s),H 为外磁场强度. 证明平均场近似对海森伯模型与伊辛模型得到同样的结果. 推导一个计算平均场的方程,并且确定没有外场时的相变临界温度. 在 $T\gg T_c$ 时计算顺磁质的磁化率. 若交换积分成为负的(反铁磁性),将会发生什么?

解:要得到 \hat{H} 的平均场近似,我们用一个与式(18.17)类似的恒等式:

$$s_l \cdot s_m = s_l \cdot \langle s_m \rangle + \langle s_l \rangle \cdot s_m - \langle s_l \rangle \cdot \langle s_m \rangle + (s_l - \langle s_l \rangle) \cdot (s_m - \langle s_m \rangle)$$

忽略其涨落(最后一项),可得

$$\hat{H}^{m \cdot f \cdot} = -\sum_{l=1}^{N} \left\{ 2 \sum_{m=l}^{N} I_{lm} \langle \mathbf{s}_{m} \rangle + g \mu_{\mathrm{B}} \mathbf{H} \right\} \cdot \mathbf{s}_{l} + \sum_{l,m=1}^{N} I_{lm} \langle \mathbf{s}_{l} \rangle \cdot \langle \mathbf{s}_{m} \rangle$$
 (18.40)

由于自旋的 x 方向与y 方向的期望值均为零(磁场沿 z 方向),式(18.40)与伊辛模型的平均场近似完全相同,这里只是预先假定了只考虑自旋的 z 方向分量. 然而,当我们比较两个模型时,我们必须考虑到 I_{lm} 必须比前一个例子中的I 值大一个因子 2. 人们立即可以预料到,若考虑没有外磁场时的能量的期望值并假定除了最近邻以外 I_{lm} 为零,从而它们具有相同的值 I',

$$U_0(H = 0) = \langle \hat{H}^{m \cdot f \cdot} (H = 0) \rangle = -\sum_{l,m=1}^N I_{lm} \langle s_l \rangle \cdot \langle s_l \rangle$$
$$= -\langle s_z \rangle^2 \sum_{l=1}^N \sum_{m=n,n} I_{lm} = -NqI' \langle s_z \rangle^2$$

这里只有自旋算符的 z 分量具有不为零的平均值 $\langle s_{lz} \rangle$, 此外它也与下标 l 或 m 无关. 尤其是, 对 s=1/2, $s_z=\pm 1/2$, 或 $\langle s_z \rangle = \langle \sigma \rangle/2$, 与式(18.20)比较, 证实了 I'/2 与 I 一致.

作用在自旋 l 上的平均磁场为

$$g\mu_{\rm B}\boldsymbol{H}_{l}^{m+f-} = 2\sum_{m}I_{lm}\langle s_{m}\rangle + g\mu_{\rm B}\boldsymbol{H}$$

哈密顿简单地为

$$\hat{H}^{m\cdot f\cdot} = -g\mu_{\rm B}\sum_{l=1}^N H_l^{m\cdot f\cdot} \cdot s_l + E \quad \sharp \Phi \quad E_0 = \sum_{l,m=1}^N I_{lm} \langle s_l \rangle \cdot \langle s_m \rangle$$

从第8章的考虑,我们知道自旋 l 在平均场 $H_l^{m,f}$ 中的行为. 例如, 平均磁矩为(我们只考虑特殊的第l 个自旋):

$$\langle D_{lx} \rangle = g \mu_B s B_s (\beta g \mu_B H_l^{m.f.} s)$$

这里 $B_s(x)$ 为下标为 s 的布里渊函数. 另一方面, 有 $D_{lz} = g\mu_B(s_{lz})$, 我们得到了确定期望值 $\langle s_{lz} \rangle$ 的自

洽方程

$$\langle s_{lx} \rangle = sB_s(\beta g \mu_B H_l^{m \cdot f \cdot s}) \quad l = 1, \dots, N$$

= $sB_s \left\{ s\beta \left(2 \sum_m I_{lm} \langle s_{mx} \rangle + g \mu_B H \right) \right\}$ (18.41)

现在一般讲式(18.41)是确定 N 个期望值的 N 个方程组. 这一般的方程式的方便之处是也可以被用来研究反铁磁性的行为. 在这种情况下,由于 $I_{lm} < 0$,自旋倾向于反平行地排列. 自旋的平均方向 $\langle s_{lz} \rangle$ 一个晶格连着一个晶格地变换符号. 另一方面,贡献 $|\langle s_{lz} \rangle|$ 不再依赖于晶格位置 l,因为晶格的平移不变性,从任何一位置 l 看都是一样的. 因此我们可以令

$$\langle s_{lz} \rangle = C_i |\langle s_z \rangle|$$
 $\begin{cases} C_l = 1 &$ 铁磁质 $C_l = \pm 1 &$ 反铁磁质

现在只有一个式子保留着去确定平均方向的绝对值,

$$|\langle s_z \rangle| = sB_s \left\{ s\beta \left(2\sum_{n} C_m I_{lm} |\langle s_z \rangle| + g\mu_B H \right) \right\}$$
 (18.42)

这表达式 $\sum_m C_m I_{lm}$ 仍不再与下标 l 有关. $|\langle s_{lx} \rangle|$ 的方程, 对于 s=1/2, 完全与式(18.24)相等, 因为在这种情况下 $B_{1/2}=\tanh x$. . 若我们代之以

$$x = 2s\beta \sum_{m} C_{m} I_{lm} | \langle s_{z} \rangle | + \beta g \mu_{B} H s$$

式(18.42)成为

$$\left[2s\beta\sum_{m}C_{m}I_{lm}\right]^{-1}(x-\beta g\mu_{B}Hs)=sB_{s}(x)$$
 (18.43)

对 H=0 的临界点可以与上一个例子一样地确定. 布里渊函数在 x=0 点的斜率由式(8.51)给出. 临界温度因此由下式得出

$$\left[2s\beta\sum_{m}C_{m}I_{lm}\right]^{-1}\approx\frac{1}{3}(s+1)x+\ldots$$

即

$$kT_{c} = \frac{2}{3}s(s+1)\sum_{m}C_{m}I_{lm}$$
 (18.44)

对铁磁质最近邻相互作用的情况,我们有 $\sum_m C_m I_{lm} = q I'$,并且对 s=1/2,得出 $kT_c(s=1/2) = q I'/2$,与式(18.27)一致,因为 I'/2=I.

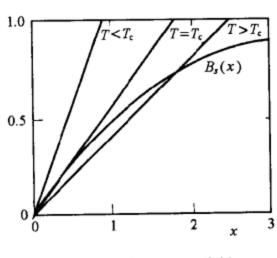


图 18.8 式(18.43)的解

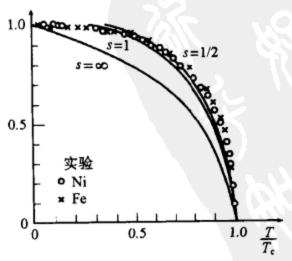


图 18.9 自发磁化

若从式(18.43)对不同的 s 确定的自发磁化强度画出曲线,与图 18.4类似,与实验结果比较得到的结论是,当 s=1/2 时(图 18.9)的确有铁磁质的行为.然而,这不是某些 4f 电子层的铁磁性所具有的,例如,钆(Gd).在这些元素里轨道角动量也对磁矩有贡献.

最后我们去确定顺磁质相的磁化率. 对 $T\gg T_c$, 在反铁磁质的情况下 $I_{lm}<0$, 平均方向(s_{lz})仍指向外场方向, 而且系数 C_m 可以普遍地令 $C_m=1$.

对 T→∞,交点 x_0 仍在 x = 0 处,而且可以将(18.43)中的布里渊函数关于小的 x 展开级数:

$$\left[2s\beta\sum_{m}I_{lm}\right]^{-1}(x-\beta g\mu_{\rm B}Hs)\approx\frac{1}{3}(s+1)x$$

或,根据式(18.42),

$$\langle s_z \rangle = \frac{\beta}{3} s(s+1) \left(2 \sum_m I_{lm} \langle s_z \rangle + g \mu_B H \right)$$

若从这儿解出(s_z),可得

因此, 磁化率为

$$\chi = \frac{D_z}{H} = \frac{Ng\mu_B \langle s_z \rangle}{H} = \frac{C}{T - T_c'}$$

其中

$$C = \frac{g^2 \mu_{\rm B}^2 Ns(s+1)}{3k}$$

在铁磁质情况 T_c 与式(18.44)的相变温度一致, $T_c = T_c$.

然而, 在反铁磁质的情况, T_c <0 因为 I_{im} <0 而且 T_c ≠ T_c , 正如与(18.44)比较所证实. 我们现在认清了在式(17.30)中的参量 Θ 是 $-T_c$. (练习 18.3 完)

例 18.4 伊辛模型中的有序 无序相变

在这例子中,我们将证明伊辛模型的结果可以用于另外的相变. 我们将用如上一个例子中的平均场近似,用布拉格-威廉士的公式. 作为一个模型系统,我们将考虑 AB 型合金,其中 N_A 个 A 原子, N_B 个 B 原子,即具有浓度 $x_A = N_A/N$ 以及 $x_B = N_B/N$. 在临界温度以下,这些原子在分开的子晶格中有序排列,子晶格分别称为晶格 a 及晶格 b. 在 T_c 以上,原子在两个子晶格中统计地分布(参考第17章). 若我们用 A = 1 表示 A 原子在晶格 a 上的数目, A = 1 表示 A 原子在晶格 a 上的数目, A = 1 是不 A 原子在晶格 a 上的数目, A 是不 A 原子在晶格 a 上的数目, A 是 A 是 A 原子和 A 是 A 原子在晶格 a 上的数目, A 是 A 是 A 原子在晶格 A 是 A

$$\begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix} = \frac{N}{2} x_A (1+r) \quad \begin{bmatrix} B \\ a \end{bmatrix} = \frac{N}{2} (x_B - x_A r)$$

$$\begin{bmatrix} A \\ b \end{bmatrix} = \frac{N}{2} x_A (1-r) \quad \begin{bmatrix} B \\ b \end{bmatrix} = \frac{N}{2} (x_B + x_A r)$$
(18.45)

序参量 r 与自旋晶格具有类似的意义. 若 r=1, 则所有的 A 原子都落在在晶格 a 上, 晶格 b 上没有;

所有的空位置均出现 B 原子. 式(18.45)的第二行从 a 与b 都有 N/2 个位置得来, 故有 A = a = a

N/2 以及 $\begin{bmatrix} A \\ b \end{bmatrix}$ + $\begin{bmatrix} B \\ b \end{bmatrix}$ = N/2. 两种晶格的原子相互作用. 在晶格上 a 的一个原子的最近邻常常是一个原子在晶格 b 上,反之亦然. 这里有着相互作用能量,就是 ϵ_{AA} 为 A 原子在晶格 a 上与与一近邻 a 原子在晶格 b 上的相互作用能量,同理 ϵ_{AB} , ϵ_{BA} 以及 ϵ_{BB} . 这里我们可以假定 a 原子在晶格 a 上与与一近邻 a 原子在晶格 a 上与与一近邻 a 原子在晶格 a 上的能量 ϵ_{AB} 与能量 ϵ_{BA} 相同. 我们现在引进符号

$$\begin{bmatrix} A & A \\ a & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A & B \\ a & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B & A \\ a & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B & B \\ a & b \end{bmatrix}$$
(18.46)

为相应的近邻对数,这里

$$\begin{bmatrix} A & A \\ a & b \end{bmatrix}$$

是 A 原子在晶格 a 上与与一A 原子在晶格 b 上近邻对的数目,等等. 若晶格具有配位数 q,当然有总对数 qN/2.则总能量如下所示:

$$E = \epsilon_{AA} \begin{bmatrix} A & A \\ a & b \end{bmatrix} + \epsilon_{AB} \left(\begin{bmatrix} A & B \\ a & b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} B & A \\ a & b \end{bmatrix} \right) + \epsilon_{BB} \begin{bmatrix} B & B \\ a & b \end{bmatrix}$$
(18.47)

我们现在估计在式(18.46)中的数目与式(18.35)非常相似. 找到 A 原子在晶格 α 的一定位置上的概率 $p_{A\alpha}$ 为

$$p_{Aa} = \frac{2}{N} {A \brack a} = x_A (1+r)$$

因为这里正好有 N/2 个晶格位置对 A 原子在晶格 a 的 $\begin{bmatrix}A\\a\end{bmatrix}$ 可利用. 类似,我们具有其它的概率

$$p_{Ab} = \frac{2}{N} \begin{bmatrix} A \\ b \end{bmatrix} = x_A (1 - r)$$

$$p_{Ba} = \frac{2}{N} \begin{bmatrix} B \\ a \end{bmatrix} = (x_B - x_A r)$$

$$p_{Bb} = \frac{2}{N} \begin{bmatrix} B \\ b \end{bmatrix} = (x_B + x_A r)$$

由于有 qN/2 对近邻对, 我们对式(18.46)中的平均数可以用下面的近似(布拉格-威廉姆斯(Bragg-Williams)近似)

$$\begin{bmatrix} A & A \\ a & b \end{bmatrix} = \frac{1}{2} q N p_{Aa} p_{Ab} = \frac{1}{2} q N x_A^2 (1 - r^2)$$

$$\begin{bmatrix} A & B \\ a & b \end{bmatrix} = \frac{1}{2} q N p_{Aa} p_{Bb} = \frac{1}{2} q N x_A (1 + r) (x_B + x_A r)$$

$$\begin{bmatrix} B & A \\ a & b \end{bmatrix} = \frac{1}{2} q N p_{Ba} p_{Ab} = \frac{1}{2} q N x_A (1 - r) (x_B - x_A r)$$

$$\begin{bmatrix} B & B \\ a & b \end{bmatrix} = \frac{1}{2} q N p_{Ba} p_{Bb} = \frac{1}{2} q N (x_B - x_A r) (x_B + x_A r)$$
(18.48)

可以是自己确认式(18.48)中的数目的和正好等于 $(1/2)(p_{Aa}+p_{Ba})(p_{Ab}+p_{Bb})=qN/2$;即等于近邻对总数. 若将式(18.48)代入(18.47), 由此得到总能量对序参量r的依赖关系为

$$E = \frac{1}{2} qN \left\{ \epsilon_{AA} x_A^2 + 2\epsilon_{AB} x_A x_B + \epsilon_{BB} x_B^2 \right\} - qN x_A^2 \epsilon r^2$$

这里 $\epsilon = (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2 - \epsilon_{AB}$. 这表达式相当于式(18.38).

现在我们也可以计算系统的熵,或给定了 r 的状态数:

$$S = k \ln \left\{ \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left[\frac{A}{a}\right]! \left[\frac{B}{a}\right]!} \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left[\frac{A}{b}\right]! \left[\frac{B}{b}\right]!} \right\}$$

这表达式相当于式(18.34), 但是现在这两个子晶格必须作分开处理. 若在这里以式(18.44)代入, 并应用斯特林近似公式, 可以得到

$$S = -\frac{1}{2} Nk [x_A (1+r) \ln |x_A (1+r)| + (x_B - x_A r) \ln |x_B - x_A r| + x_A (1-r) \ln |x_A (1-r)| + (x_B + x_A r) \ln |x_B + x_A r|]$$

现在我们寻找关于序参量 r 的自由能的极小值, 因为这是系统的最概然状态(平衡态):

$$\frac{\partial F}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r}(E - TS) = 0$$

这要求有

$$\frac{qx_{A}\varepsilon}{kT}r = \frac{1}{4}\ln\left(\frac{1+r}{1-r}\frac{x_{B}+x_{A}r}{x_{B}-x_{A}r}\right)
= \frac{1}{4}\ln\left(\frac{1+y}{1-y}\right) \quad \text{ iff } \quad y = \frac{r}{x_{B}+x_{A}r^{2}}.$$
(18.49)

最后的等式来源于 $x_A + x_B = 1$. 若应用 arctanh 函数的定义

$$\operatorname{arctanh} x = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right)$$

可以把式(18.48)写成更方便的形式

$$\frac{r}{x_B + x_A r^2} = \tanh\left(\frac{2qx_A \varepsilon}{kT}r\right)$$

我们又一次得到确定序参量r的自治方程. 在相变点的附近序参量趋于零($r\rightarrow 0$),所以我们可以将 tanh x 用我们熟知的方法展开,同时在左边的分母中忽略了二次项,得

$$\frac{r}{x_B} \approx \frac{2qx_A \varepsilon}{kT} r$$

临界温度 T。依赖于原子的浓度(图 18.10),

$$kT_c = 2q\epsilon x_A x_B = 2q\epsilon x_A (1 - x_A)$$

得到了临界温度随浓度变化的一抛物线. 最高的临界温度 T_c 在相等浓度 $x_A = x_B = 1/2$ 处. 其值为 $T_c^0 = (1/2)g\epsilon/k$. (例 18.4 完)

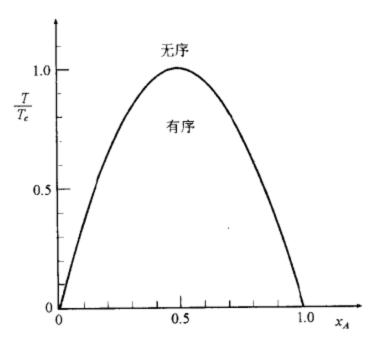


图 18.10 临界温度随浓度 xA 的变化

索引

3K 本底辐射	3K background radiation	275
BCS 理论	BCS theory	362
g因子	g-factor	180
H定理	H-theorem	36
K函数	K-function	194
MIT 袋模型	MIT bag model	322
λ相变	λ-transition	349
A		
阿伏伽德罗常数	Avogadro's number	12
爱因斯坦函数	Einstein function	279
爱因斯坦与德拜模型	Einstein and Debye model	277
В		
白矮星	white dwarf	3
贝塞尔函数	Bessel function	194
闭合系统	closed system	4
标准偏差	standard deviation	159
波函数	wavefunction	214
玻尔兹曼	Boltzmann	36
玻尔兹曼统计	Boltzmann statistics	172
玻尔兹曼因子	Boltzmann factor	135
玻尔兹曼常数	Boltzmann's constant	8
玻色-爱因斯坦统计	Bose-Einstein statistics	242
玻色凝聚	Bose condensation	263

玻色子	boson	237
玻意耳	R. Boyle	8
泊松分布	Poisson distribution	256
泊松括号	Poisson bracket	102
不均匀系统	heterogeneous system	5
不可逆过程	irreversible process	19
不连续相变	discontinuous phase transition	347
不确定函数	uncertainty function	124
不相干	incoherent	218
布喇格-威廉姆斯近似	Bragg-Williams approximation	379
布劳恩-勒夏忒列原理	Braun-Le Chatelier principle	98
布里渊函数	Brillouin function	181
布洛赫墙	Bloch wall	354
С		
粲	c(charm)	322
超导	superconductivity	362
超流	superfluidity	362
超相对论玻色气体	Bose gas Ultrarelativistic	269
超相对论费米气体	ultrarelativistic Fermi gas	312
超相对论理想气体	ultrarelativistic ideal gas	196
超新星	supernovae	297
纯态	pure state	216
磁化系数	susceptibility	179
磁相变	magnetic phase transition	354
D		
大爆炸	big bang	323
大气压定律	law of atmospheres	148
袋压强	bag pressure	323
戴维	Davy	14
单个粒子的比热	specific heat of per particle	29
德拜函数	Debye function	280
德拜温度	Debye temperature	280
德哈斯-范阿耳芬效应	de Haas-van Alphen effect	310
等容过程	isochoric process	29
等熵过程	isentrope process	30
等温膨胀	isothermal expansion	20

狄拉克符号	Dirac's notation	216
底	b(bottom)	322
第二级相变	second order phase transition	347
第一级相变	phase transition of first order	347
顶	t(top)	322
动量表象	momentum representation	226
动量分布	momentum distribution	147
杜隆-帕特定律	law of Dulong and Petit	19
对应态定律	theorem of corresponding state	351
多粒子波函数	many-particle wavefunction	230
F		
发热反应	exothermal reaction	83
凡拉	van Laar	87
反铁磁性物质	antiferromagnetic material	357
反应焓	reaction enthalpy	83
反转态	inversion	185
范德瓦耳斯等温线	van der Waals isotherm	16
范德瓦耳斯方程	van der Waals' equation	16
范德瓦耳斯气体等温线	isotherm of van der Waals gas	56
范德瓦耳斯相互作用	van der Waals interaction	15
放能反应	exergonic reaction	85
费米-狄拉克统计	Fermi-Dirac statistics	242
费米气体	Fermi gas	287
费米子	fermion	237
分子场近似	molecular field approximation	326
冯·诺伊曼方程	von Neumann's equation	221
福克空间	Fock space	225
负温度	negative temperature	184
G		ا\ا د`
盖-吕萨克	Gay-Lussac	8
各态历经假设	ergodic hypothesis	117
功	work	11
孤立系统	isolated system	4
光电发射	photoelectric emission	292
广延(可加)量	extensive(additive) state quantity	5
19—42	normalization	239

Н		
哈耳瓦克效应	Hallwachs effect	292
哈密顿(量)	Hamiltonian	106
海森伯模型	model of Heisenberg	365
亥姆霍兹势	Helmholtz potential	76
亥维赛-劳伦兹系统	Heaviside-Lorentz system	319
焓	enthalpy	79
汉克尔函数	Hankel function	194
赫斯原理	theorem of Hess	83
黑洞	black hole	297
亨利-道尔顿定律	law of Henry and Dalton	65
横波	transverse wave	278
红	red	321
宏观量子效应	macroscopic quantum effect	362
化学反应	chemical reaction	52
化学势	chemical potential	11
回旋比	gyromagnetic ratio	180
混合熵	mixing entropy	109
混合态	mixed state	216
混合温度	mixture temperature	46
J		
基尔霍夫定律	Kirchhoff's law	272
吉布斯-杜哈姆关系	Gibbs-Duhem relation	49
吉布斯-亥姆霍兹方程	Gibbs-Helmholtz equation	85
吉布斯势	Gibbs' potential	83
吉布斯相律	Gibbs' phase rule	53
吉布斯校正因子	Gibbs' correction factor	110
吉布斯佯谬	Gibbs' paradox	108
吉布斯自由焓	Gibbs' free enthalpy	206
极端相对论气体	ultrarelativistic gas	126
集团	cluster	338
集团型式	type of cluster	339
几何分布	geometric distribution	257
计量系数	stoichiometric coefficient	53
简并费米气体	degenerate Fermi gas	289
简并因子	degeneration factor	155
简单系统的微观态	microstate in a simple system	38

渐进自由	asymptotic freedom	322
胶子	gluons	321
焦耳-汤姆孙实验	Joule-Thomson experiment	93
焦耳-汤姆孙系数	Joule-Thomson coefficient	93
"截断"频率	"cut-off" frequency	279
界面	marginal surface	4
禁闭	confinement	322
经典系统	classical system	102
晶体结构的重新排列	rearrangement of crystal structure	360
居里常数	Curie's constant	179
居里定理	Curie's law	179
局域平衡	local thermal equilibrium	6
巨配分函数	macrocanonical partition function	202
巨热力学势	macrocanonical potential	203
巨位势	grand potential	. 88
巨正则分布	macrocanonical distribution	201
巨正则密度算符	grand canonical density operator	226
巨正则系综	grand canonical ensemble	199
巨正则系综	macrocanonical ensemble	206
绝热方程	adiabatic equation	30
绝热过程	adiabatic process	30
均匀分布原理	equal distribution theorem	163
均匀系统	homogeneous system	4
K		
†	calorie	14
卡伐里尔原理	Calvalieri's theorem	104
卡诺过程	Carnot's process	31
卡诺循环	Carnot cycle	33
开放系统	open system	5
可观察(量)	observable	146
可逆过程	reversible process	20
克劳修斯	R. Clausius	28
克劳修斯-克拉珀龙方程	Clausius-Clapeyron equation	54
克劳修斯维里	Clausius' virial	162
库柏对	Cooper pair	362
夸克	qua rk	322
夸克-胶子等离子体	quark-gluon plasma	321

夸克星	quark star	297
扩大因子	stretching factor	129
L		62
拉乌尔定律	Raoult's law	321
监	blue	346
朗道	Landau	303
朗道逆磁性	Landau diamagnetism	180
朗道因子	Lande factor	
朗之万函数	Langevin function	179
勒让德变换	Legendre transformation	72
勒夏忒列原理	principle of Le Chatelier	87
黎曼な函数	Riemann's Zeta function	262
理查森效应	Richardson effect	290
理想玻色气体	ideal Bose gas	260
理想费米气体	ideal Fermi gas	282
理想气体	ideal gas	8
理想气体的化学势	chemical potential of ideal gas	49
理想气体的欧拉方程	Euler's equation for ideal gas	50
理想气体的熵	entropy of the ideal gas	35
理想气体定律	ideal gas law	8
理想气体分子运动论	kinetic theory of the ideal gas	9
粒子密度	density of particles	147
连续相变	continuous phase transition	347
量子电动力学	QED	321
量子色动力学	QCD	321
量子统计	quantum statistics	213
量子系统	quantum system	172
林特液化过程	Linde's liquefaction process	94
临界点	critical point	57
临界指数	critical indice	353
刘维定理	Liouville's theorem	119
刘维方程	Liouville equation	221
流体力学	hydrodynamics	206
卢福特	Earl Rumfort	14
绿	green	321
伦敦	F. London	268
伦纳德-琼斯势	Lennard-Jones potential	335
Control of the Contro		

M		
马略特	E. Mariotte	8
迈尔	R.J. Mayer	14
迈尔	M. G. Mayer	337
迈尔集团展开	Mayer's cluster expansion	336
迈纳斯-奥克森费尔德效应	Meissner-Ochsenfeld effect	303
麦克斯韦-玻尔兹曼统计	Maxwell-Boltzmann statistics	155
麦克斯韦关系式	Maxwell relation	89
麦克斯韦结构	Maxwell construction	56
麦克斯韦速度分布	Maxwell's velocity distribution	10
脉冲星	pulsars	299
美	b(beauty)	322
密度矩阵	density matrix	220
密度算符	density operator	215
摩尔比热	molar specific heat	14
摩尔分数	molar fraction	12
N		
内部自由度	internal degrees of freedom	186
内能	internal energy	28
奈耳温度	Néel temperature	357
能均分原理	equipartition theorem	163
能量超曲面	energy hypersurface	103
能隙	energy gap	362
诺伊曼函数	Neumann function	194
O		
欧拉方程	Euler's equation	49
欧拉角	Euler angle	187
P		
- 庞德	Pound	186
庞加莱循环	Poincaré cycle	37
泡利顺磁质	Pauli paramagnetism	300
泡利原理	Pauli principle	239
膨胀系数	coefficient of expansion	19
平衡	equilibrium	3.
平衡杰	equilibrium state	6

平均场近似	mean-field approximation	326
平均磁矩	mean magnetic moment	181
平均偶极矩	mean dipole moment	178
平均速度	mean velocity	142
平均值	mean value	117
平均状态密度	mean density of states	113
普朗克	M. Planck	87
普朗克辐射定律	radiation law of Planck	273
普朗克辐射公式	Planck's radiation formula	272
普赛尔	Purcell	186
Q		
奇异	s(strange)	322
气体常数	gas constant	15
潜热	latent heat	347
强度量	intensive state quantity	5
强度量	intensive state quantity	35
强子气体	hadronic gas	329
R		
热	heat	14
热波长	thermal wavelength	116
热电子发射	thermionic emission	290
热机	thermodynamic engine	43
热力学	thermodynamics	3
热力学第二定律	second law of thermodynamics	34
热力学第零定律	zeroth law of thermodynamics	6
热力学第三定律	third law of thermodynamics	106
热力学第一定律	first law of thermodynamics	28
热力学定律	laws of thermodynamics	3
热力学矩形	thermodynamic rectangle	91
热力学势	thermodynamic potential	72
热力学稳定性	thermodynamic stability	98
热平衡	thermal equilibrium	6
热容量	heat capacity	14
热容量	heat capacity	91
热温比	reduced heat	33
热源	heat bath	20

	<i>I</i> R √1	369
乳光	opalescence	208
瑞利-金斯辐射定律	radiation law of Rayleigh and Jeans	274
S		
萨克-特多鲁特方程	Sackur-Tetrode equation	115
塞尔朗特势	Sutherland potential	335
三维特殊幺正群	SU(3)	321
三相点	triple point	53
色场	color field	321
色流管	color flux tube	322
熵	entropy	31
熵的微观解释	microscopic interpretation of entropy	36
熵极大原理	principle of maximum entropy	71
上	u(up)	322
渗透压	osmotic pressure	66
声速	velocity of sound	278
声子	phonon	278
施密特步骤	Schmidt's procedure	216
实际气体	real gas	333
实际气体的状态方程	equation of state for a real gas	15
顺磁质	paramagnetism	177
斯莱特行列式	Slater determinant	239
斯特藩-玻尔兹曼定律	Stefan-Boltzmann law	275
速度分布	velocity distribution	9
索末菲	Sommerfeld	285
T		
铁电相变	ferroelectric phase transitions	360
铁电性物质	ferroelectric material	359
铁氧磁材料	ferrimagnet	357
统计力学	statistical mechanics	101
投影算符	projection operator	216
w		148
外斯面积	Weiss area	354
威尔逊	K. Wilson	356
威格纳变换		228
MIH 1120	Wigner transformation	37

微观状态数	number of microstate	101
微正则系综	microcanonical ensemble	118
韦尔量子化方法	quantization prescription of Weyl	228
维恩辐射定律	Wien's radiation law	273
维恩位移定律	Wien's shift law	274
维里定理	virial theorem	162
维里系数	virial coefficient	15
维里展开	virial expansion	15
位错相变	dislocation phase transition	360
味	flavor	322
温度	temperature	7
温度计	thermometer	7
物态方程	equation of state	3
X		
吸能反应	endergonic reaction	85
吸热反应	endothermal reaction	83
吸收系数	absorptivity	272
希尔伯特空间	Hilbert space	216
系综	ensemble	101
系综平均	ensemble average	117
下	d(down)	322
相	phase	5
相边界	phase boundary	5
相变	phase transition	52
相对宽度	relative width	40
相对论费米气体	relativistic Fermi gas	294
相对论理想气体	relativistic ideal gas	193
相干	coherent	218
相格	phase-space cell	103
相空间	phase space	37
相空间超曲面	hypersurface in phase space	102
相空间密度	phase-space density	117
相平衡	phase equilibrium	56
相应声子的凝聚	condensation of corresponding phonon	360
肖特基比热	Schottky heat capacity	184
肖特基效应	Schottky effect	293
效率	efficiency	34

谐振子	harmonic oscillator	102
序参数	order parameter	346
循环过程	cyclic process	44
Y		
压强	pressure	11
压缩能量	compressional energy	330
压缩系数	compressibility	19
雅可比变换	Jacobi transformation	95
雅可比行列式	Jacobi determinant	96
延迟沸腾	delayed boiling	58
延迟凝结	delayed condensation	58
液晶	liquid crystal	361
一级均匀函数	homogeneous functions of first order	49
伊辛模型	model of Ising	365
逸度	fugacity	204
有序-无序相变	order-disorder phase transition	358
原子质量单位	atomic mass unit	12
圆柱函数	cylinder function	194
Z		
占有数	occupation number	246
张德拉塞卡极限	Chandrasekhar limit	299
涨落	fluctuation	38
真	t(truth)	322
蒸发气体	evaporating gas	143
蒸发热	evaporation heat	347
蒸汽压	vapor pressure	55
整体平衡	global equilibrium	6
正则密度算符	canonical density operator	224
正则配分函数	canonical partition function	134
正则系综	canonical ensemble	131
正则相空间密度	canonical phase-space density	132
质量作用定律	law of mass action	60
中子星	neutron star	297
重离子碰撞	heavy-ion collision	321
重整化群理论	renormalization group theory	356
状态变量	state variable	3

状态量	state quantity	3
状态密度	density of states	214
准可逆过程	quasi reversible process	20
紫外光灾难	ultraviolet catastrophe	274
自发磁化	spontaneous magnetization	378
自然变量	natural variable	35
自然单位	Natural unit	318
自旋统计理论	spin-statistics theorem	242
自由电子	free electron	218
自由焓	free enthalpy	83
自由粒子	free particle	226
自由能	free energy	76
纵波	longitudinal wave	278
最概然速度	most probable velocity	142
坐标表象	coordinate representation	227

