

第四章 系综理论 (Ensemble Theory)

在此之前，我们所讨论的统计方法只能处理近独立系统，不能用于粒子间有相互作用的系统。近独立系统，其微观粒子可以被看成为彼此独立的、系统的能量等于每个微观粒子能量之和， $U = N\bar{\varepsilon}$ ，粒子之间没有强的相互作用，每个粒子在 μ 相空间中为一个点，具有统计独立性。这种条件下推导出的分布定律适用于理想气体。

当粒子之间有很强的相互作用时，粒子除具有独立的动能外。还有相互作用的势能，这样任何一个微观粒子状态发生变化，都会影响其它粒子的运动状态。这时某个粒子具有确定的能量和动量这句话的意义已经含糊不清，因为它随时间变化。结果是粒子不能从整个系统中分离出来。

处理粒子间有强相互作用这类问题，不能用分子(μ)相空间，而要用系统(Γ)相空间。直接从整个系统状态出发，用整个系统的广义坐标和广义动量所张开的空间来描述系统的状态，这个相空间称为 Γ 相空间。在某些条件下， μ 相空间与 Γ 相空间的关系可以这样考虑：
 μ 为子相空间。其中 N 个点对应 Γ 相空间的一个点；
两者都表示一个运动状态，后者是前者的集合。

§ 4.1 系综理论的基本概念

(The Fundamental Concept of Ensemble Theory)

一、系统相空间—— Γ 空间

μ 空间：一个粒子的自由度 r ， μ 空间小体积元为：

$$d\tau = dx_1 dx_2 \cdots dx_r dP_1 dP_2 \cdots dP_r$$

$$w = \frac{d\tau}{h^r}$$

当扩大到一个系统时，如三维空间中的 N 个粒子系统

$$d\Gamma = dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N dP_{x_1} dP_{y_1} dP_{z_1} \cdots dP_{x_N} dP_{y_N} dP_{z_N}$$

自由度为 Nr ， $w = \frac{d\tau}{h^{Nr}}$

Γ 空间：以描述系统状态的广义坐标和广义动量为轴构成的笛卡尔坐标空间。（此空间有 $2Nr$ 个维数）

系统在某一时刻的运动状态，可用 Γ 空间中的一点表示，称为系统运动状态的代表点。

二、两种统计平均 (1) 时间平均 (2) 系综平均

比如在经典力学的范畴内，一个由 N 个粒子组成的，有相互作用的经典系统的自由度数目 $f = Nr$ ， r 为一个粒子的自由度，这样一个经典系统在任意时刻的运动状态可以由该时刻的

f 个广义坐标 $q_1 \cdots q_f$ ，以及与之共轭的广义动量 $P_1 \cdots P_f$ 来描述。以 $q_1 \cdots q_f, P_1 \cdots P_f$ 构成的 $2f$ 维的空间就是上述提到的 Γ 空间。系统任意时刻的运动状态可以用 Γ 空间的一点来描述，这即是运动状态的代表点。

当系统的运动状态随时间改变时，其代表点就在 Γ 空间中随时间变化从而划出一条轨道，这个轨道称为系统的相轨道。

在经典力学中，系统的运动遵从经典的哈密顿正则方程：

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, f)$$

在给定初始条件下，哈密顿方程就确定了系统的相轨道。

在运动过程中，系统的哈密顿量 $H(P, q)$ 是一个守恒量。

$H(P, q) = E$ ， P 代表 $P_1 \cdots P_f$ ， q 代表 $q_1 \cdots q_f$ ， E 为系统的总能量。这个方程在系统的 Γ 空间确定了一个 $2f - 1$ 维的曲面，

称为相空间的能量曲面。如果能量守恒，则系统的相轨道始终处于能量面上；若系统的能量在 $E \rightarrow E + \Delta E$ 之间，

则系统的相轨道处于 $E \leq H(q, P) \leq E + \Delta E$ 所确定的能壳内。

系统的一个宏观量的测量一般会持续一段时间，如 $t_0 < t < t_0 + \tau$ 其中 τ 是一个宏观短而微观长的时间间隔。宏观短是指在这个时间间隔内，系统的宏观量还没有发生任何可观测的变化；微观长是指从微观的角度，在该时间间隔内，系统的微观运动状态已发生很大变化，从系统的相空间角度看，系统的代表点已经在相空间中移动了相当一段。如果要测量的宏观物理量的微观对应量为 $B(q, P)$ ，则：

$$\bar{B}(t_0) = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} dt B(q(t), P(t))$$

推广到一般情况则有：

$$\bar{B} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T B(t) dt$$

但由于 $B(t)$ 很难求得，上述的式子只能停留在定义的层面，而不能进行真实的计算。但如果假设在足够长的时间内，系统的代表点将会在系统的能量曲面上的各个区域停留相同的时间，则我们可以定义系统的代表点在系统能量曲面上各点出现的几率密度 $\rho(q, P, t)$ 代表在时刻 t 相空间中的点 (q, P) 附近的相体积元 $dq dP$ 内系统代表点出现的几率，则

$$\bar{B}(t) = \int B(q, P, t) \rho(q, P, t) d\Gamma, \text{ 对平衡态的孤立系统,}$$

与时间无关，则

$$\bar{B} = \int B(q, P) \rho(q, P) d\Gamma$$

这与我们以前说的等几原理有点类似，等几原理是指对孤立系统，各个微观状态出现的机率相等。

要注意当我们说系统的代表点在相空间中出现的几率时，我们实际上已经不是在考虑一个宏观系统，而是在考虑大量的、具有同样宏观性质的系统的集合。

以掷硬币来说（一个硬币相当于一个系统）

一个硬币掷24000次 $\sim B(t)$

24000个硬币一次掷，在保证外部条件与一次掷时相同的情况下，结果应当是相当的。

如果可求得24000个硬币的分布情况 ρ_i 则有：

$$\bar{B} = \sum B_i \rho_i = \int B \rho d\Gamma$$

称这样的平均值为系综平均， ρ 为系综的分布函数。

在统计系综所包含的大量系统中，在时刻 t 运动状态处于 $d\Gamma$ 范围内的系统数将与 $\rho(q, P, t)$ 成正比，在时刻 t ，从统计系综中任意选取一个系统，这个系统的状态处在 $d\Gamma$ 范围的概率为 $\rho(q, P, t) d\Gamma$ ，这样

$$\bar{B}(t) = \int B(q, P, t) \rho(q, P, t) d\Gamma$$
 可理解为微观量 B

在统计系综上的平均值称为系综平均值。

三、统计系综

在相同的宏观条件下，各处有一定微观状态，大量结构完全相同的系统的集合。

所以 $\rho \sim$ 系综的分布情况是很重要的。

根据外部条件的不同可以将系综分为三类：

- (1) 微正则系综：孤立系统 N 、 E 、 V 不变
- (2) 正则系综： N 、 V 、 T 不变，设想与大热源接触
- (3) 巨正则系综： V 、 T 、 μ 不变，设想与热源、粒子源接触。

§ 4.2 微正则系综

(Microcanonical Ensemble)

一宏观条件：

孤立系统： N 、 E 、 V 保持不变（对连续问题， E 在一个能壳范围内）

一、微正则分布： ρ

孤立系统的能量具有确定值，更精确地说能量在 E 和 $E + \Delta E$

之间的一个窄范围内，系统不可能有处在这个能量范围之外的微观状态。在 E 和 $E + \Delta E$ 之间的范围内，系统可能

的微观状态数是大量的，而且每一个可能的微观状态出现的概率都相等，这称为等概率原理，即等几原理。

等概率原理：对于平衡态的孤立系统（属于同一能量和相同粒子数），系统的一切微观态出现的概率是相等的。

$$\therefore \rho = \frac{1}{\Omega} \quad (\text{量子表达式})$$

$$\bar{B} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \int B \rho d\Gamma$$

$$\Omega = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \rightarrow E+\Delta E} d\Gamma \quad , \text{ 是 } (N, E, V) \text{ 的函数,}$$

考虑半经典近似，其中N! 是考虑到粒子的不可分辨性修正。

三、微正则分布的热力学公式

考虑一个孤立系统 A_0 ，由 A_1, A_2 构成， A_1, A_2 间的作用很微弱，

$\Omega_1(N_1, E_1, V_1)$ ， $\Omega_2(N_2, E_2, V_2)$ 分别是 A_1, A_2 系统的微观

状态数。则 $\Omega_0(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$

令 A_1, A_2 进行接触，设在热接触中可交换能量，但不交换粒子和改变体积。由于 A_0 是孤立系统，

$$\therefore E_1 + E_2 = E_0$$

$$\Omega_0(E_1, E_0 - E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)$$

上式表明对给定的 E_0 ， Ω_0 取决于 E_1 ，即能量 E_0 在 A_1, A_2 间的分配。

根据等概率原理，设 $\bar{E}_1 = E_1$ 时 Ω_0 有极大值，对宏观系统， Ω_0 的极大值非常陡，可以认为 \bar{E}_1 ， $\bar{E}_2 = E_0 - \bar{E}_1$ 就是 A_1, A_2 达到热平衡时分别具有的内能。

$$\frac{\partial \Omega_0}{\partial E_1} = 0 \quad \therefore \quad \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E_2) + \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \cdot \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0$$

$$\text{同除 } \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2), \quad \therefore \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$$

$$\text{则 } \left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}$$

上式与 $E_0 = E_1 + E_2$ 就确定了 A_1, A_2 达到热平衡时的 \bar{E}_1, \bar{E}_2 。上式表明， A_1, A_2 热平衡时， $\left(\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial E} \right)_{N, V}$ 相等，令

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N, V}, \quad \beta_1 = \beta_2$$

热力学时曾有过相似的式子：

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N_2, V_2}, \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N, V} = \frac{1}{T}$$

比较后可知 β 与 $\frac{1}{T}$ 成正比

令 $\beta = \frac{1}{kT}$ ，则 $S = k \ln \Omega$ 玻尔兹曼关系是普适的。

如果 A_1, A_2 不仅可以交换能量，而且可以改变体积和

交换粒子，则可以类似得到：

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

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

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

平衡条件为： $\beta_1 = \beta_2$ ， $r_1 = r_2$ ， $\alpha_1 = \alpha_2$

$$d \ln \Omega = \beta dE + r dV + \alpha dN$$

与开系的热力学基本方程

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

比较后有：

$$r = \frac{P}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

$\Omega \rightarrow S \rightarrow$ 其他热力学量

四、举例说明微正则系综的应用

从求 $\Omega \rightarrow$ 全部热力学量

例：设理想气体含有 N 个单原子分子， $H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m}$ ，试求系统对应的 $\Omega(E)$ ，并求出其它的热力学量。

解： H 只与 P 的数值有关， $d\Gamma$ 中的体积部分可积出，动量空间是一个球壳，为求“球壳”的状态数，

先求 $\Sigma(E)$ ：从 $0 \rightarrow E$ 半径为 E 为球体积内的状态数。

$$\text{然后 } \Omega(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} \Delta E$$

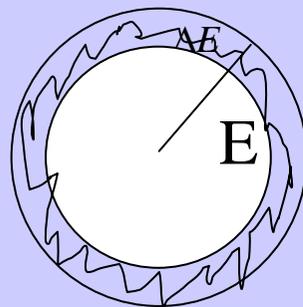
$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{0 \leq H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m} \leq E} d\Gamma = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N dP_{x_1} dP_{y_1} dP_{z_1} \cdots dP_{x_N} dP_{y_N} dP_{z_N} \quad (1)$$

令 $x_i = \frac{P_i}{\sqrt{2mE}}$ ，则

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \int_{0 \leq \sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \leq 1} dx_1 \cdots dx_{3N} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \cdot K$$

$$K = \int_{0 \leq \sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \leq 1} dx_1 \cdots dx_{3N} \sim$$

半径为1的3N维球体积。



$$\text{求证 } K = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

$$I \equiv \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta E} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N dP_{x_1} dP_{y_1} dP_{z_1} \cdots dP_{x_N} dP_{y_N} dP_{z_N}$$

$$\text{比较 (1) 式有 } I = \int e^{-\beta E} d\Sigma(E) = \frac{V^N K}{N!h^{3N}} \left(\frac{3}{2}N\right)(2m)^{\frac{3N}{2}} \int_0^{\infty} E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\beta E} dE$$

$$\int_0^{\infty} E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\beta E} dE = \frac{1}{\beta^{\frac{3N}{2}}} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)! (kT)^{\frac{3N}{2}}$$

$$I = \frac{V^N K}{N!h^{3N}} (2mkT)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{3N}{2}\right)!$$

由于 $E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m}$ ，所以

$$I \equiv \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta E} d\Gamma = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sum_{i=1}^{3N} \beta \frac{P_i^2}{2m}} dP_{x_1} \cdots dP_{z_N} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{P_1^2}{2m}} dP_1 \right]^{3N} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}$$

所以
$$K = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \cdot 1^{3N}$$

令 $n = 3N$ ，则
$$K = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} \cdot 1^n \quad 1^n \rightarrow R^n$$

$n = 3$ 时
$$K = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \cdot R^3 = \frac{4}{3} \pi R^3$$

$n = 2$ 时
$$K = \frac{\pi}{\Gamma(2)} \cdot R^2 = \pi R^2$$

$n = 1$ 时
$$K = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \cdot R = 2R$$

$$\Sigma(E) = \frac{V^N K}{N! h^{3N}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}, \quad 0 \rightarrow E \text{ 的态数}$$

$$\Omega(E) = d\Sigma(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} dE = \frac{3N}{2} \frac{V^N K}{N! h^{3N}} \frac{(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{E} dE = \frac{3N}{2} \frac{\Sigma(E)}{E} dE$$

以下由 $S = k \ln \Omega(E)$ 出发求其他热力学函数，

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

S是以E、V、N为自变量的特性函数。

钝化原理：

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

$$\ln \Omega(E) = \ln \frac{3N}{2} + \ln \Sigma(E) + \ln \frac{\Delta E}{E} \approx \ln \Sigma(E)$$

$$\propto \ln N \quad \propto N \ln E \quad \propto \ln E \quad (\Delta E \text{ 很小})$$

对于宏观系统N很大 $\sim 10^{23}$ ，所以三项中第二项最主要。

因为： $\ln \Sigma(E) = N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3Nh^2} + \frac{3}{2} \ln E + \frac{5}{2} \right]$, $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{N} \rightarrow 0$

称 $\ln \Omega(E) = \ln \Sigma(E)$ 为钝化原理，即在 $H \leq E$

范围内的状态数与在能壳 $E \rightarrow E + \Delta E$ 范围内的状态

数近似相等。所以 $S = k \ln \Sigma(E) = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3Nh^2} + \frac{3}{2} \ln E + \frac{5}{2} \right]$

微正则系统的熵是一个广延量，正比于粒子N，不会产生吉布斯佯谬。

由此求得：

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{NK}{E} \rightarrow E = \frac{3}{2} NKT$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{Nk}{V} \rightarrow PV = NkT$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = k \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3Nh^2} + \frac{3}{2} \ln E + \frac{5}{2} \right] + Nk \left(-\frac{5}{2} \cdot \frac{1}{N} \right)$$

$$\mu = -kT \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3Nh^2} + \frac{3}{2} \ln E \right]$$

$$\begin{aligned} & E = \frac{3}{2} NkT \\ & = -kT \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} \right] \end{aligned}$$

结果与我们在M-B统计所得结果是完全一致的。

$$\mu = kT \left[\ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right] \quad \text{参见P278 式子7.6.8}$$

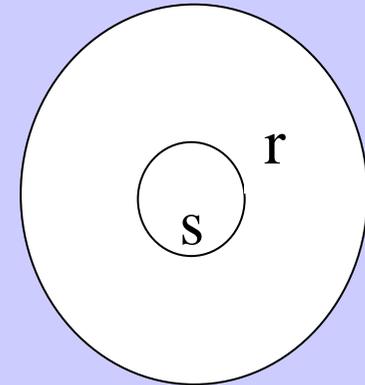
§ 4.3 正则系综 (Canonical Ensemble)

一、宏观条件：与大热源接触达到平衡的系统

$$E_t \approx E_s + E_r \quad E_s \text{ 是可变化的。}$$

肯定 $E_r \gg E_s$ ，参量为 N 、 T 、 V ，变量 E_s

将系统与热库看作一个复合系统，这是一个孤立系统，系统与热库间的相互作用很弱，可以略去不计。



二、分布函数：不可直接用等几原理（S不是一个孤立系统）

但 $\rho_t = \text{常数}$ （复合系统是一个孤立系统）， $\rho_t = \rho_s \cdot \rho_r$

$\rho_t = \text{常数}$ ，表示每一个总的微观态出现的几率相等。

$$\rho_t = \rho_s \rho_r = \text{常数}, \quad \rho_s \propto \frac{1}{\rho_r}, \quad \rho_r \propto \frac{1}{\Omega_r}, \quad \rho_s \propto \Omega_r$$

注：对 Ω_r ，虽然是个非孤立系统，由于 $E_t \gg E_s$

近似是个孤立系统。

$$\therefore \rho_s \propto \Omega_r (E_t - E_s)$$

$$\rho_s \propto e^{\ln \Omega_r (E_t - E_s)}, \quad \rho_s = c e^{-BE_s}, \quad c、B \text{ 是待定常数}$$

注：对 $\ln \Omega_r (E_t - E_s)$ 作泰勒展开取至一级项。

三、参数的意义

$$\rho = c e^{-BE}, \quad \sum \rho = 1$$

$$c = \frac{1}{\sum e^{-BE}} \equiv \frac{1}{Z} \quad \text{其中} E \text{为系统的能量，} Z \text{为正则配分函数。}$$

用于N个粒子无相互作用系统

$$Z = \sum e^{-BE} = \sum e^{-B \sum_{i=1}^N \varepsilon_i} = \sum \prod_i e^{-B\varepsilon_i} = \prod_i \sum e^{-B\varepsilon_i} = \prod_i Z_i = Z_i^N$$

以前有：

$$\rho = \prod_i \rho_i = \prod_i \frac{1}{Z_i} e^{-\beta\varepsilon_i} = \prod_i \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

现在有：

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-B \sum_{i=1}^N \varepsilon_i} = \frac{1}{Z} \prod_i e^{-B\varepsilon_i} = \frac{1}{\prod_i Z_i} \prod_i e^{-B\varepsilon_i} = \prod_i \frac{1}{Z_i} e^{-B\varepsilon_i} = \prod_i \frac{e^{-B\varepsilon_i}}{\sum e^{-B\varepsilon_i}} = \prod_i \rho_i$$

所以有： $B = \beta$

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$$

其中E为系统的能量，形式上与M-B相同，但单元是不同的。

$$Z = \sum e^{-\beta E} = \sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta E} \frac{d\Gamma}{h^{Nr}}$$

其中 $\sum e^{-\beta E}$ 表示对各态求和

Ω_l 表示能级的简并度，N! 表示粒子是不可分辨的。

§ 4.4 正则系综的热力学量 (Thermodynamic Quantities of Canonical Ensemble)

从 $H \rightarrow Z \rightarrow$ 热力学量(三部曲)

一、热力学量的统计表式

$$\bar{E} = \sum E \cdot \rho = \frac{1}{Z} \sum E e^{-\beta E}$$

$$Z = Z(\beta, y) = \sum e^{-\beta E} = \int e^{-\beta E} \frac{d\Gamma}{N! h^{Nr}}, \quad \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum E e^{-\beta E} = -Z \cdot \bar{E}$$

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_y$$

$$\bar{Y} = \sum \rho \cdot \frac{\partial E}{\partial y} = \frac{1}{Z} \sum \frac{\partial E}{\partial y} e^{-\beta E}, \quad \frac{\partial Z}{\partial y} = -\sum \beta \frac{\partial E}{\partial y} e^{-\beta E} = -\beta Z \bar{Y}$$

\bar{Y} 对应的微观量为 $\frac{\partial E}{\partial y}$

$$\text{所以 } \bar{Y} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y}, \quad P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

同样： $S = k(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta})$ ，不再重复，参考9.5.4式（P351）

$$F = -kT \ln Z$$

所以已知H（即系统能量E）可从

$$Z = \sum e^{-\beta E} \quad \text{求 } Z \rightarrow \text{其他热力学量}$$

二、正则系综的能量涨落

因为E是变量，求出 \bar{E} 与每次测量的E的偏差。

$$\text{涨落 } \overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum E e^{-\beta E} = \frac{\sum E e^{-\beta E}}{\sum e^{-\beta E}}, \quad \overline{E^2} = \frac{1}{Z} \sum E^2 e^{-\beta E} = \frac{\sum E^2 e^{-\beta E}}{\sum e^{-\beta E}}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_y = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\sum E e^{-\beta E}}{\sum e^{-\beta E}} \right] = \frac{\sum E e^{-\beta E} \cdot (-E)}{\sum e^{-\beta E}} - \frac{\sum E e^{-\beta E} \cdot \sum e^{-\beta E} \cdot (-E)}{(\sum e^{-\beta E})^2}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_y = \frac{-\sum E^2 e^{-\beta E}}{\sum e^{-\beta E}} + \left(\frac{\sum E e^{-\beta E}}{\sum e^{-\beta E}}\right)^2 = -\overline{E^2} + \bar{E}^2 = -\overline{(\Delta E)^2}$$

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}, \quad \text{所以只要求 } \bar{E}$$

然后通过求偏导就可得到能量涨落。

实例：宏观系统的相对涨落 $\rightarrow 0$ ，即 $\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{\bar{E}^2} \rightarrow 0$

以单原子分子系统为例：

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} ,$$

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta^2}$$

$$\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{\bar{E}^2} = \frac{\frac{3N}{2\beta^2}}{\left(\frac{3N}{2\beta}\right)^2} = \frac{2}{3N} \rightarrow 0 , \quad (N \sim 10^{23})$$

§ 4.5 实际气体的态方程

(Equation of State for a Real Gas)

正则系综可处理有相互作用的系统，能正确给出相互作用对系统性质的修正，以实际气体的态方程为例，说明典型的“三部曲”方法。

$(E \rightarrow Z \rightarrow \text{其他量})$

一、模型

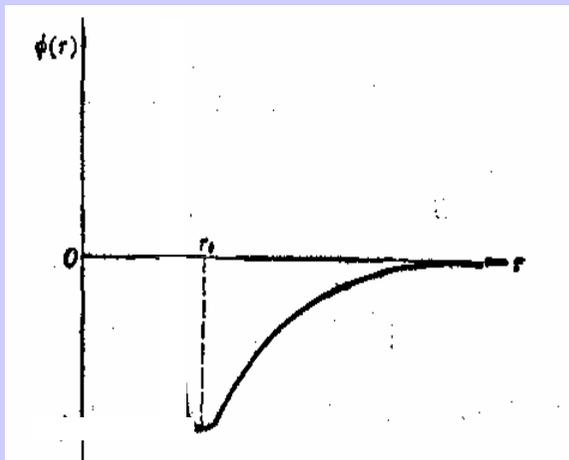
$$E = \sum \varepsilon_i + U_{\text{互}} \quad \text{主要看这一部分带来的影响}$$

设：1. 无外场。突出主要矛盾，不要交叉，分解难点，设 ε_i 与 x 、 y 、 z 无关。

2. 气体仍较稀薄，只有两两互作用，略去三个以上互作用。

$$U_{\text{互}} = \sum_{i < j} \phi_{ij} \quad , \quad i < j \text{ 保证只有 } \phi_{12} \text{ 无 } \phi_{21} \text{ 。}$$

3. ϕ_{ij} 的形式



$$r < r_0 \quad \phi_{ij} \rightarrow \infty,$$

$$r > r_0 \quad \phi_{ij} < 0,$$

$$r \rightarrow \infty \quad \phi_{ij} \rightarrow 0$$

二、配分函数与位形积分

$$Z = \sum e^{-\beta E} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta[\sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \phi_{ij}]} dq_1 \dots dq_{3N} dP_1 \dots dP_{3N}$$

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \sum \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m}} dP_1 \dots dP_{3N} \int e^{-\beta \sum_{i<j} \phi_{ij}} dq_1 \dots dq_{3N} = \frac{Z_{\text{理}}}{V^N} Q$$

$\frac{Z_{\text{理}}}{V^N}$ ~ 不一定需是单原子分子。 Q ~ 称为位形积分。

“新鲜”的东西是求 Q ，含相互作用 ϕ_{ij}

$$\text{求 } Q = \int e^{-\beta \sum_{i<j} \phi_{ij}} dq_1 \dots dq_{3N}$$

引进函数 $f_{ij} = e^{-\beta \phi_{ij}} - 1$ 的好处是 f_{ij} 在大范围内是个小量。

因为 ϕ_{ij} 是小量， $r \rightarrow \infty, \phi_{ij} \rightarrow 0, e^{-\beta \phi_{ij}} \rightarrow 1, f_{ij} \rightarrow 0$

$$e^{-\beta \sum_{i<j} \phi_{ij}} = \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) = (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \cdots (1 + f_{23})(1 + f_{24}) \cdots$$

$$= 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{\substack{i<j \\ i'<j'}} f_{ij} f_{i'j'} + \cdots \quad (*\text{设 } f_{ij} \text{ 是小量, 略去二次小量})$$

$$\approx 1 + \sum_{i<j} f_{ij}$$

$$\approx 1 + C_N^2 f_{ij} = 1 + C_N^2 f_{12} = 1 + \frac{N(N-1)}{2} f_{12} \approx 1 + \frac{N^2}{2} f_{12} \quad (\text{实现从 } N \text{ 个粒子简化为 2 个粒子})$$

$$Q = \int \left(1 + \frac{N^2}{2} f_{12}\right) dq_1 \dots dq_{3N} = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{12} dq_1 \dots dq_{3 \times 2}$$

引入两分子的质心坐标 \vec{R} 和相对坐标 \vec{r}

$$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2), \vec{r} = (\vec{r}_2 - \vec{r}_1), \text{ 对质心 } \vec{R} \text{ 的积分得体积 } V$$

$$\text{所以 } Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr \quad (f(r) = e^{-\beta\phi(r)} - 1)$$

$$\text{令 } B(T) = -\frac{N_A}{2} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr \quad (N_A \sim \mathbf{10^{23}})$$

$$\therefore Q = V^N \left[1 - B(T) \frac{nN}{V}\right]$$

$$\ln Q = N \ln V + \ln\left[1 - B(T) \frac{nN}{V}\right] = N \ln V - \frac{nN}{V} B(T)$$

(* $B(T)$ 是个小的修正量, $\ln(1-x) \approx -x$)

$$\ln Z = \ln\left[\frac{Z_{\text{理}}}{V^N} Q\right] = \ln Z_{\text{理}} - N \ln V + \ln Q = \ln Z_{\text{理}} - \frac{nN}{V} B(T)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{\beta} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{\text{理}}}{\partial V} + \frac{nNB(T)}{\beta V^2} \quad \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{\text{理}}}{\partial V} = \frac{NkT}{V}\right)$$

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{nB(T)}{V}\right] \quad B(T) \text{称为第二位力系统}$$

$$n = 1 \text{ 时, } P = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{B(T)}{V} \right]$$

与昂尼斯经验方程比较：

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right]$$

后有：

$$B(T) = -\frac{N_A}{2} \int_0^{\infty} f(r) 4\pi r^2 dr$$

为进一步求出 $B(T)$ ，需要进一步假设 ϕ_{12} 的形式。

可见假设是很“有功夫”的，对否得看结果与实际的符合程度。

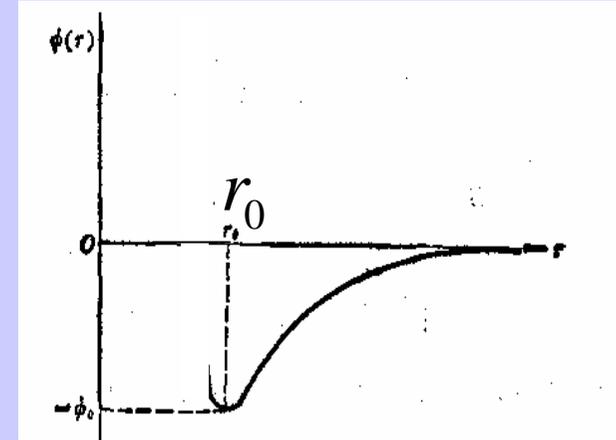
进一步计算 $B(T)$ ，1942年列纳德—琼斯用半经验公式：

$$\phi(r) = \phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

表示两分子的相互作用势。

当 $r < r_0$ 时，第一项为主

当 $r > r_0$ 时，第二项为主。



为简化计算，采用较为粗略的近似：

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

代入后有：

$$\begin{aligned}
 B(T) &= -\frac{N_A}{2} \int_0^\infty (e^{-\beta\phi(r)} - 1) 4\pi r^2 dr \\
 &= -\frac{N_A}{2} \int_0^{r_0} (-1) 4\pi r^2 dr + \left(-\frac{N_A}{2}\right) \int_{r_0}^\infty (e^{\beta\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6} - 1) 4\pi r^2 dr \quad \left(e^{\beta\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6} = 1 + \beta\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right) \\
 &= 2\pi N_A \frac{r_0^3}{3} - \frac{N_A}{2} \beta\phi_0 r_0^6 4\pi \int_{r_0}^\infty r^{-4} dr \quad \left(\int_{r_0}^\infty r^{-4} dr = -\frac{1}{3r^3} \Big|_{r_0}^\infty = \frac{1}{3r_0^3}\right)
 \end{aligned}$$

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N_A r_0^3 - \frac{2}{3} \pi N_A \beta\phi_0 r_0^3 = b - \frac{a}{N_A kT}$$

其中 $b = \frac{2}{3} \pi N_A r_0^3 = 4N_A V_0$, $V_0 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{r_0}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} r_0^3 \sim$ 一个分子的固有体积

$a = \frac{2}{3} \pi N_A^2 \phi_0 r_0^3$, 与 $\phi_0 \sim$ 吸引势, a, b 都与系统的特征有关

把 $B(T) = b - \frac{a}{N_A kT}$ 代入后有:

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{nB(T)}{V} \right] = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{nb}{V} - \frac{na}{N_A kTV} \right]$$

$$\approx \frac{NkT}{V} \left[\frac{1}{1 - \frac{nb}{V}} - \frac{n^2 a}{NkTV} \right] = \frac{NkT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

a, b 都是小修正量, $\frac{1}{1 - \frac{nb}{V}} \approx 1 + \frac{nb}{V}$

$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = NkT$ 正是范氏方程。

$n = 1$ 时, $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = NkT$

可以看到以上方法是成功的，其实以上的方法是不严格的，在两个*上有误差，但结果是正确的，说明两上误差相消，研究生课程时用集团展开方法重讲实际气体的态方程，结果是一样的。

§ 4.6 固体比热 (Specific Heat of Solid)

一、固体比热的实验结果

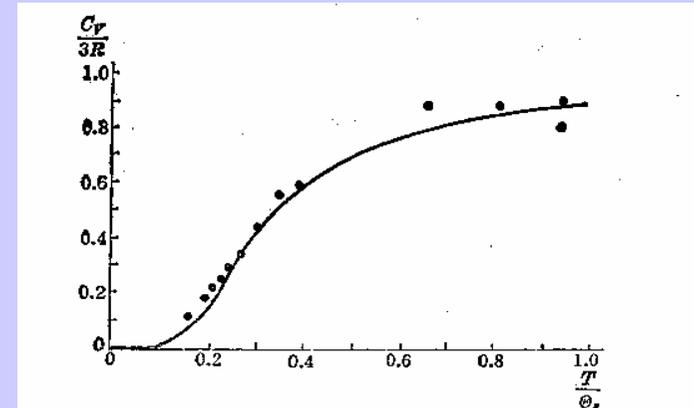
$$C_v = \alpha T^3 + rT \quad \begin{cases} r = 0 & \text{非金属} \\ r \neq 0 & \text{金属} \end{cases}$$

扣除金属自由电子贡献 rT ，晶格原子振动的贡献为 αT^3

经典： $C_v = 3Nk$

爱氏：
$$C_v = \frac{3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2} = \begin{cases} 3Nk & \text{高温极限} \\ \rightarrow 0 & \text{低温极限} \end{cases}$$

爱氏 C_v 在低温区与实验值有差距。



二、固体比热的爱氏模型，德拜模型和简正变换

固体中原子间相互作用很强烈，不能当为自由理想气体，可以看为一些简谐振子的集合。

爱氏：将经典的谐振子 $E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{P_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} r_i^2 \right)$ 转化为量子的

$$\varepsilon = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots, \text{ 将 } \omega$$

看为完全一样，称为爱氏频率，固体原子间有强烈的相互作用，把N个原子看成相互独立的振子，显然模型还是太简单了。

德拜：承认爱氏量子化的正确性，但摒弃其模型的粗糙性。下面看一下德拜是如何修正的。

对实际晶格原子振动，设以 ζ_i 表示第 i 个自由度偏离平衡位置的位移， P_{ζ_i} 为相应动量，则系统的动能为 $\sum_{i=1}^{3N} \frac{P_{\zeta_i}^2}{2m}$ ，设系统的势能可展开为 ζ_i 的幂级数：

$$\phi = \phi_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial \zeta_i} \right)_0 \zeta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \right)_0 \zeta_i \zeta_j + \dots$$

平衡位置时，各原子所受的合力为0， $\left(\frac{\partial \phi}{\partial \zeta_i} \right)_0 = 0$

令 $a_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \right)_0$ 则

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_{\zeta_i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} \zeta_i \zeta_j + \phi_0 \quad \left(\sum_{i,j} a_{ij} \zeta_i \zeta_j \text{ 包含着平方项和交叉项, } \phi_0 \text{ 为零点能} \right)$$

在数学上有一种技巧，可把二次型的交叉项消去，只保留平方项，所要通过的坐标变换称为简正变换。

把 ζ_i ^{简正变换} $\rightarrow q_i$ ，则 $E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (P_i^2 + w_i^2 q_i^2) + \phi_0$

q_i 是一种集体坐标，与全体原子的坐标都有关系，从上式看这3N个简正坐标的运动是相互独立的简谐振动，称为简谐振动。其特征频率为 $w_i (i = 1, 2, \dots, 3N)$ 这就将强耦合的N个原子的微振动变换为3N个近独立的简谐振动。

进一步，德拜与爱氏一样，将经典的 $E \rightarrow$ 量子 E 根据量子理论，3N个简正振动的能量量子化后为：

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \hbar w_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) + \phi_0 \quad n_i = 0, 1, 2, 3 \dots$$

n_i 是描述第 i 个简正振动的量子数。

$$\therefore Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = e^{-\beta\phi_0} \sum_{n_i} e^{-\beta \sum_i \hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N, \quad n_i = 0, 1, 2, \dots)$$

$$= e^{-\beta\phi_0} \sum_{n_i} \prod_i e^{-\beta\hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2})} = e^{-\beta\phi_0} \prod_i \sum_{n_i} e^{-\beta\hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2})} = e^{-\beta\phi_0} \prod_i \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}}$$

$$(1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x})$$

$$\ln Z = -\beta\phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}\right) - \sum_{i=1}^{3N} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_i})$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{-e^{-\beta\hbar\omega_i} (-\hbar\omega_i)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}} = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$$

$$= U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$$

$$U_0 = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} : \text{固体结合能}; \quad \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} : \text{温度为 } T \text{ 时的热运动能量.}$$

要求出具体的U，还需要知道简正振动的频率分布，即简正振动的频谱。

德拜将固体看作连续的弹性媒介，固体上任意的弹性波都可分解为 $3N$ 个简正振动的叠加。弹性波又分为纵波和横波，纵波有1种振动方式，横波有两种振动方式。

C_l ：纵波的传播速度， C_t ：横波的传播速度，则圆频率

ω 与波矢量 k 的关系为： $\omega = C_l k$ ， $\omega = C_t k$

下面求在 $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 范围内的简正振动数 $D(\omega)d\omega$

把空腔辐射中求电磁驻波数方法用到弹性波，则对一个体积为 V 的晶体来说，分布在 $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 的纵波数为：

$$\frac{V}{2\pi^2 C_l^3} \omega^2 d\omega \quad , \quad \text{横波数为} \quad \frac{2V}{2\pi^2 C_t^3} \omega^2 d\omega$$

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right) \omega^2 d\omega \quad \text{令} \quad B = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right)$$

则频谱可简记为： $D(\omega)d\omega = B\omega^2 d\omega$

由于固体只有 $3N$ 个简正振动，则须假设有一个最大圆频率 w_D

有 $\int_0^{w_D} Bw^2 dw = 3N \Rightarrow w_D^3 = \frac{9N}{B}$ ， w_D 即称为德拜频率。

只要弹性波的频率低，波长较大，上面的结果就该是正确的。

当频率较高而波长与原子间距差不多时，晶体就不能再看成边连续介质。上面的结果就不对了，在实际应用中，德拜近似的结果与实验符合得相当好。

因而 U 的计算可从求各化为积分：

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar w_i}{e^{\beta \hbar w_i} - 1} = U_0 + \int_0^{w_D} D(w) \frac{\hbar w}{e^{\beta \hbar w} - 1} dw = U_0 + B \int_0^{w_D} \frac{\hbar w^3}{e^{\frac{\hbar w}{kT}} - 1} dw$$

引入符号 $y = \frac{\hbar w}{kT}$ ， $x = \frac{\hbar w_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$ ， θ_D 称为德拜特征温度，

是物质的特征参量。

引进函数 $\mathcal{G}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}$ ，称为德拜函数，则

$$U = U_0 + 3NkT\mathcal{G}(x)$$

证明：

$$U = U_0 + B \int_0^{w_D} \frac{\hbar w^3}{e^{\frac{\hbar w}{kT}} - 1} dw = U_0 + \frac{9N}{w_D^3} \int_0^{w_D} \frac{\hbar w^3}{e^y - 1} dw$$

$$w = \frac{kTy}{\hbar}, \quad dw = \frac{kT}{\hbar} dy$$

$$\therefore U = U_0 + \frac{9N}{w_D^3} \int_0^x \frac{\hbar \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 y^3 dy}{e^y - 1} = U_0 + 9NkT \left(\frac{kT}{\hbar w_D}\right)^3 \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = U_0 + 3NkT\mathcal{G}(x)$$

高温时 $T \gg \theta_D$ ， $x \ll 1$ ， $e^y - 1 \approx y$

$$\mathcal{G}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = \frac{3}{x^3} \int_0^x y^2 dy = 1$$

$U = U_0 + 3NkT$ ， $C_v = 3Nk$ ，与经典理论吻合。