

目 录

第一章 系综理论	(1)
§1 基本假设.....	(1)
§2 正则系综.....	(3)
§3 巨正则系综.....	(18)
§4 自由粒子系统.....	(25)
§5 经典统计.....	(57)
§6 非理想气体.....	(72)
第二章 趋向平衡的过程	(83)
§7 刘维 (Liouville) 定理和彭加勒 (Poin- caré) 周期.....	(83)
§8 H 定理.....	(88)
§9 Ehrenfest 模型.....	(91)
第三章 凝聚理论与合作现象	(105)
§10 体积有限系统的性质.....	(105)
§11 容积为无限时的极限.....	(109)
§12 相变.....	(119)
§13 有序-无序转变、伊辛模型 和 格气.....	(124)
§14 平均场近似.....	(133)
§15 临界指数的标度假设.....	(142)
§16 矩阵方法.....	(144)
第四章 量子统计法	(182)
§17 量子统计中的维里展开式.....	(182)
§18 超流现象.....	(193)
附录 证明梅耶第二定理	(196)
习题	(207)

第一章 系综理论

统计力学的研究目的,是对各种宏观系统的所有与时间无关的性质进行统计分析.我们主要讨论宏观系统平衡现象的理论,而非平衡态现象不是我们主要的研究对象.目前对非平衡态所取得的进展是发现过去的趋向平衡的理论不正确,纠正了一些错误,但问题并没有很好地得到解决.

平衡态系综理论是研究宏观系统已经达到平衡之后的各种热力学性质.

我认为统计力学是理论物理中最完美的科目之一,因为它的基本假设是简单的,但它的应用却十分广泛.

物理学的研究目的是探求自然界的基本原理,这种基本原理是简单的,其数学表达形式也不一定复杂,但其应用的领域一定很广泛.统计力学就具备这一特点.现在我们就从统计力学的基本假设开始.

§1 基本假设

设有一定体积的宏观系统,其哈密顿量是 \mathcal{H} ,它的本征态(本征矢量)为 ψ ,本征值为 \mathcal{E} (即能量),标准的量子力学本征值方程为:

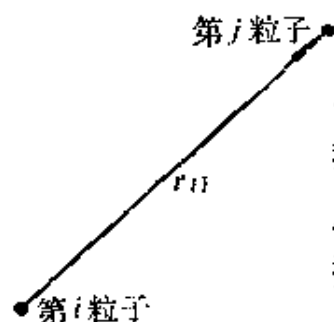
$$\mathcal{H}\psi = \mathcal{E}\psi. \quad (1.1)$$

假如,考虑由 N 个相同粒子组成的宏观系统,每个粒子的质量为 m ,而第 i 个粒子的动量用 \mathbf{p}_i 表示.如动能用非相对论性的表达式,势能仅考虑粒子间的对相互作用,即势能仅与 r_{ij} 有关,则哈密顿量就是

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} u_{ij}(r_{ij}). \quad (1.2)$$

在公式(1.2)中, 求和号 $\sum_{i>1}$ 表示对所有的粒子对数相加. 其

中 N 是一个非常大的数目, 它表示宏观系统.



假设我们只知道系统的总能量在 E 和 $E + \Delta E$ 之间, 动量在 \mathbf{p} 和 $\mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}$ 之间, 除此之外, 我们并不知道到底系统处在哪个本征态上. 设用 Ω 表示所有符合特定条件下的本征态的总数. 显然 Ω 应是 $E, \Delta E, \mathbf{p}$ 和 $\Delta \mathbf{p}$ 的函数, 即

$$\Omega = \Omega(E, \Delta E, \mathbf{p}, \Delta \mathbf{p}, \dots). \quad (1.3)$$

现在我们要问: 发现该系统处在这 Ω 个可能本征态中某特定本征态上的几率是多少?

答案是很简单的, 如果我们不知道它在哪个状态上, 我们可以假设它在每个态上的几率是相等的, 即

$$p(\text{几率}) = \frac{1}{\Omega}. \quad (1.4)$$

公式(1.4)就是统计力学平衡态的唯一基本假设.

我们以后将看到, 就是这个基本假设, 加上不同的哈密顿量就可使我们研究各种复杂系统的相变现象, 如从固态到液态或从液态到气态的转化, 以及超导等等.

应该指出, 以上这个假设是任何统计问题所通用的. 因此, 它也是一个相当普遍、自然的假设.

例如, 掷骰子、打桥牌等游戏. 骰子有六个面, 我们问某一特定面向上的几率是什么? 或问打桥牌时, 人们随机地取出任何一张特定的牌的几率是什么? 很自然地回答, 它们的几率分别为 $\frac{1}{6}$ 和 $\frac{1}{52}$.

那么到底掷骰子出现某一特定面的几率是否就是 $\frac{1}{6}$ 呢? 这要取决于是否有人在骰子内捣鬼. 如果有人将骰子内充以水银, 那结

果就不会是 $\frac{1}{6}$ 。如果经过实际的投掷发现出现的几率与计算的结果不符，那一定有某些固定的条件未计入。经过研究弄清这些条件后，再把它加进去，结果就相符合了。

到此为止，我们并未要求粒子的数目 $N \gg 1$ ，只要求状态数 $\Omega \neq 0$ 。以后我们将说明为什么要用到粒子数要足够多这个条件。

§2 正则系综

设 H 表示由 N 个相同粒子构成的非相对论性系统的哈密顿量

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} u_{ij}(r_{ij}), \quad (2.1)$$

它的本征值方程是

$$H\psi_j = E_j\psi_j. \quad (2.2)$$

其中 ψ_j 是系统的第 j 个本征态， E_j 是相应的本征值。其实， N 不一定是固定的。如对光子来说，其数目是不固定的，哈密顿量也不是非相对论的。在开始阶段可先来讨论固定粒子数和非相对论性的情形。然后再推广到相对论情形。

我们的目标是求出系统的热力学函数，如亥姆霍兹自由能、吉布斯热力势、熵等等。

这个问题的求解方法是：先想像由 M 个相同的系统组成一系综，每个系统均由 N 个相同的粒子组成，其哈密顿量为 H_1, H_2, H_3, \dots 。系统与系统间的热接触用线表示，表示可以交换热量。由于各个系统是处在不同位置，因此是可以区分的。如图 1.1 所示。

系综的总哈密顿量为 \mathcal{H} ，它应该等于各个系统的哈密顿量之和再加上线的热交换对哈密顿量的贡献。我们用“热交换项”表示这部分的贡献。每个系统的哈密顿量 H_i 都是相同的，所以总

的哈密顿量是：

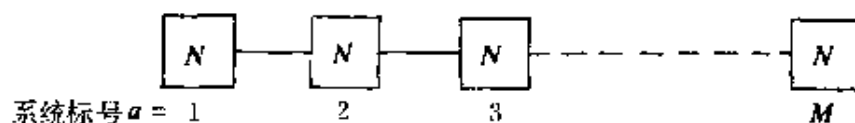


图 1.1

$$\mathcal{H}(\text{系综}) = \sum_{a=1}^M H_a + \text{“热交换项”}.$$

系综的哈密顿量写成以上形式是所有进行统计问题者所具备的。

通常掷骰子游戏是把时间延长，进行无数多次投掷求得其几率的。但是也可以把无数多同样的骰子分散给众人，让众人在相同条件下同时掷骰子（系综）来实现。这两种办法是一致的。因此，以上把许多同样的系统放在一起构成系综是进行统计的一个基本的方法。

正则系综是我们用来研究通常热力学系统与外界有热交换，但温度一定的情况。如图 1.1 中有热接触线的系统，只要每个系统足够大，在物理上就可使得热交换足够的小，以致于认为是完全可以被忽略的。但是，如果系统中只有几个粒子，就不可能有比系统本身小得可以被忽略的热交换项了。所以说只要是一个宏观系统，其热交换项就是完全可被忽略的。在这种条件下，系综的总哈密顿量就可写成各个系统的哈密顿量之和，系综的本征态就是各个系统本征态之积：

$$\mathcal{H}(\text{系综}) = \sum_{a=1}^M H_a, \quad (2.3)$$

$$\Psi(\text{系综}) = \prod_{a=1}^M \psi_a. \quad (2.4)$$

凡是符合以上条件的系综就是正则系综。正则系综是用来研究固定温度的系统的。要使系统的温度不变，就要和一个大热库相接触。在系综中这个热库就相当于除该系统外的其他全部系统

之和.

正则系综给定后, 假设只知道系综总能量为 \mathcal{E} , 但并不知道某系统处在哪个态 ψ_i , 我们要问, 某系统处在 ψ_i 态上的几率是多少?

设 M_i 表示在 ψ_i 态上的系统数, E_i 表示第 i 个态的能量. 显然, 总的系统数

$$M = \sum_i M_i, \quad (2.5)$$

系综的总能量

$$\mathcal{E} = \sum_i M_i E_i. \quad (2.6)$$

尽管我们知道了总能量 \mathcal{E} 和总的系统数 M , 并且给定了一分布 $\{M_i\}$, 但是各系统的状态仍然没有完全确定. 例如, 已知有 3 个系统在 j_1 态, 5 个系统在 j_2 态, 但是到底哪 3 个系统在 j_1 态, 哪 5 个系统在 j_2 态, 还是不确定的. 很容易证明, 对某一给定分布 $\{M_i\}$, 系综的态数 Ω 为

$$\Omega = \frac{M!}{\prod_i M_i!}. \quad (2.7)$$

证明如下:

M 个系统所有不同排列的总数是 $M!$, 但是在同一状态的系统之间的交换并不产生新的态, 因此, 应该把它们除去, 于是 (2.7) 式得证.

现列举一简单的由三个系统构成的小系综为例加以说明, 即 $M=3$.

(i) 如一个系统在 j_1 态, 两个系统在 j_2 态, 所以系综的态数 $\Omega = \frac{3!}{1!2!} = 3$.

(ii) 如有三个系统在 j_1 态, 有 0 个系统在 j_2 态, 所以系综的态数 $\Omega = \frac{3!}{0!3!} = 1$.

这些简例的结果是明显可见的。同理，当 M 很大时也是正确的。

由此可知，尽管给定了 \mathcal{E} , M 和分布 $\{M_i\}$ ，系统的状态并不确定。另一方面，如果仅仅给定了 \mathcal{E} 和 M ， $\{M_i\}$ 分布并不确定。我们要问，哪种分布 $\{M_i\}$ 的几率最大？根据(1.4)式的基本假设，每种分布几率应与所对应的态数 Ω 成正比，因为态越多，几率越大。对分布几率求极大值，就是求 Ω 的极大值。利用求微商的方法并考虑到(2.5)和(2.6)式对 M 和 \mathcal{E} 给定的约束条件，要引入两个拉格朗日乘子 α 和 β 。所以极值的条件是

$$\frac{\partial}{\partial M_i} \ln \Omega - \alpha \frac{\partial \left(\sum M_i \right)}{\partial M_i} - \beta \frac{\partial \left(\sum M_i E_i \right)}{\partial M_i} = 0. \quad (2.8)$$

要准确计算几率就要要求系综中的系统数 M 很大，但系统本身不一定很大。任何统计分析问题必须要重复非常多次同样的过程才能得到较正确的几率。以掷骰子为例，掷骰子的次数越多，几率就越接近某一固定数。这是做一切统计问题的方法，它并不是一个假设。当 M 趋向无穷大时，相应地，各 M_i 也趋向无穷大。对于 $M \gg 1$ ，可以用斯特灵公式(Stirling formula)来近似地代替阶乘：

$$M! = \left(\frac{M}{e} \right)^M \sqrt{2\pi M} \left(1 + \frac{1}{12M} + \frac{1}{288M^2} + \cdots \right). \quad (2.9)$$

这一公式收敛得很快，即使 M 不很大也是一个很好的近似公式。读者可以自行证明这一公式。利用斯特灵公式得到

$$\ln \Omega = M \ln M - M - \sum_i M_i \ln M_i + \sum_i M_i. \quad (2.10)$$

在对 $\ln \Omega$ 求偏微商时，有两种不同的方法。一种方法是视 M 为固定。另一种方法是视 M 为 M_i 的函数，因此也要对 M 求偏微商。不过，所得的结果是一致的，只是 α 的值相差一个常数。为简便计，我们采用 M 固定的方法，得出

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial M_j} = -\ln M_j, \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial M}{\partial M_j} = 1, \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial M_j} = E_j. \quad (2.13)$$

将以上(2.11)、(2.12)和(2.13)式代入(2.8)式得

$$-\ln M_j - \alpha - \beta E_j = 0, \quad (2.14)$$

即 $\ln M_j = -\alpha - \beta E_j, \quad (2.15)$

所以 $M_j = e^{-\alpha - \beta E_j}. \quad (2.16)$

(2.16)式表示在正则系综中, 在系统数 M 给定和总能量 \mathcal{E} 固定的条件下, 系统处在第 j 态上的几率最大的分布. 式中出现了两个常数 α 和 β , 以后对 β 的物理意义还要讨论.

定义 P_j 表示最大几率分布时, 系统处在第 j 态的几率:

$$P_j \equiv \frac{M_j}{M} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}. \quad (2.17)$$

定义 配分函数 $Q \equiv \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (2.18)$

它表示各个状态的相对几率之和. 在(2.17)式, 配分函数是作为归一化因子出现的.

在求 P_j 时就消去了 α 因子, β 因子可以由系统的平均能量

$$E \equiv \frac{\mathcal{E}}{M} \quad (2.19)$$

来确定,

$$E = \frac{1}{Q} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}. \quad (2.20)$$

这个等式给出一重要结果: 在正则系综中, 给定 E , 而 M 趋向无

限大时, P_i 和 β 与 M 无关.

下面再来证明, 在给定系统的 H 和 E , 当 M 趋向无穷大时, 以上的几率最大分布就是真实的分布; 换言之, 涨落趋向于零. 证明如下:

试考虑一函数

$$f \equiv f(M_i) \equiv \ln \Omega - \alpha \sum_i M_i - \beta \sum_i M_i E_i, \quad (2.21)$$

f 达到极值的条件为

$$\frac{\partial f}{\partial M_i} = 0. \quad (2.22)$$

达到极值时, $M_i = M P_i \equiv \bar{M}_i$, P_i 与 M 无关.

而

$$\frac{\partial^2 f}{\partial M_i^2} = \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial M_i^2} = -\frac{1}{\bar{M}_i} < 0. \quad (2.23)$$

由于 f 的第二项和第三项均为 M_i 的一次式, 故对 M_i 二阶以上的微商均为零. 只剩下第一项取不为零的负值. 这表明极值是稳定的.

f 对 M_i 每求一次微商, 其分母就增加一个 M_i 因子. 由于 $M \rightarrow \infty$, $M_i \rightarrow \infty$, 所以高次微商很快地趋向零.

用泰勒级数把 $f(M_i)$ 在 \bar{M}_i 附近展开:

$$\begin{aligned} f(M_i) &= f(\bar{M}_i) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial M_i} (M_i - \bar{M}_i) + \\ &+ \sum_i \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial M_i^2} (M_i - \bar{M}_i)^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} &= f(\bar{M}_i) - \sum_i \frac{1}{2 M P_i} (M_i - \bar{M}_i)^2 \times \\ &\times \left\{ 1 + O\left(\frac{\Delta M}{M}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

f 的极值为

$$\bar{f} = f(\bar{M}_i) = \ln \bar{\Omega} - \alpha \bar{M} - \beta M E. \quad (2.26)$$

将(2.26)和(2.21)式代入(2.25式)得

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln \bar{\Omega} - \sum_i (M_i - \bar{M}_i)^2 \frac{1}{2MP_i} \\ &\times \left\{ 1 + O\left(\frac{\Delta M}{M}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

忽略高级项 $O\left(\frac{\Delta M}{M}\right)$ 得

$$\ln \frac{\Omega}{\bar{\Omega}} = - \sum_i (M_i - \bar{M}_i)^2 \frac{1}{2MP_i}, \quad (2.28)$$

$$\text{所以} \quad \Omega = \bar{\Omega} e^{-\sum_i \frac{1}{2MP_i} (M_i - \bar{M}_i)^2}. \quad (2.29)$$

显然, (2.29)式系高斯分布, 如图2.1所示. 很像一个 δ 函数.

要证明 (2.29) 式确是一 δ 函数, 只需证明当 $M \rightarrow \infty$ 时, 涨落趋于零即可.

$$\begin{aligned} \text{涨落} &= \sqrt{\frac{\overline{M_i^2} - \bar{M}_i^2}{\bar{M}_i^2}} = \sqrt{\frac{MP_i}{(MP_i)^2}} \\ &\rightarrow 0. \end{aligned} \quad (2.30)$$

证明: 如果有一分布

$$P(x) \propto e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}},$$

显然 $\bar{x} = 0$,

$$\text{而} \quad \overline{x^2} = \frac{\int x^2 e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} dx}{\int e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} dx}, \quad (2.31)$$

这个积分可以简化:

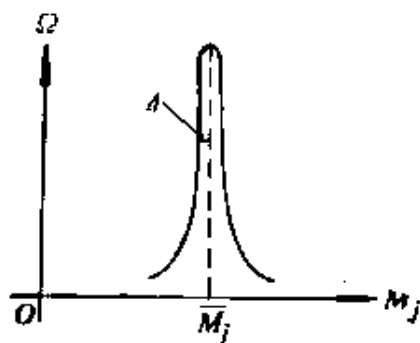


图 2.1

$$\begin{aligned}
\overline{x^2} &= \frac{\int x^2 e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} dx}{\int e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} dx} \\
&= -2 \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{\Delta^2}\right)} \ln \left[\int e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} dx \right] \\
&= \Delta^2 \frac{\partial}{\partial \Delta} \left[\ln \Delta \int e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} dx \right] \\
&= \Delta^2.
\end{aligned} \tag{2.32}$$

比较(2.29)式和(2.32)式

$$(M_j - \overline{M_j})^2 = \overline{M_j^2} - \overline{M_j}^2 = MP_j$$

代入涨落公式得

$$\begin{aligned}
\text{涨落} &= \sqrt{\frac{\overline{M_j^2} - \overline{M_j}^2}{\overline{M_j^2}}} = \sqrt{\frac{MP_j}{(MP_j)^2}} \\
&= \sqrt{\frac{1}{MP_j}} = 0, \text{ 当 } M \rightarrow \infty \text{ 时.}
\end{aligned}$$

这样证明了当 H 和 E 固定时, $M \rightarrow \infty$, 几率的最大分布就是真实的分布.

现在再来讨论 β 常数的物理意义. 由公式(2.17)和 (2.18) 知, 当系统之间有热交换时, 只要可以忽略热接触线对哈密顿量的贡献, 都得到同样的表示式(2.17). 这表明不同系统之间 β 是相同的. 在给出的习题中, 读者还可证明由许多不同类的互相有热接触的系统组成的系综, β 也是相同的. 因此 β 具有温度的意义. 由于几率是与 βE_j 呈负指数的关系, β 越大, 几率越小. β 增大倾向于低能态. 这表明 β 确是一个温度的标记, 不过它与我们通常的温度概念相反, 即 β 越大, 温度越低.

$$\text{定义 } \beta \sim \frac{1}{T},$$

写成等式则为

$$\beta \equiv \frac{1}{kT},$$

在此 k 是玻尔兹曼常数,

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ 尔格/开} = 8.31 \times 10^{-5} \text{ 电子伏/开}.$$

以后还要论证 T 正是绝对温度.

由于人们在近代对分子、原子的结构深入的研究, 因此多用电子伏这个能量单位, 如在室温下, $T \cong 300\text{K}$, 它相当于能量

$$kT \cong \frac{1}{40} \text{ 电子伏}.$$

这是个很容易记的数据, 它便于我们随时了解和比较通常温度下的物理状态, 我们应该记牢它.

从(2.18)式所定义的配分函数知, 其中的每一项表示处在状态 j 的相对几率. 这是一个非常重要的函数. 在统计力学中, 只要我们有了配分函数 Q 就可导出一切热力学函数.

定义 引入一函数

$$F = -kT \ln Q. \quad (2.33)$$

可以证明, 函数 F 就是亥姆霍兹自由能 (热力学).

为证明它是热力学的亥姆霍兹自由能, 让我们首先证明能量的平均值为

$$-kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{kT} \right) = \sum_j P_j E_j = E. \quad (2.34)$$

证明: 由配分函数 Q 的定义知

$$-\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = \frac{1}{Q} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} = \sum_j P_j E_j = E. \quad (2.35)$$

但是

$$\beta \equiv \frac{1}{kT},$$

所以

$$\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2}. \quad (2.36)$$

(2.35)乘(2.36)式得

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{E}{kT^2},$$

将(2.33)式 F 的定义代入上式得

$$-kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{kT} \right) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q = E.$$

得证.

另外, 从热力学知亥姆霍兹自由能存在以下关系:

$$dF_{\text{热}} = -SdT - pdV. \quad (2.37)$$

在此 $F_{\text{热}}$ 、 S 和 p 分别表示热力学的亥姆霍兹自由能、熵和压强, V 表体积.

由此可得:

$$\begin{aligned} -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_{\text{热}}}{kT} \right)_{V,N} &= -kT^2 \left[F_{\text{热}} \left(-\frac{1}{kT^2} \right) + \frac{1}{kT} \frac{\partial F_{\text{热}}}{\partial T} \right] \\ &= F_{\text{热}} + kT^2 \frac{S}{kT} \\ &= F_{\text{热}} + TS = E. \end{aligned} \quad (2.38)$$

(2.34)式中, 微商是在系统的哈密顿量不变下进行的, 即在体积 V 和粒子数 N 不变下求出的. 故由(2.38)和(2.34)式可得出

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F - F_{\text{热}}}{kT} \right)_{V,N} = 0. \quad (2.39)$$

当温度 $T \rightarrow 0$ 时, 系统都处在基态. 设基态能量为 E_0 , 基态的简并度为 ω_0 , 配分函数只有一项

$$Q = \omega_0 e^{-\frac{E_0}{kT}}. \quad (2.40)$$

从(2.33)式 F 的定义知, 当温度 $T \rightarrow 0$ 时,

$$F = E_0 - kT \ln \omega_0, \quad (2.41)$$

另由热力学知, 当温度 $T \rightarrow 0$ 时有

$$F_{\text{热}} \rightarrow E_0 - TS_0, \quad (2.42)$$

其中 E_0 是最低能量, S_0 是绝对零度时的熵. 从热力学本身是无法定出绝对零度时的熵值的, 尽管能脱斯曾规定绝对零度时的熵为零. 因此, 我们只要规定

$$S_0 \equiv k \ln \omega_0, \quad (2.43)$$

连同(2.39)式就可得出这个结论: 在任何温度下统计力学的 F 就是热力学的亥姆霍兹自由能 $F_{\text{热}}$, 即

$$F = F_{\text{热}}. \quad (2.44)$$

从统计力学观点看, 只有在基态不简并的情况下, S_0 是零. 如果基态是简并的, S_0 就不是零.

以下列举几个简单的应用例子;

例 1 论证温度 T 就是绝对温度.

由于黑体中的光子间几乎是没有相互作用的, 故可认为光子气是一种理想气体*. 光子只是通过与黑体的器壁碰撞达到平衡. 因此只要让黑体容器足够大就可忽略光子与容器面的作用. 这样的系统确定的温度无疑最为精确.

考虑一边长为 L 的立方体容器, 如图2.2所示, 体积为 L^3 . 其中的光子状态可以用它的动量 $\hbar \mathbf{K}$ 和螺旋性 $\lambda = \pm 1$ 来描写.

让 $n_{\mathbf{K}, \lambda}$ 表示具有波数矢量为 \mathbf{K} , 螺旋性为 λ 的光子数目,

$$n_{\mathbf{K}, \lambda} = 0, 1, 2, \dots$$

因此只要给定一组集 $\{n_{\mathbf{K}, \lambda}\}$, 就确了系统的一个态. 系统的总能量

$$E = \sum_{\{\mathbf{K}, \lambda\}} n_{\mathbf{K}, \lambda} \hbar \omega, \quad (2.45)$$

其中 ω 为角频率

* 目前光子之间的相互作用的微小量, 可以用量子电动力学计算出来, 但是实验还测量不出这微小量, 即使用最先进的激光技术也未量出. 故我们完全可以忽略掉光子之间的相互作用, 而认为它们是理想的光子气.

$$\omega = c|K|.$$

配分函数是

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\{n_{k,\lambda}\}} e^{-\beta E} \\ &= \prod_{k,\lambda} (1 + e^{-\beta \hbar \omega} + e^{-2\beta \hbar \omega} + \dots) \\ &= \prod_{k,\lambda} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

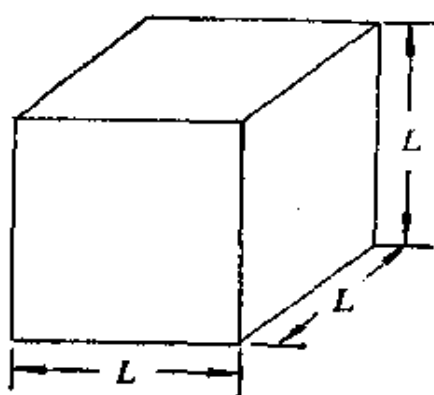


图 2.2

将(2.46)式代入到(2.33)式有

$$\begin{aligned} -\frac{F}{kT} &= \ln Q \\ &= -\sum_{k,\lambda} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}). \end{aligned} \quad (2.47)$$

再由(2.35)式可以求得能量

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \\ &= \sum_{k,\lambda} \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

当黑体容器无限增大时,对 K, λ 求和就可用积分来代替.

K_i 是三维空间的矢量, $i=1, 2, 3$. 取容器的周期性边界条件

$$K_i = \frac{2\pi l_i}{L}, \quad l_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.49)$$

不同的 l_i 就相对应不同的 K_i , 又 l_i 是逐一增加的, $\Delta l_i = 1$, K_i 的变化就是 ΔK_i . 由于 L 是黑体的容器线度, 是一个非常大的数字, 因此 ΔK_i 就非常小.

$$\Delta l_i = \frac{L}{2\pi} \Delta K_i. \quad (2.50)$$

考虑到三维方向 $V = L^3 \rightarrow \infty$ 时

$$\sum_{\mathbf{K}} \rightarrow \frac{V}{8\pi^3} \int d^3\mathbf{K}, \quad (2.51)$$

再对螺旋度求和 $\sum_{\mathbf{K}, \lambda} \rightarrow \frac{2V}{8\pi^3} \int d^3\mathbf{K}.$ (2.52)

由(2.35)式可求出能量

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = \sum_{\mathbf{K}, \lambda} \frac{\hbar\omega e^{-\beta \frac{1}{2}\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}}. \quad (2.53)$$

当 $V \rightarrow \infty$, 可将(2.53)式写成积分:

$$E = \frac{2V}{8\pi^3} \int d^3\mathbf{K} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}, \quad (2.54)$$

先对立体角积分, 得出 4π 因子, 再利用变数变换最后得到

$$\begin{aligned} E &= \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \left[\frac{x^3 dx}{e^x - 1} \left(\frac{1}{\beta} \right)^4 \right] \quad \text{其中 } x = \beta \hbar\omega. \\ &= \frac{\pi^2 k^4 T^4 V}{15 c^3 \hbar^3}, \end{aligned} \quad (2.55)$$

(2.55)式表明黑体的能量与 β^4 成反比, 但从实验上我们知道黑体的能量与绝对温度 T^4 成正比, 这就证明了 T 就是绝对温度.

例2 导证普朗克公式.

配分函数中每一项都是相应态的相对几率, 由黑体辐射的配分函数知

$$Q = \prod_{\mathbf{K}, \lambda} (1 + e^{-\beta \frac{1}{2}\hbar\omega} + e^{-\beta \hbar\omega} + \dots). \quad (2.56)$$

如果在光子的分布 $\{n_{\mathbf{K}, \lambda}\}$ 中, 只考虑某一特定模式 \mathbf{K}, λ 的光子, 而不管其他光子的模式时, 那么就有以下的相对几率:

\mathbf{K}, λ 模式的光子数 $n_{\mathbf{K}, \lambda} =$	0	1	2	3	...
对应的相对几率为:	1	$e^{-\beta \frac{1}{2}\hbar\omega}$	$e^{-2\beta \frac{1}{2}\hbar\omega}$	$e^{-3\beta \frac{1}{2}\hbar\omega}$...

因此, 我们可以从配分函数中, 取出任一模式光子的信息. 假如, 我们要问某种模式 K, λ 的光子的平均数目 $\bar{n}_{K, \lambda}$, 立即可以写出

$$\begin{aligned}\bar{n}_{K, \lambda} &= \frac{1 \cdot e^{-\beta \hbar \omega} + 2 \cdot e^{-2\beta \hbar \omega} + 3 \cdot e^{-3\beta \hbar \omega} + \dots}{1 + e^{-\beta \hbar \omega} + e^{-2\beta \hbar \omega} + e^{-3\beta \hbar \omega} + \dots} \\ &= \frac{-\partial}{\partial(\beta \hbar \omega)} \ln [1 + e^{-\beta \hbar \omega} + e^{-2\beta \hbar \omega} + \dots] \\ &= \frac{\partial}{\partial(\beta \hbar \omega)} \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] \\ &= \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}.\end{aligned}\quad (2.58)$$

这就是著名的普朗克公式.

例 3 系统能量的涨落.

设任一系统有能量交换, 温度虽固定, 但能量 E 并不固定. 根据标准的统计涨落公式有

$$(\Delta E)^2 = \sum P_i (E_i - E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (2.59)$$

其中
$$E = \sum P_i E_i = \langle E \rangle.$$

而
$$\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = - \sum \frac{1}{Q} E_i e^{-\beta E_i} = -E. \quad (2.60)$$

从(2.60)式可知 $\ln Q$ 对 β 的一次微商就是负的能量平均值. 更巧妙的是对 β 的二次微商就是能量涨落的平方.

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} &= \frac{1}{Q} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} + \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \sum_i \frac{1}{Q} E_i e^{-\beta E_i} \\ &= \sum_i P_i E_i^2 - \langle E \rangle^2 \\ &= (\Delta E)^2.\end{aligned}\quad (2.61)$$

再由(2.60)和(2.61)式可得

$$(\Delta E)^2 = - \frac{\partial E}{\partial \beta} = kT^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = kT^2 C_V. \quad (2.62)$$

故能量的相对涨落为

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\frac{kT^2 C_V}{E^2}} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \quad (2.63)$$

由于 C_V 和 E 都与 N 成正比，因此只要 N 足够大能量的相对涨落就趋于零。所谓 N 足够大，使得热交换项比起本身可忽略即可，不一定要要求 N 一定非常大的数目。因此，这一结论，对任何系统都是适用的。

小结：到这里，我们得到一个相当广泛的结论：对任何一力学系统，只要知道这个系统的哈密顿量，并且该系统是与热库有热交换的，对系统也不做过苛的要求，即不一定包括有 10^{23} 量级的粒子，唯一的要求是热交换能量比其本身的能量小得多。那么就可按以下程序计算一切热力学函数。

(a) 先写出系统的哈密顿量 H 。

(b) 计算算符 $e^{-\frac{H}{kT}}$ 的迹，即求出配分函数

$$Q \equiv \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = \text{trace} e^{-\frac{H}{kT}}.$$

(c) 由 $F = -kT \ln Q$ 计算出系统的亥姆霍兹自由能，再对 F 进行各种变量的微商，即可得出一切的热力学函数。

在这里对哈密顿量 H 的要求并无限制，它可能是很复杂的，但唯一要求就是热交换项可被忽略，以上的办法才是正确的。证明这个结论用到的唯一假设就是(1.4)式。

在证明过程中，关键是引入了“正则系综”的概念，它被想像成由 M 个系统组成的。这是做统计问题所必须的，但并不是一个假设。这样计算几率 P_i 只有当 M （系统数） $\rightarrow \infty$ 才是正确的。用这种广泛处理问题的方法，可定出由热力学无法确定的绝对零度时的熵值。

应该看到，在这里我们是不论系统的复杂程度一并加以解决的。如果首先对系统中的粒子进行讨论，并用自由粒子来展开，

那会无法摆脱自由粒子的框框，将会反复无穷的，所以广泛的处理方法并不是复杂的，反而是简单的。

另外一种方法，是从经典统计力学出发，由于经典统计力学是复杂的，它的变数连续性带来麻烦，从量子统计开始就简单、明确，因量子统计状态是分立的、可数的，在经典统计中碰到的是连续的变量 x_i, dx_i, \dots ，由一组广义坐标变换成另一组广义坐标时，雅可俾行列式 $|J|$ 不一定等于1，体积是与所用的坐标有关的，相空间又是对何坐标而言？因此引用相空间的定义也是有困难的，所以经典统计本身就有含混之处。

自然界的基本原理是简单的，应用却很广泛，如果我们找到的基本假设是简单的，而应用广泛，那无疑是重要的，现在我们看到做为理论物理的分支之一，统计力学确实具有这种特色。

§3 巨正则系综

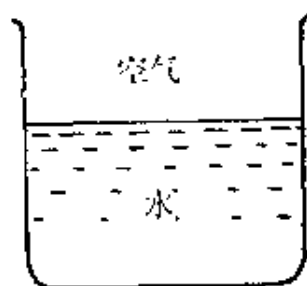


图 3.1

巨正则系综是推广了的正则系综，它是用来研究不但交换能量，而且交换粒子的系统，如水与空气之间交换水分子，在这里水分子数是不固定的，吉布斯为了研究这类交换粒子的过程，把热力学公式推广为：

$$dE = -pdV + TdS + \mu dN. \quad (3.1)$$

其中 N 是粒子数， μ 是每个粒子的吉布斯热力势，或称这种粒子的化学势，

$$\mu = \frac{G}{N}. \quad (3.2)$$

在这里我们引用了热力学公式 (3.1) 并不表明统计力学依赖于热力学，对统计力学，本身完全可以自成体系的，我们引入热力学公式是说明可以从巨正则系综导出这些热力学公式来。

假设由体积 V 相等的 M 个相同的系统组成的系综，每个系统

的粒子都是同类的，系统虽相同，但处于不同的位置，所以是可以区分的。又设每个系统的粒子数是相当大的，图 3.2 表示 M 个系统所组成的系统。

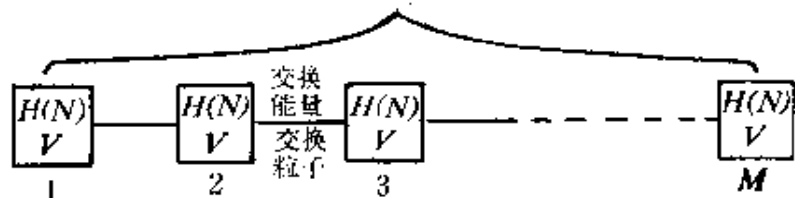


图 3.2

于是系统的总哈密顿量可以写成每个系统哈密顿量之和，再加上由于能量交换和粒子数交换的相互作用对哈密顿量的贡献：

$$\mathcal{H}(\text{系统}) = \sum_{M \text{ 个系统}} H + \text{“相互作用项”}. \quad (3.3)$$

只要每个系统相当大，并不一定要系统无穷大，或者系统不太大，而交换机制非常微弱，相互作用项完全可以被忽略时，总的哈密顿量就可写成各个系统的哈密顿量之和：

$$\mathcal{H}(\text{系统}) = \sum_{M \text{ 个系统}} H(\text{系统}). \quad (3.4)$$

系统的本征态可以写成各个系统本征态之积

$$\Psi(\text{系统}) = \prod \psi(\text{系统}). \quad (3.5)$$

令 $H(N)$ 表示一个系统内有 N 个粒子的哈密顿量，则本征值方程为

$$H(N)|j(N)\rangle = E_j(N)|j(N)\rangle.$$

其中 $|j(N)\rangle$ 表示系统中有 N 个粒子时第 j 个本征态， $E_j(N)$ 表示系统有 N 个粒子时， $H(N)$ 的第 j 个本征态的本征值。

由于在系统间粒子数和能量均可交换，所以每个系统的粒子数 N 和所处的态都是不确定的。

令 $M_{j(N)}$ 表示系统中，具有粒子数 N 并处在 $|j(N)\rangle$ 态上的系

统数目,

显然,

$$\sum_N \sum_{j(N)} M_{j(N)} \equiv M \quad (3.6)$$

表示系综中系统的总数,

$$\sum_N \sum_{j(N)} M_{j(N)} \cdot N \equiv M \mathcal{N} \quad (3.7)$$

表示粒子总数, 其中 \mathcal{N} 表示系综中每个系统中的平均粒子数,

$$\sum_N \sum_{j(N)} M_{j(N)} E_{j(N)} \equiv M E \quad (3.8)$$

表示系综的总能量 \mathcal{E} . 其中 E 表示系综中每个系统的平均能量.

虽然系统总数 M , 平均能量 E , 平均粒子数 \mathcal{N} 是固定的, 但是各 $j(N)$ 态上系统数 $M_{j(N)}$ 并不确定. 我们问, 究竟哪一种分布 $\{M_{j(N)}\}$ 几率为最大?

回答此问题, 利用基本假定(1.4), 要找出与某一分布 $\{M_{j(N)}\}$ 相对应的系综的态数, 它就是这个分布 $\{M_{j(N)}\}$ 的相对几率.

仿照正则系综求态的方法, 应有

$$\Omega = \frac{M!}{\prod_N \prod_{j(N)} M_{j(N)}!} \quad (3.9)$$

证明: $M!$ 是 M 个系统的所有可能排列方式的总数, 但是处于同一态的 $M_{j(N)}$ 个系统之间的排列并不能给出新的状态. 所以 $M!$ 就应被所有 $M_{j(N)}!$ 除, 才是系综的不同态数.

和以前的办法相似, 只要 $M \gg 1$, 就可用斯特灵公式把(3.9)式近似写成

$$\ln \Omega = M \ln M - M - \sum M_{j(N)} \ln M_{j(N)} + \sum M_{j(N)}. \quad (3.10)$$

要求最大几率分布, 就要在系统数、粒子数和能量的三个约束条件下求(3.9)式的极值. 因此, 要引入三个拉格朗日乘子 α ,

β 和 γ . 极值的条件是

$$-\frac{\partial}{\partial M_{j(N)}} \left[\ln \Omega - \sum M_{j(N)} (\alpha + \beta E_{j(N)} + \gamma N) \right] = 0. \quad (3.11)$$

同样采用固定 M 求微商的方法, 得到与正则系综相似的结果, 唯一不同的就是由于粒子数可变而引入一个新的常数 γ .

计算的结果是

$$\ln M_{j(N)} + \alpha + \beta E_{j(N)} + \gamma N = 0 \quad (3.12)$$

$$\text{或} \quad M_{j(N)} = e^{-\alpha - \beta E_{j(N)} - \gamma N}. \quad (3.13)$$

定义 巨配分函数

$$\mathcal{Q} \equiv \sum_N \sum_{j(N)} e^{-\beta E_{j(N)} - \gamma N}. \quad (3.14)$$

因此, 发现系统处在态 $|j(N)\rangle$ 的几率可写为

$$P_{j(N)} = \frac{M_{j(N)}}{M} = \frac{1}{\mathcal{Q}} e^{-\beta E_{j(N)} - \gamma N}. \quad (3.15)$$

巨配分函数的每一项表示系统的粒子数为 N , 状态为 $j(N)$ 的相对几率 $e^{-\beta E_{j(N)} - \gamma N}$. 如果我们把巨配分函数的对数进行各种微分运算, 就可得到各种热力学函数:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Q} \right)_{\gamma, \gamma} &= \frac{\sum_N \sum_{j(N)} E_{j(N)} e^{-\beta E_{j(N)} - \gamma N}}{\mathcal{Q}} \\ &= \langle E \rangle = \text{平均能量 } E, \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$-\left(\frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \mathcal{Q} \right)_{\beta, \beta} = \langle N \rangle = \text{平均粒子数 } \mathcal{N}. \quad (3.17)$$

可以证明当 $M \rightarrow \infty$ 时, 它的分布涨落 $\sim \frac{1}{\sqrt{M}} \rightarrow 0$. 为了从热力学的角度来识别 β, γ 常数的意义, 下面我们引用了一些热力学公式进行对比.

β 的物理意义: 如在系综中加进一黑体辐射热源, 它与系综中的其他系统只交换能量, 可以证明它们有一共同的 $\beta = \frac{1}{kT}$,

黑体的温度就是绝对温度 T 。

γ 的物理意义：先从计算熵开始。设有一分布 $\{M_{j(N)}\}$ ，其系综的态数 Ω 为

$$\Omega = \frac{M!}{\prod M_{j(N)}!}.$$

当 M 很大时，利用斯特灵公式有

$$M^{-1} \ln \Omega = M^{-1} \left[M \ln M - M - \sum M_{j(N)} \ln M_{j(N)} + \sum M_{j(N)} \right] \quad (3.18)$$

$$= - \sum \frac{M_{j(N)}}{M} \ln \frac{M_{j(N)}}{M} \quad (3.19)$$

$$= - \sum P_{j(N)} \ln P_{j(N)} \quad (3.20)$$

$$= - \sum P_{j(N)} [- \ln \mathcal{Q} - \beta E_{j(N)} - \gamma N] \\ = \ln \mathcal{Q} + \beta E + \gamma \mathcal{N}. \quad (3.21)$$

保持体积 V 不变，对(3.21)式微分，得

$$d(M^{-1} \ln \Omega)_V = (d \ln \mathcal{Q})_V + \beta dE \\ + E d\beta + \gamma d\mathcal{N} + \mathcal{N} d\gamma \quad (3.22)$$

但由(3.16)和(3.17)式知

$$(d \ln \mathcal{Q})_V = -E d\beta - \mathcal{N} d\gamma. \quad (3.23)$$

代入(3.22)式得到关系式

$$d(M^{-1} \ln \Omega)_V = \beta dE + \gamma d\mathcal{N}, \quad (3.24)$$

如果 \mathcal{N} 也保持不变有

$$d(M^{-1} \ln \Omega)_{V, \mathcal{N}} = \beta dE = \frac{1}{kT} dE. \quad (3.25)$$

从热力学关系知：

$$d\left(\frac{S}{k}\right)_{V, \mathcal{N}} = \frac{1}{kT} dE. \quad (3.26)$$

由(3.26)–(3.25)式得

$$d(S - kM^{-1} \ln \Omega)_{V, \mathcal{N}} = 0, \quad (3.27)$$

或 $S - kM^{-1} \ln \Omega = f(V, \mathcal{N}), \quad (3.28)$

(3.28)的左式只是 V, \mathcal{N} 的函数. 它不依赖于 E , 因而与 T 无关.

当温度降到0K时, 系综的能量应降到系综的基态

$$\mathcal{E}(\text{系综}) \rightarrow \mathcal{E}_0(\text{系综基态}).$$

让系综的基态数为 Ω_0 , 而每个系统基态的简并度为 ω_0 , 系综是由 M 个系统组成的. 故

$$\Omega \equiv \omega_0^M \quad (3.29)$$

是合理的.

对(3.29)式取对数并乘以 k , 为

$$kM^{-1} \ln \Omega_0 = k \ln \omega_0. \quad (3.30)$$

由于热力学无法确定绝对零度时熵的值, 我们规定, 当温度 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时,

$$S \rightarrow kM^{-1} \ln \Omega_0 = k \ln \omega_0. \quad (3.31)$$

则(3.28)式 $f(V, \mathcal{N})$ 应为零. 因此, 在任何温度下有

$$S = kM^{-1} \ln \Omega. \quad (3.32)$$

比较(3.32)和(3.21)式得

$$k^{-1}S = \ln \mathcal{Q} + \beta E + \gamma \mathcal{N}. \quad (3.33)$$

在固定 V 的条件下, 进行微分得

$$\frac{1}{k}(dS)_V = \beta dE + \gamma d\mathcal{N}.$$

与热力学关系(3.1)式比较, 得到以下重要关系式

$$\gamma = -\frac{\mu}{kT}, \quad (3.34)$$

其中 μ 是每个粒子的吉布斯热力势, $\mu = G/\mathcal{N}$.

吉布斯函数为

$$G = E - TS + pV. \quad (3.35)$$

由(3.33), (3.34)和(3.35)式可以得到重要关系,

$$\ln \mathcal{Q} = \frac{S}{k} - \frac{E}{kT} + \frac{\mu \mathcal{N}}{kT} = \frac{pV}{kT}. \quad (3.36)$$

从(3.36)式, 通过比较统计力学公式和热力学公式得到压强的公式. 我们定义热力学压强

$$p_{\text{热}} \equiv \frac{kT}{V} \ln \mathcal{Q}.$$

另外由力学定义的压强为

$$p_{\text{力}} \equiv \left\langle -\frac{\partial E_{j(N)}}{\partial V} \right\rangle_{\text{平均}}. \quad (3.37)$$

可以证明, 只有当 $V \rightarrow \infty$ 时, $p_{\text{热}}$ 才和 $p_{\text{力}}$ 等价.

为了便于运算, 再引入一个易逸度 z , 定义如下:

定义

$$z \equiv e^{-\nu}. \quad (3.38)$$

如果将 ν 和 μ 的关系代入, 即得

$$z = e^{\frac{\mu}{kT}}. \quad (3.39)$$

于是, 巨配分函数又可写成

$$\mathcal{Q} = \sum z^N e^{\frac{-E_{j(N)}}{kT}}, \quad (3.40)$$

则平均粒子数又可写成

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \ln z} \ln \mathcal{Q} &= \frac{1}{\mathcal{Q}} \sum N z^N e^{\frac{-E_{j(N)}}{kT}} \\ &= \sum P_{j(N)} N \\ &= \mathcal{N}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

记住下面对数偏微商的方法是有用的,

$$\frac{\partial}{\partial \ln z} = z \frac{\partial}{\partial z}. \quad (3.42)$$

以后的运算中, 经常会遇到这类微分.

§4 自由粒子系统

让我们应用以上各种系综的理论分析自由粒子系统的热力学性质. 用巨正则系综的配分函数很容易导出它们全部的热力学函数及其关系式. 这种自由粒子系统的量子理论, 对天体物理、低温和固体物理都有广泛的应用.

按粒子性质, 可分为费米子和玻色子两种. 至于这些气体的详细力学性质, 另由粒子物理去研究, 我们只对这些已知的力学性质进行统计.

由量子力学知, 一个自由粒子的状态可以用它的动量 $\mathbf{P} = \hbar \mathbf{K}$ 和螺旋性 λ 来描写. 其中 \mathbf{K} 是波数矢量. 如果粒子自旋为 j , 则 λ 可以取的值为:

$$\lambda = -j, -j+1, \dots, j-1, j,$$

共有 $2j+1$ 个值.

由于粒子间没有相互作用, 所以系统的总能量等于各个粒子的能量之和 (自此, 我们不再讨论系综, 总能量就是指一系统的总能量), 即

$$E = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}. \quad (4.1)$$

其中的 α 表示粒子的波数矢量 \mathbf{K} 和螺旋性 λ . 动能是

$$\varepsilon_{\alpha} = c \sqrt{\hbar^2 K^2 + m^2 c^2} - mc^2, \quad (4.2)$$

其中的 n_{α} 对不同的粒子是不同的.

$$\text{对费米子: } n_{\alpha} = 0, 1. \quad (4.3)$$

$$\text{对玻色子: } n_{\alpha} = 0, 1, 2, 3, \dots. \quad (4.4)$$

由巨配分函数及逸度的定义, 得

$$\mathcal{Q} = \sum_{\{n_{\alpha}\}} z^{\sum n_{\alpha}} e^{-\frac{\sum n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}}{kT}}, \quad (4.5)$$

指数的求和可以化成求积. 然后, 对换求和与求积的次序, 得到

$$\mathcal{Q} = \prod_a \sum_{\{n_a\}} z^{n_a} e^{-\frac{n_a \epsilon_a}{kT}}. \quad (4.6)$$

对费米-狄拉克统计 (F-D), 由于粒子受到泡利不相容原理的限制, n_a 只能取 0 或 1, 所以

$$\mathcal{Q}_{F-D} = \prod_a \left(1 + z e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}} \right). \quad (4.7)$$

对玻色-爱因斯坦统计 (B-E), 因粒子不受泡利不相容原理限制, 故 n_a 可取 0, 1, 2, 3, ... 所以

$$\mathcal{Q}_{B-E} = \prod_a \frac{1}{\left(1 - z e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}} \right)}. \quad (4.8)$$

由巨配分函数计算压强时, 可取体积很大, 以致可以略去界面与粒子间的作用, 所以有

$$\frac{pV}{kT} = \ln \mathcal{Q} \quad (4.9)$$

$$= \sum_a \pm \ln \left(1 \pm z e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}} \right), \text{ 其中 } \begin{cases} \text{"+" 为费米子,} \\ \text{"-" 为玻色子.} \end{cases} \quad (4.10)$$

当 $V \rightarrow \infty$ 时, 求和号可用积分来代替, 其间的关系式已在前面讨论过, 即

$$\sum_a \rightarrow \omega V \int \frac{d^3 K}{8\pi^3}, \quad (4.11)$$

其中的 ω 是简并度, 为 $2j+1$.

我们先讨论粒子质量不为零的情形. 质量为零的粒子其简并度不同, 并且还与宇称是否守恒有关. 如 $j=1$, 无质量的光子 ω 不是 3, 而是 2. 又如中微子 (ν) 宇称不守恒, ω 不是 2, $\omega=1$. 有质量粒子, 当 $j=\frac{1}{2}$ 时, $\omega=2$. 于是

$$\frac{p}{kT} = \pm \omega \int \frac{d^3 K}{8\pi^3} \ln \left(1 \pm z e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}} \right). \quad (4.12)$$

只要将关系式 $\varepsilon_a = c\sqrt{\hbar^2 \mathbf{K}^2 + m^2 c^2} - mc^2$ 代入(4.12)式进行积分, 即可求出适应于非相对论或相对论的热力学函数.

由关系式(3.41)与(4.9)式得到

$$\begin{aligned}\frac{\mathcal{N}}{V} &= z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{p}{kT} \right) \\ &= \omega \int \frac{d^3 \mathbf{K}}{8\pi^3} \frac{ze^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 \pm ze^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} \\ &= \omega \int \frac{d^3 \mathbf{K}}{8\pi^3} \frac{1}{z^{-1} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \pm 1}.\end{aligned}\quad (4.13)$$

由于巨配分函数 \mathcal{Q} 中每一项 $z^{n_a} e^{-\frac{n_a \varepsilon_a}{kT}}$ 表示某一模式 ($\alpha = \mathbf{K}, \lambda$) 具有 n_a 粒子的相对几率. 因此, 可以求 n_a 的平均值 $\langle n_a \rangle$. 对费米子, n_a 只取 0 或 1 值;

$$\begin{aligned}\langle n_a \rangle &= \frac{0 + 1 \cdot ze^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}}{1 + ze^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}} \\ &= \frac{ze^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}}{1 + ze^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}}.\end{aligned}\quad (4.14)$$

对玻色子, n_a 可取任意值;

$$\begin{aligned}\langle n_a \rangle &= \frac{1 \cdot x + 2 \cdot x^2 + \dots}{1 + x + x^2 + \dots} \\ &= x \frac{d}{dx} \ln(1 + x + x^2 + \dots) \\ &= x \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1-x} \\ &= \frac{ze^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}}{1 - ze^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}},\end{aligned}\quad (4.15)$$

其中 $x = ze^{\frac{-\varepsilon_a}{kT}}$.

将 $z = e^{\frac{\mu}{kT}}$ 代入, 可写为

$$\frac{pV}{kT} = \pm \frac{\omega}{8\pi^3} V \int d^3K \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) \quad \begin{cases} \text{"+" 为费米子} \\ \text{"-" 为玻色子,} \end{cases} \quad (4.16)$$

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} \quad \begin{cases} \text{"+" 为费米子,} \\ \text{"-" 为玻色子.} \end{cases} \quad (4.17)$$

显然

$$\mathcal{N} = \sum_a \langle n_a \rangle = \frac{\omega}{8\pi^3} V \int d^3K \langle n_s \rangle \quad (4.18)$$

$$= \frac{\omega}{8\pi^3} V \int \frac{d^3K}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad (4.19)$$

$$E = \frac{\omega}{8\pi^3} V \int d^3K \langle n_s \rangle \varepsilon. \quad (4.20)$$

有了这些公式, 我们可以讨论有趣的物理问题.

我们知道当粒子的静止质量比动能大得多时, 即为非相对论情形, 有

$$\text{动能 } \varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m},$$

$$d^3K \propto \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (4.21)$$

当粒子动能远比静止质量为大时, 即为极相对论情形, 有

$$\text{动能 } \varepsilon = \hbar c |K|,$$

$$d^3K \propto \varepsilon^2 d\varepsilon. \quad (4.22)$$

在分子运动论中, 我们知道单原子理想气体的压强和能量之间存在以下关系:

$$pV = \frac{2}{3} E. \quad (4.23)$$

在量子统计中，以上的关系是否成立呢？应该指出在分子运动论中，两个相同的粒子（如电子）认为是完全可以区分的；在量子统计中，由于它们是全同粒子，故是完全不可区分的。对求解(4.18)，(4.20)的积分，往往用到下面类型的积分。因此，先来讨论这类型的积分，对求解是有帮助的。

$$\begin{aligned} \pm \int \varepsilon^n d\varepsilon \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) &= \pm \frac{\varepsilon^{n+1}}{n+1} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) \Bigg|_0^\infty + \\ &+ \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{n+1}}{n+1} \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}}{1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}} \frac{1}{kT} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (4.24)$$

其中有简单对应关系

$$\varepsilon^n d\varepsilon \rightarrow d^3 K. \quad (4.25)$$

对非相对论情形 $n = \frac{1}{2}$ ，对极相对论情形 $n = 2$ 。

将(4.25)左、右乘以 $\frac{\varepsilon}{n+1}$ ，即有对应关系

$$\frac{\varepsilon^{n+1}}{n+1} d\varepsilon \rightarrow d^3 K \frac{\varepsilon}{n+1}. \quad (4.26)$$

于是，立即可以求得能量与压强的关系：在非相对论情形下

$$pV = \frac{2}{3} E, \quad (4.27)$$

在极相对论情形下

$$pV = \frac{1}{3} E. \quad (4.28)$$

(4.27)和(4.28)式，对费米子和玻色子皆成立。

先来讨论低温情形下的费米气：由(4.17)式知， $T \rightarrow 0K$ 时，当 $\varepsilon > \mu$ ， $n_s = 0$ ，即每个模式中均无粒子。当 $\varepsilon < \mu$ ， $n_s = 1$ ，即每

个模式仅有一个粒子。如图4.1。

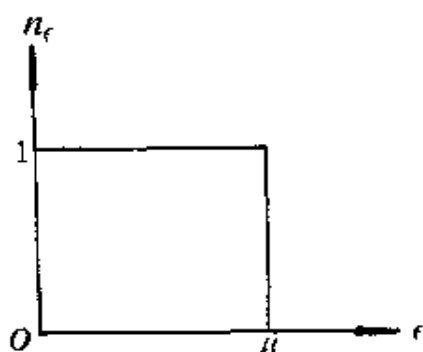


图 4.1

故总粒子数

显然，在绝对零度时，费米子的分布是很简单的。

定义 费米动量 P_F 和费米波数 K_F 有以下关系

$$\mu \equiv c\sqrt{\hbar^2 K_F^2 + m^2 c^2} - mc^2 \quad (4.29)$$

$$= c\sqrt{P_F^2 + m^2 c^2} - mc^2. \quad (4.30)$$

$$\text{因 } d^3 K = 4\pi K^2 dK,$$

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= \frac{\omega}{8\pi^3} V \int_0^{K_F} d^3 K \cdot n, \\ &= \frac{\omega}{6\pi^2} V K_F^3. \end{aligned} \quad (4.31)$$

在非相对论情形下， $T=0K$ 时，平均能量为

$$\frac{E}{\mathcal{N}} = \left\langle \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \right\rangle.$$

因为

$$\langle K^2 \rangle = \frac{3}{5} K_F^2,$$

故平均能量

$$\frac{E}{\mathcal{N}} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 K_F^2}{2m}. \quad (4.32)$$

同样，得到极相对论情形， $T=0K$ 时的平均能量为

$$\frac{E}{\mathcal{N}} = \langle \hbar K c \rangle,$$

因为

$$\langle K \rangle = \frac{3}{4} K_F,$$

故平均能量

$$\frac{E}{\mathcal{N}} = \frac{3}{4} \hbar K_F c. \quad (4.33)$$

如将压强和能量的关系式(4.27)和(4.28)式表示为压强和密度的关系，可得到两个重要的结论：在非相对论情形下

$$p \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}}, \quad (4.34)$$

在极相对论情形下

$$p \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{4}{3}}. \quad (4.35)$$

现利用这些理论公式做一些物理的应用运算.

例 1 白矮星.

在宇宙中，白矮星是很多的，测量得较准的是天狼星 B. 它的质量相当于太阳的质量 M_{\odot} ，半径却比太阳的小100倍，和地球的半径相当. 于是在白矮星内的原子半径就是 10^{-10} 厘米，电子势必被挤出来，形成简并的费米气状态. 可以计算，白矮星内部受到由引力所造成的压力是很大的. 是什么力量支撑不致压垮呢？这需要做一个数量级的估计. 为方便计，我们忽略了常数 π 以及10以下的数字. 于是白矮星内的吸引力是 $\frac{GM^2}{R^2}$ (R 是白矮星的半径)，如果是电子气向外膨胀与之相抗衡，则有

$$\frac{GM^2}{R^2} \sim pR^2, \quad (4.36)$$

p 为电子气的压强. 如果白矮星的质量不很大，其内部的电子受到引力的压缩仅达到非相对论情形. 在此情形下，压强与密度呈

$\frac{5}{3}$ 次方的关系，所以

$$\frac{GM^2}{R^2} \sim \left(\frac{M}{R^3} \right)^{\frac{5}{3}} R^2,$$

即

$$R \sim M^{-1/3} \quad (4.37)$$

(4.37)式是半径与质量的关系，它可以粗略地表示成图4.2.

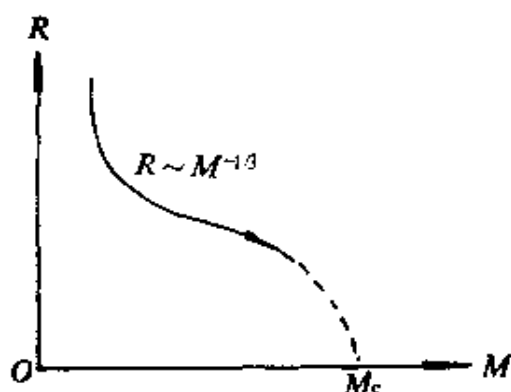


图 4.2

如果星体质量再进一步增大，则内部电子势必被压缩成相对论性电子。当达到极相对

论情形，压强与密度的 $\frac{4}{3}$ 次方

成比例，于是有

$$\frac{GM_c^2}{R^2} \sim p R^2 \sim \frac{E}{R^3} R^2,$$

$$\text{即} \quad \frac{GM_c^2}{R} \sim E \sim \hbar c K_F N \sim \frac{N^{4/3}}{R} \hbar c, \quad (4.38)$$

$$\text{或} \quad GM_c^2 \sim N^{4/3} \hbar c. \quad (4.39)$$

这表明，如超过临界质量 M_c 时，则质量与半径之间就没有关系了，即引力大于抵抗压缩的电子气压力，星球就要压垮。所以，观察到的白矮星质量一定有一临界值，在此临界质量以下的星体，其深层内部是极相对论电子，表面或外层电子是非相对论电子，以此来与引力抗衡。

估计白矮星的临界质量是不困难的。熟知原子核是由中子、质子组成的，每个核子较电子重2000倍，故恒星质量均可认为是核质量组成的。对于氢，每一个电子就有一质子，对于氦或者更重的核则每个电子大约相应有两个核子，故

$$GM_c^2 \sim \left(\frac{M_c}{m_p \cdot n_e} \right)^{4/3} \hbar c, \quad (4.40)$$

其中 m_p 代表质子的质量。而

$$n_e = \frac{\text{核子数}}{\text{电子数}}$$

对于氢, $n_e = 1$. 对于氦等, $n_e \cong 2$.

所以临界质量

$$M_c \sim \frac{1}{m_p^2} \left(\frac{\hbar c}{G} \right)^{\frac{3}{2}} \sim \left(\frac{10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{6.7 \cdot 10^{-8}} \right)^{\frac{3}{2}} \times \\ \times \left(\frac{1}{1.7 \cdot 10^{-24}} \right)^2 \sim 1.7 M_\odot. \quad (4.41)$$

虽然这样估计很粗糙, 但它却能判断出白矮星是由哪种核物质组成的. 详细计算表明, 如果是由氢构成白矮星, 则 $M_c \sim 5.6 M_\odot$, 由氦构成, $M_c \sim 1.4 M_\odot$. 根据天文观察, 所有的白矮星的质量都不超过 $1.4 M_\odot$. 它表明白矮星是热核燃料氢烧尽后, 转化为氦的星体. 如质量超过 $1.4 M_\odot$, 星体将进一步受到压缩, 原子核内的核子也被挤压出来, 电子碰撞质子构成了中子. 所以, 当 $M_c \sim 2 M_\odot$ 就形成了中子星. 如果质量超过 $2.2 M_\odot$, 星体将继续受到引力的压缩, 尽管有核子间的斥力, 也无济于事. 因为斥力越大, 能量将越大, 这种能量本身又是引力源, 会进一步导致星体塌缩. 所以, 这使人们相信黑洞是存在的.

以上是仅考虑电子气的因素, 至于其他因素均可被忽略, 这是由数量级估计做出的结论.

这些因素有:

- (i) 温度效应大约为 $10^2 - 10^3$ 电子伏;
- (ii) 核子动能大约为电子动能的 10^{-3} ;
- (iii) 势能的涨落约为 10^3 电子伏.

而白矮星内的简并电子的动能为 10^6 电子伏. 故相比之下, 其他因素是完全可以忽略的.

例 2 普通导体中, 电子的热力学函数.

在普通导体中, 原子排列是紧凑的. 电子的动能约为数个电子伏, 其大小为 10^{-9} 厘米.

假设地球表面温度为300 K,热能就相当于 $\frac{1}{40}$ 电子伏. 它比电子的动能小得多,故可认为导体中的电子是非常简并的. 在普通固体中势能与动能相近. 在非导体中的电子就不能任意地运动. 在导体中,在布里渊区运动的电子可认为是自由的. 在这里不去详细研究导体的具体性质,我们只是对电子构成的费米子系统进行统计.

每个粒子的吉布斯热力势 $\frac{G}{\mathcal{N}} = \mu \approx \varepsilon_F$ (电子伏量级),而室温 $kT \sim \frac{1}{40}$ 电子伏. 显然,

$$e^{\frac{-\mu}{kT}} \approx e^{-100} \ll 1 \quad \text{可以认为是零.} \quad (4.42)$$

由前面证明的 $n_\varepsilon = \frac{1}{e^x + 1}$, 其中 $x \equiv \frac{\varepsilon - \mu}{kT}$, 知

$$T=0, \quad \frac{\mu}{kT} \rightarrow \infty.$$

故每一模式的平均电子数呈一阶跃函数:

$$n_\varepsilon = \begin{cases} 1 & \text{当 } \varepsilon < \mu \text{ 时,} \\ 0 & \text{当 } \varepsilon > \mu \text{ 时.} \end{cases} \quad (4.43)$$

在低温时, n_ε 的微商是和 δ 函数差不多的, 如图 4.3 所示,

$$-\frac{\partial n_\varepsilon}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \mu). \quad (4.44)$$

当计算 $T \approx 0$ K 时的热力学函数时, 应该考虑 kT 的影响, 不过 $e^{\frac{-\mu}{kT}}$ 实在太小, 可以略去.

当 $\varepsilon = 0$ 时, $n_\varepsilon = 1$,

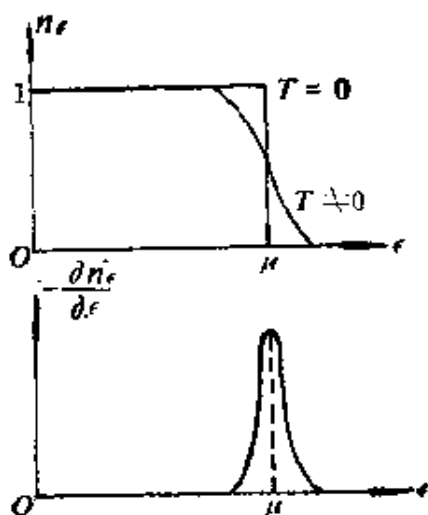


图 4.3

$$\begin{aligned}
-\frac{dn_e}{d\varepsilon} &= \left(\frac{1}{e^x + 1} \right)^2 e^x \cdot \frac{1}{kT} \\
&= \frac{1}{kT} \frac{1}{(e^x + 1)} \frac{1}{(e^{-x} + 1)} = 0.
\end{aligned} \tag{4.45}$$

先熟悉以下积分对今后的运算是有益的:

$$\int \varepsilon^l n_e d\varepsilon, \quad l > 0. \tag{4.46}$$

求平均密度时, 取 $l = \frac{1}{2}$, 求平均能量时, 取 $l = \frac{3}{2}$.

利用分部积分法, 得

$$\int \varepsilon^l n_e d\varepsilon = \frac{\varepsilon^{l+1}}{l+1} n_e \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{l+1}}{l+1} \frac{\partial n_e}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \tag{4.47}$$

(4.47)式的右边第一项显然是零.

$$\text{令} \quad \varepsilon = \mu + xkT, \tag{4.48}$$

故(4.47)式可写为

$$\int_0^\infty \varepsilon^l n_e d\varepsilon = - \int_{-\frac{\mu}{kT}}^\infty \frac{(\mu + xkT)^{l+1}}{l+1} \left(\frac{\partial n_e}{\partial \varepsilon} \right) kT dx. \tag{4.49}$$

当 $\varepsilon = 0$ 时, $x = -\frac{\mu}{kT}$, $\varepsilon \leq 0$ 时, $\frac{\partial n_e}{\partial \varepsilon}$ 均为零. 故下限 $-\frac{\mu}{kT}$

可代以 $-\infty$. (4.49)式可写成:

$$- \int_{-\infty}^\infty \frac{(\mu + xkT)^{l+1}}{l+1} \left(\frac{\partial n_e}{\partial \varepsilon} \right) kT dx. \tag{4.50}$$

将 $(\mu + xkT)^{l+1}$ 展开, 逐项积分, 并注意到奇函数积分为零:

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^\infty \frac{(\mu + xkT)^{l+1}}{l+1} \left(-\frac{\partial n_e}{\partial \varepsilon} \right) kT dx \\
&= \frac{\mu^{l+1}}{l+1} (-n_e) \Big|_{-\infty}^\infty + \frac{(l+1)l}{2(l+1)} \mu^{l-1} (kT)^2 \times \\
&\quad \times \int \frac{x^2 dx}{(1+e^x)(1+e^{-x})} + \dots,
\end{aligned} \tag{4.51}$$

其中
$$\int \frac{x^2 dx}{(1+e^x)(1+e^{-x})} = 2 \int x^2 e^{-x} dx (1+e^{-x})^{-2}. \quad (4.52)$$

将(4.52)式被积函数的 $(1+e^{-x})^2$ 按泰勒级数展开得

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 dx}{(1+e^x)(1+e^{-x})} \\ &= 2 \int x^2 e^{-x} dx [1 - 2e^{-x} + 3e^{-2x} - \dots] \\ &= 4 \left[1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \dots \right] = \frac{\pi^2}{3}. \end{aligned} \quad (4.53)$$

在积分运算时,用了以下运算技巧:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^2 e^{-nx} dx &= \frac{\partial^2}{\partial n^2} \int_0^{\infty} e^{-nx} dx \\ &= \frac{\partial^2}{\partial n^2} \left(\frac{1}{n} \right) = \frac{2}{n^3}. \end{aligned} \quad (4.54)$$

将(4.53)式代入(4.51)式得

$$\int \varepsilon^l n_e d\varepsilon = \frac{\mu^{l+1}}{l+1} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} l(l+1) \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \quad (4.55)$$

精确计算,可以计算更高次的偶次项.

现在我们用 $\frac{kT}{\mu}$ 级数展开的积分法来计算系统的粒子平均密度.

对于电子,自旋 $j = \frac{1}{2}$,由于在导体内,因此是非相对论性的,

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m_e}.$$

式中 m_e 是电子质量,实际上电子是与晶体间有作用的,因此应该用有效质量 m^* 来代替 m_e ,在这里不准备详细讨论,因为它涉及到布里渊区的理论问题.

系统的平均粒子数

$$N = \frac{2j+1}{(2\pi)^3} V \int d^3\mathbf{K} \cdot n_e, \quad (4.56)$$

$$d^3\mathbf{K} = 4\pi K^2 dK = 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (4.57)$$

将(4.57)式代入(4.56)式得

$$N = \frac{V}{(2\pi^2)} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int \sqrt{\varepsilon} n_e d\varepsilon. \quad (4.58)$$

根据以前定义过的费米波数 K_F 和费米能量 ε_F 有

$$N = \frac{V}{3\pi^2} K_F^3,$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 K_F^2}{2m},$$

所以有
$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_F \right)^{3/2}. \quad (4.59)$$

取(4.55)式中 $l = \frac{1}{2}$ 代入(4.58)式得

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \mu \right)^{3/2} \left[1 + \frac{1}{8} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \quad (4.60)$$

比较(4.60)式和(4.59)式得

$$\varepsilon_F^{3/2} = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{1}{8} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right], \quad (4.61)$$

两边开 $\frac{2}{3}$ 次方得

$$\varepsilon_F = \mu \left[1 + \frac{1}{8} \cdot \frac{2}{3} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right], \quad (4.62)$$

将 μ 用 ε_F 表示, 得

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{1}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (4.63)$$

因为 ε_F 仅为密度 $\left(\frac{N}{V}\right)$ 的函数, 所以由(4.63)式知

$$\mu = \mu(\rho, T),$$

即 μ 是密度和温度的函数.

例3 自由粒子系统的高温低密度展开.

上个例子, 讨论了低温情况下的费米子. 现在讨论自由粒子在温度很高, 或密度很低情况下的热力学性质. 先引入一个定义.

$$\text{定义 热波长 } \lambda \equiv \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} \hbar. \quad (4.64)$$

这相当于动能为 $\frac{\hbar^2}{m\lambda^2} \simeq kT$ 的波长. 自由粒子的平均密度取决于粒子间的距离, 令其间的平均值为 d .

例2是相当于 d 很小的情况下 ($d \ll \lambda$), 它表示动能 $\gg kT$ (热能). 现在的例3恰好相反 ($d \gg \lambda$), 即波包很小, d 很大, 相当于高温或低密度情形. 从公式(4.64)也可看出温度高, λ 小, 密度低, 表示 $d \gg \lambda$.

显然系统的总密度小, 每个模式内的粒子数就少. 由公式

$$n_s = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} \quad \begin{cases} \text{"+" 对费米子} \\ \text{"-" 对玻色子} \end{cases}$$

知, $n_s \ll 1$, 就要 $e^{\frac{-\mu}{kT}} \gg 1$, 即 μ 要为负值. 故

$$z = e^{\frac{\mu}{kT}} \ll 1. \quad (4.65)$$

$$\text{所以 } n_s = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}}{1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}} = \frac{ze^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm ze^{-\beta\varepsilon}}. \quad (4.66)$$

利用 $z \ll 1$ 条件, 将 n_s 对 z 展开, 即可得到高温低密度下的自由粒子系统的热力学函数:

$$N = \frac{(2j+1)}{8\pi^3} V \int d^3K z e^{-\beta \epsilon} (1 \mp z e^{-\beta \epsilon} + z^2 e^{-2\beta \epsilon} \mp \dots). \quad (4.67)$$

将 $d^3K = 4\pi K^2 dK = 4\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$ 代入到(4.67)式,

$$\begin{aligned} N &= \frac{2j+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}} z e^{-\beta \epsilon} (1 \mp z e^{-\beta \epsilon} + \\ &\quad + z^2 e^{-2\beta \epsilon} \mp \dots), \\ E &= \frac{2j+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{\frac{3}{2}} z e^{-\beta \epsilon} (1 \mp z e^{-\beta \epsilon} + \\ &\quad + z^2 e^{-2\beta \epsilon} \mp \dots). \end{aligned} \quad (4.68)$$

利用 $\alpha = \beta \epsilon = \hbar^2 / kT$, 再令 $\epsilon = y^2$, 所以, $d\epsilon = 2y dy$. 因此,

$$\begin{aligned} \int \sqrt{\epsilon} d\epsilon e^{-\alpha \epsilon} &= 2 \int_0^\infty y^2 dy e^{-\alpha y^2} = -2 \frac{\partial}{\partial \alpha} \int e^{-\alpha y^2} dy \\ &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{3/2}}, \end{aligned} \quad (4.69)$$

$$\int \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon e^{-\alpha \epsilon} = \frac{3}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{5/2}}. \quad (4.70)$$

将(4.69), (4.70)式代入(4.68)式得

$$N = \frac{2j+1}{\lambda^3} V \sum_{l=1}^{\infty} (\mp)^{l+1} \frac{z^l}{l^{3/2}}, \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{费米子取“-”} \\ \text{玻色子取“+”} \end{array} \right. \quad (4.71)$$

$$E = \frac{3}{2} kT \frac{(2j+1)}{\lambda^3} V \sum_{l=1}^{\infty} (\mp)^{l+1} \frac{z^l}{l^{5/2}}. \quad (4.72)$$

将(4.72)式代入 $p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$ 式得

$$p = -\frac{kT(2j+1)}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} (\mp)^{l+1} \frac{z^l}{l^{5/2}}. \quad (4.73)$$

只要将压强写成温度和密度的函数, 即得状态方程

$$p = p(T, \rho),$$

其中 $\rho \equiv \frac{N}{V}$, 所以

$$\frac{\rho \lambda^3}{2j+1} = z \mp \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots, \quad (4.74)$$

$$\text{又可写成 } z = \frac{\rho \lambda^3}{2j+1} \pm \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\rho \lambda^3}{2j+1} \right)^2 - \dots. \quad (4.75)$$

将(4.75)代入(4.73)得

$$p = kT \rho \left[1 \pm \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\rho \lambda^3}{2j+1} + \dots \right] \left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\rho \lambda^3}{2j+1} + \dots \right],$$

$$\text{所以 } p = kT \rho \left[1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\rho \lambda^3}{2j+1} - \dots \right]. \quad (4.76)$$

(4.76)式的物理意义是很清楚的: 当密度很低(或温度很高)时, 如 $\rho \lambda^3$ 很小可被忽略, 则状态方程就成了理想气体的状态方程 $p = kT \rho$; 当 $\rho \lambda^3$ 不能被忽略时, 取其第二修正项即应有 $\pm \frac{\rho \lambda^3}{2^{5/2}(2j+1)}$, “+”号表示费米子, “-”号表示玻色子。

如温度和密度固定, 费米子的压强就较理想气体略大, 而玻色子的压强就较理想气体略小。这一现象可做如下的理解: 对于 $\lambda \ll d$ 的稀薄气体, 尽管它是由无相互作用的粒子组成的, 但由量子力学知道, 每个粒子相当于一个波包, 波包的大小平均为波长 λ , 粒子间的平均距离为 d , 从这种观点看, 势必会有波包的重叠区。但由费米子性质知道, 不能有两个粒子具有同一模式(即两粒子不能处于同一状态), 它的波函数是反对称的, 这好像产生相斥的作用, 而玻色子是由对称波函数来描写的, 这好像产生相吸的作用。这表明, 在相同密度和波长 λ 时, 如果多计算压强的一项修正, 则费米子的压强将比玻色子为大, 这是一种量子效应。因此, 当温度固定, 密度增加, 就发现费米子的压强大于理想气体的压

强，而玻色子则小于理想气体的压强。反之，密度固定，温度由高温降低趋向零度也发现同样的现象。

现对费米子可做总结如下：

(a) 非简并区：当高温或低密度时， $\mu < 0$ ， $z \ll 1$ ， $\rho \lambda^3 \ll 1$ ，粒子间距离 \gg 热波长。

(b) 简并区：当低温或高密度时， $\mu > 0$ ， $z \gg 1$ ， $\mu \approx \epsilon_F \gg kT$ ， $\rho \lambda^3 \gg 1$ ，粒子间距离 \ll 热波长。

可用级数展开，计算到任何一级。

为了简便计，将 $z=1$ ，作为中间区。

(c) 中间区： $z=1$ ，代入密度公式中，得

$$\rho = \frac{2j+1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{1}{l^{3/2}} = \frac{(2j+1)}{\lambda^3} (0.765)$$

所以 $\mu=0$ ，在 $\rho \lambda^3 = 0.765(2j+1)$ 处 ($z=1$)； (4.78)

$\mu < 0$ ，在 $\rho \lambda^3 < 0.765(2j+1)$ 处 ($z < 1$)； (4.79)

上式展开式都适用。

如费米气和玻色气的温度、密度固定相当于 $\rho \lambda^3 = 0$ 的区域，这两种气体都和理想气体相同，这就是非简并区。

如果把温度固定使密度增加，或固定密度使温度降低，这时费米子的 μ 逐渐增加， z 也随着增加， μ 可由负值经过零达到很大的数值。这就是简并区。在这区域内费米气与玻色气的差异将越来越大。但是玻色子的 μ 永不会超过零。这是由于两种粒子遵循不同的统计规则所致，以后将谈到由于它而导致了自由玻色子系统的玻色-爱因斯坦凝聚理论的建立。

例4 自由玻色子系统。

首先来研究一下光子气。由玻色子的公式

$$n_s = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1} \quad (4.80)$$

知，由于光子数不守恒，这样相当于引入拉格朗日乘子 $\gamma=0$ ，于

是 $\mu=0$. (4.80)式就变成

$$n_\varepsilon = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (4.81)$$

这也是我们能够在讲正则系综时可以讨论黑体辐射的原因. 因为对于黑体辐射而言, 正则系综就和巨正则系综一致了.

下面讨论总粒子数守恒的非相对论性的自由玻色子系统当高温低密度时的情形, 即当 $z \ll 1$ 时,

$$\frac{p}{kT} = \frac{2j+1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}}, \quad (4.82)$$

$$\rho = \frac{2j+1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}. \quad (4.83)$$

为了讨论的简单起见, 令自旋 $j=0$, 如氦自旋就为零. 因此以上两式就成为

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}}, \quad (4.84)$$

$$\rho = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}. \quad (4.85)$$

当温度逐渐减低(或密度逐渐增加)时, z 也随之增加.

最低能态($\varepsilon=0$)的粒子数 n_ε 为

$$n_{\varepsilon=0} = \frac{1}{\frac{1}{z} - 1}, \quad (4.86)$$

即

$$n_0 = \frac{z}{1-z}. \quad (4.87)$$

在此 n_0 表示能态 $\varepsilon=0$ 时的粒子数.

$n_0 \geq 0$ 时, $z \leq 1$. 它表示高温低密度下 μ 为负值. 当温度降低时 μ 渐渐增加, 但却永不会大于零, 否则粒子数成了负值. 这是

玻色子与费米子主要不同之点.

由于玻色子的 μ 有这一限制, 它就会表现出与费米子不同的物理现象. 下面为了便于比较, 画出了两个图, 示意地说明了当温度 $T=0$, 系统处在最低能态时, 玻色子与费米子占据的能级情况.

$$\text{系统能量} \quad E = \sum_i n_{\epsilon_i} \epsilon_i, \quad (i=0, 1, 2, \dots). \quad (4.88)$$

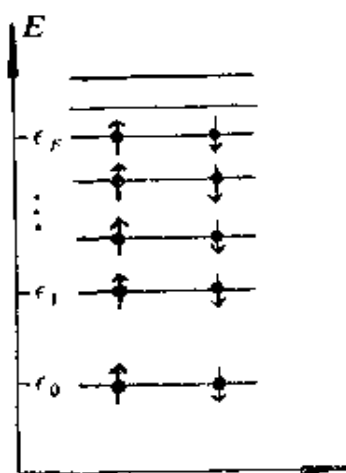


图4.4 $T=0$ 时, 费米子占据示意图

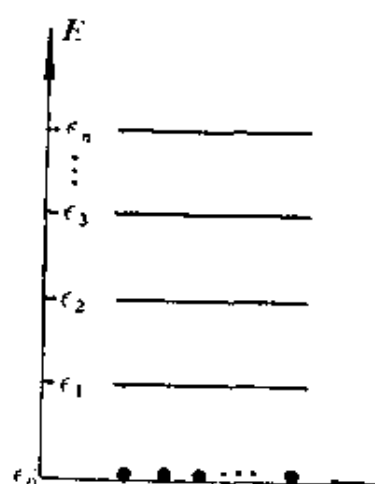


图4.5 $T=0$ 时, 玻色子占据示意图

图 4.4 表示一个自旋为半整数的费米子系统. 如果是电子, $j=\frac{1}{2}$, 每一能级上允许至多有自旋相反的两个电子占据. 这样逐能级地排列到 ϵ_F 就构成费米子系统的基态.

图 4.5 表示一玻色子系统, 由于玻色子不受泡利不相容原理的影响, 因此, 当 $T=0\text{K}$ 时, 所有的玻色子均处于最低能级(即基态). 故系统的能量为

$$E = n_{\epsilon=0} \cdot 0 = 0. \quad (4.89)$$

$$n_{\epsilon=0} = n_0 = N (\text{总粒子数}). \quad (4.90)$$

由(4.87)和(4.90)式知

$$(1-z)N = z,$$

$$\text{即} \quad z = \frac{1}{1 + \frac{1}{N}}. \quad (4.91)$$

而 $z = e^{\frac{\mu}{kT}}$, 两边取对数得

$$\frac{\mu}{kT} = -\ln\left(1 + \frac{1}{N}\right), \quad (4.92)$$

$$\text{所以} \quad -\mu = kT \frac{1}{N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right). \quad (4.93)$$

对于玻色子 μ 永为负, 即 z 永小于 1. z 与 1 之差是 $\frac{1}{N}$ 的量级, μ 与零之差为 $\frac{1}{N^2}$ 量级. 故当 N 趋于无穷时, μ 与零和 z 与 1 之差就为无穷小.

当温度由绝对零度增加时, 有些玻色子由基态跃迁到激发态. 让 $\chi(T)$ 定义为基态粒子数与总粒子数之比:

$$\chi(T) \equiv \frac{n_0}{N}. \quad (4.94)$$

$$\begin{aligned} \text{显然,} \quad & T=0\text{K时, } \chi=1; \\ & T>0\text{K时, } \chi \leq 1. \end{aligned} \quad (4.95)$$

于是, 粒子数 N 可表示为

$$\begin{aligned} N &= n_0 + \sum_{\epsilon \neq 0} n_{\epsilon} \\ &= \chi N + \frac{V}{8\pi^3} \int d^3\mathbf{K} \frac{1}{\frac{1}{z} e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1}. \end{aligned} \quad (4.96)$$

(4.96)式是需要说明的. 从以上讨论中发现 $\mathbf{K}=0$ 的模式对玻色子系统是非常重要的. 因此积分 $d^3\mathbf{K} = 4\pi^2 K dK$ 时, 就自动地把 $\mathbf{K}=0$ 的模型完全忽略了, 这显然是很错误的. 为此将它写成两部

分, 第一项就是 $K=0$ 模式的粒子数, 而

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\text{所有的 } \epsilon_i} n_i \epsilon_i = \sum_{\epsilon \neq 0} n_\epsilon \epsilon \\ &= \frac{V}{8\pi^3} \int d^3K \frac{\epsilon}{\frac{1}{z} e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1}. \end{aligned} \quad (4.97)$$

(4.97)式只有一项是显然的, 因基态粒子不具有能量.

由于 $z \leq 1$, 可以将(4.97)式中积分展开成级数, 并利用 $p = \frac{2}{3}$

$\frac{E}{V}$, 最后可得

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}}, \quad (4.98)$$

$$\rho = \chi \rho + \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}, \quad (4.99)$$

其中

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} \hbar.$$

当 l 的指数大于1, 且 $z \leq 1$ 时, 以上两级数都是收敛的. 由此导致玻色-爱因斯坦相变理论建立.

(1) 如 $T=0K$, 在零能级上粒子数 n_0 与总粒子数 N 同量级, χ 就是一个固定数.

$$n_0 = O(N), \text{ 则 } z = 1 - O\left(\frac{1}{N}\right).$$

z 与 1 之差是 $\frac{1}{N}$ 量级, 故

$$\lim_{N \rightarrow \infty} z = 1, \quad 1 \geq \chi \geq 0. \quad (4.100)$$

这表明, 只要 N 为有限, z 即从零连续地增加, 直到当 $N \rightarrow \infty$ 时 $z=1$,

(2) 如果 n_0 与 1 的量级相同,

$$n_0 = O(1).$$

所以

$$\chi = \frac{1}{N},$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时, $\chi \rightarrow 0$ 就可忽略. 这相当于高温低密度情形,

$$z = \frac{n_0}{1+n_0} < 1,$$

我们可以看到当 $N \rightarrow \infty$ 时, z 有了不同的极限, 系统具有不同的性质, 可分为两相:

$$(\text{相 I}) \quad \chi = 0, N \rightarrow \infty, 0 \leq z \leq 1, \quad (4.101)$$

$$\rho = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} = \frac{\partial}{\partial \ln z} \left(\frac{p}{kT} \right), \quad (4.102)$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}}. \quad (4.103)$$

这正是高温低密度玻色子系统的状态方程. 又可表为

$$z = \rho \lambda^3 \left[1 - \frac{\rho \lambda^3}{2^{3/2}} + \cdots \right], \quad (4.104)$$

$$\frac{p}{kT} = \rho \left[1 - \frac{\rho \lambda^3}{2^{5/2}} + \cdots \right]. \quad (4.105)$$

故当 $\rho \lambda^3 \rightarrow 0$ 时,

$$z \rightarrow 0, \quad \frac{p}{kT} \rightarrow \rho.$$

这正是理想气体的状态方程.

当 $\rho \lambda^3$ 逐渐增大时, z 也随之增大, 在相 I, 最大值 $z=1$, 相应的 ρ 取临界值:

$$\rho_c \equiv (\rho)_{z=1} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = \frac{2.612}{\lambda^3}, \quad (4.106)$$

$$\frac{p_c}{kT} \equiv \left(\frac{p}{kT} \right)_{z=1} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{5/2}} = \frac{1.341}{\lambda^3}. \quad (4.107)$$

(相 II) 当 $z=1, 0 \leq \chi \leq 1$ 时达到另一相, 此时

$$\rho = \chi \rho + \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}}$$

$$= \chi \rho + \frac{2.612}{\lambda^3}, \quad (4.108)$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{p_c}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^{5/2}} = \frac{1.341}{\lambda^3}. \quad (4.109)$$

由(4.106)和(4.108)式可以得到

$$\chi = \frac{\rho - \rho_c}{\rho}. \quad (4.110)$$

由以上各式可看出, 当容积有限时, 其压力, χ 值都是连续变化的, 但当 $N \rightarrow \infty$ 时, 就出现热力学函数的不连续性.

在相 I, z 由零趋向 1, 达到 1 时, 由于 z 不能超过 1, 故不再变化, 如温度固定, 压强也不变化. 但当进入相 II 时, 密度 (由(4.99)式) 仍然可以变化, 因 χ 可以由零趋向 1, 密度即由 ρ_c 趋向无穷大, 比容可由临界比容变为零, 这就是玻

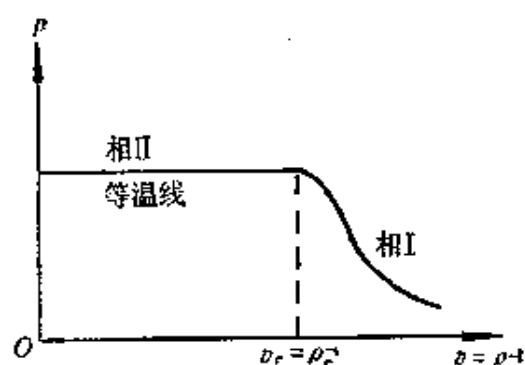


图 4.6

色-爱因斯坦凝聚现象. 应该指出这不是位置空间的凝聚而是动量空间的凝聚现象. 见图 4.6 所示.

让我们来研究两相在等温线上的情形,

可以证明:

(i) 在 v_c 附近, 压强的一次微商和压强都是连续的.

(ii) 在 $v = v_c$ 处, 压强的二次微商出现不连续性. 其差

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right) &= \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{v_c^+} - \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{v_c^-} \\ &= -\frac{kT}{2\pi} \frac{\lambda^3}{v_c^3}. \end{aligned} \quad (4.111)$$

证明: 已知在相 I 有

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum \frac{z^l}{l^{5/2}}.$$

当 $z=1$ 时, 相 I = 相 II, 所以压强本身是连续的. 在相 I 处, 由公式(4.109)知压强只与温度有关, 因此,

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} = \cdots = 0.$$

所以, 只需证明在相 I 临界点附近 $\frac{\partial p}{\partial v}$ 也是零即可. 在相 I 处:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = - \frac{\frac{\partial p}{\partial \ln z}}{\frac{\partial \rho^{-1}}{\partial \ln z}} = - \frac{kT \rho}{\rho^{-2} \frac{\partial \rho}{\partial \ln z}}, \quad (4.112)$$

$$\text{而} \quad \frac{\partial \rho}{\partial \ln z} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{1/2}}, \quad (4.113)$$

当 $z \rightarrow 1^-$ 时,

$$\frac{\partial \rho}{\partial \ln z} \rightarrow \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{1/2}}. \quad (4.114)$$

当 l 的指数小于 1 时, (4.114) 式是发散的级数. 将(4.114)代入(4.112)式得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\text{相 I } v_c^+} = 0.$$

因此在 $v=v_c$ 处, $\frac{\partial p}{\partial v}$ 是连续的. (i) 得证.

由相 I 知

$$\frac{\partial p}{\partial v} = - \frac{kT}{\rho^{-3} \frac{\partial \rho}{\partial \ln z}} = - \frac{kT}{v^3 \frac{\partial \rho}{\partial \ln z}}, \quad (4.115)$$

$$\frac{\partial}{\partial v} = \frac{1}{\frac{\partial v}{\partial \ln z}} \frac{\partial}{\partial \ln z} = - \frac{1}{\rho^{-2} \frac{\partial \rho}{\partial \ln z}} \frac{\partial}{\partial \ln z}. \quad (4.116)$$

将(4.116)代入(4.115)式得

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{3kT}{v^4 \frac{\partial \rho}{\partial \ln z}} - \frac{kT}{v^3} \frac{\frac{\partial^2 \rho}{\partial (\ln z)^2}}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial \ln z}\right)^2} \cdot \frac{1}{v^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial \ln z}\right)}, \quad (4.117)$$

所以

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = -\frac{3}{v} \frac{\partial p}{\partial v} - \frac{kT}{v^5} \frac{\frac{\partial^2 \rho}{\partial (\ln z)^2}}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial \ln z}\right)^3}. \quad (4.118)$$

为证明(ii)式, 还需证明以下两个方程的收敛方式.

令 $z = 1 - \epsilon$, ϵ 是一个无穷小的正数 0^+ .

$$\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon}} (1 + O(\epsilon)), \quad (4.119)$$

$$\sum_{l=1}^{\infty} l^{\frac{1}{2}} z^l = \frac{\sqrt{\pi}}{2\epsilon^{3/2}} (1 + O(\epsilon)). \quad (4.120)$$

可先假设以上两式是成立的, 待证毕(ii)后, 再来严格证明这两式是成立的.

对(4.85)式进行二次对数微商得

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial (\ln z)^2} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l^{\frac{1}{2}} z^l. \quad (4.121)$$

将(4.113)和(4.121)式代入(4.118)式得

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = -\frac{3}{v} \frac{\partial p}{\partial v} - \frac{kT}{v^5} \frac{\frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l^{\frac{1}{2}} z^l}{\left(\frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{\frac{1}{2}}}\right)^3}.$$

因在相 I, $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, 再利用(4.119)和(4.120), 上式化简为

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = -\frac{kT}{v_c^5} \frac{\frac{\sqrt{\pi}}{2\epsilon^{3/2}} \frac{1}{\lambda^3}}{\left(\sqrt{\frac{\pi}{\epsilon}} \frac{1}{\lambda^3}\right)^3} = -\frac{kT}{v_c^5} \frac{\lambda^6}{2\pi}. \quad (4.122)$$

由于在相 II $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$, 因此在 $v=v_c$ 处二次导数之差 $\Delta\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{v=v_c}$

即为上述结果, 故(ii)得证.

这样只要证得(4.119)和(4.120)式成立, 即证明了在 $v=v_c$ 的二阶微商的不连续性.

先把级数变成积分, 并写成无量纲量 $\rho\lambda^3$.

$$\rho\lambda^3 = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} = \frac{\lambda^3}{8\pi^3} \int_0^{\infty} \frac{d^3 K z}{e^{\frac{\hbar^2 K^2}{2m} - z}}. \quad (4.123)$$

令 $y^2 = \frac{\epsilon}{kT}$, $\epsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$, 则

$$\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{z y^2 dy}{e^{y^2} - z}, \quad (4.124)$$

所以

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} &= \frac{\partial}{\partial \ln z} \left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} \right) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} y^2 dy \left[\frac{z}{e^{y^2} - z} + \frac{z^2}{(e^{y^2} - z)^2} \right] \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} y^2 dy \frac{e^{y^2} z}{(e^{y^2} - z)^2}. \end{aligned} \quad (4.125)$$

当 $z=1^-$ 时, 由于 y 很小, 会造成分母为零, 引起以上级数发散.

令 $z=1-\epsilon$, $y^2=\epsilon\xi^2$, 则

$$e^{y^2} - z = e^{\epsilon\xi^2} - 1 + \epsilon = \epsilon(1 + \xi^2) + O(\epsilon^2), \quad (4.126)$$

$$\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} = \frac{4}{\sqrt{\pi\epsilon}} \int_0^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{(\xi^2 + 1)^2} (1 + O(\epsilon))$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon}} (1 + O(\epsilon)). \quad (4.127)$$

又因
$$\sum_{l=1}^{\infty} l^{\frac{1}{2}} z^l = \frac{\partial}{\partial \ln z} \left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{1}{2}}} \right),$$

当 ϵ 很小时
$$\frac{\partial}{\partial \ln z} = -\frac{\partial}{\partial \epsilon}, \quad (4.128)$$

所以
$$\sum_{l=1}^{\infty} l^{\frac{1}{2}} z^l = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\epsilon^{3/2}}. \quad (4.129)$$

这就证明在等温线上由相 I 过渡到相 II 时 $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$ 确是不连续的。

现在再来讨论固定密度 ρ 但不固定温 T 的情况下，由相 I 过渡到相 II 压强与温度 T 的关系。

在相 II 区，温度由 $0K \rightarrow T_c$ (临界温度)。

$$p = 1.341 \frac{kT}{\lambda^3} = 1.341 \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{5/2},$$

故
$$p \propto T^{5/2}, \quad (4.130)$$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{5}{2} \frac{p}{T}. \quad (4.131)$$

当温度为 T_c (临界温度) 时，

$$\lambda_c = \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{mkT_c}} = \left(\frac{2.612}{\rho_c} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (4.132)$$

由给定的密度，可以相应地得到温度 T_c (和 λ_c)。在相 II 区域， $T < T_c, \lambda > \lambda_c$ 。故当热波长 $\lambda \gg$ 粒子间距 d 时，即相 II 区。当热波长 $\lambda \ll$ 粒子间距 d 时，即相 I 区。当热波长 $\lambda \approx$ 粒子间距 d 时，正在相变中。

显然，当热波长比粒子间距长时，波包的叠加很显著。因此，在相 II 出现显著的量子效应。反之，在相 I 区，量子效应是可以忽视的。

在相 I 区， $T > T_c, \lambda$ 较小，在固定密度 ρ 时，有

$$d\rho = \frac{3}{2} \frac{\rho}{T} dT + \frac{1}{\lambda^3} \sum \frac{z^l}{l^{\frac{1}{2}}} d \ln z = 0. \quad (4.133)$$

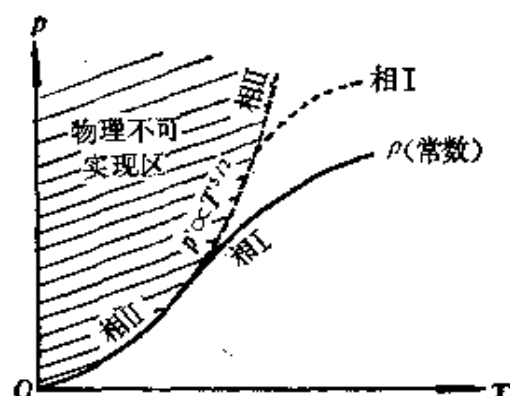


图 4.7

图 4.7 就是在固定密度 ρ 得到的 p - T 图, 正如固定温度 T 得到 p - V 图一样. 不过当温度固定时, 压强和压强的一次微商是连续的, 而在 p - T 图中, 是否也存在相应的关系呢?

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) + \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial \ln z} \right)_T \\ &= \frac{5}{2} \frac{p}{T} - \frac{3}{2} \frac{\rho \lambda^3}{T} \frac{kT \rho}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{1}{2}}}}. \end{aligned} \quad (4.134)$$

当 $T \rightarrow T_c^+$ 时, 在相 I 区, $z=1$, 级数是发散的,

$$\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{1}{2}}} \rightarrow \infty.$$

故
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho} \rightarrow \frac{5}{2} \frac{p}{T} \quad (\text{在相 I } T_c \text{ 处}). \quad (4.135)$$

在相 II 区内, p 永沿 $T^{\frac{5}{2}}$ 曲线, 故

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{5}{2} \frac{p}{T}. \quad (4.136)$$

所以在 $T=T_c$ 处, 在 $p-T$ 图上 $\frac{\partial p}{\partial T}$ 是连续的.

在相 II 区, 压强永沿着 $T^{\frac{5}{2}}$ 曲线变化, 而在相 I 区, 除了在 $T=T_c$ 处 $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{5}{2} \frac{p}{T}$ 外, 其他区域 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T>T_c}$ 斜率均小于 $\frac{5}{2} \frac{p}{T}$, 这表明在 $p-T$ 图中存在一物理永不可实现区 (如图 4.7 的阴影区).

现研究相 I 和相 II 定容比热 C_v 的行为. 因为

$$E = \frac{3}{2} pV,$$

所以

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2} V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (4.137)$$

在此 V 表体积, v 表比容.

因为 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)$ 在相 I 和相 II 是连续的, 故由相 I 过渡到相 II 在

$T=T_c$ 处, 定容比热是连续的. 现在问 $\frac{dC_v}{dT}$ 是否连续呢?

可以证明, 由相 I 过渡到相 II 在 $T=T_c$ 处 $\frac{dC_v}{dT}$ 是不连续的,

其差为

$$\begin{aligned} \Delta\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right) &= \left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_{T_c^+} - \left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_{T_c^-} \\ &= -\frac{27}{16\pi} \frac{Nk}{T_c} (2.612)^2. \end{aligned} \quad (4.138)$$

C_v 随温度的变化如图 4.8 所示.

证明: 在相 II 区, 温度低于临界温度 $T < T_c$,

$$C_v = \frac{5}{2} \frac{E}{T} \propto T^{\frac{3}{2}}, \quad (4.139)$$

在相 I 区,

$$C_v = \frac{5}{2} \frac{E}{T} - \frac{9}{4} kN \rho \lambda^3 \frac{1}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}}}. \quad (4.140)$$

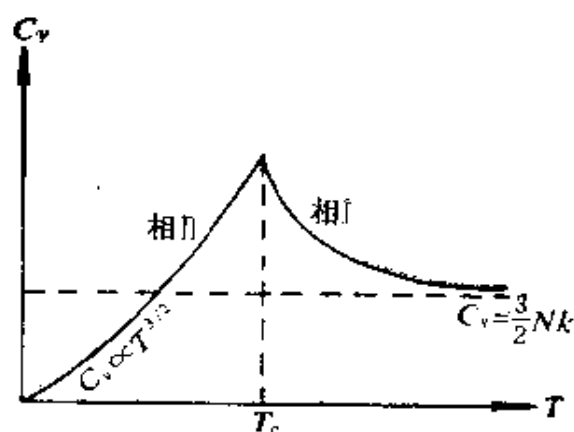


图 4.8

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right) &= \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_{T_c^+} - \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_{T_c^-} \\ &= -\frac{9}{4} kN \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}}}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{1}{2}}}} \right] \\ &= -\frac{9}{4} kN \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_\rho \frac{\partial}{\partial \ln z} \left[\frac{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}}}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{1}{2}}}} \right]_{z \rightarrow 1^-}. \end{aligned} \quad (4.141)$$

由(4.133)式知

$$\left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_\rho = -\frac{\frac{3}{2} \frac{\rho \lambda^3}{T}}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}}}. \quad (4.142)$$

将(4.142)代入(4.141)式得

$$\begin{aligned} \Delta\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right) &= \frac{9}{4} \cdot \frac{3}{2} \frac{\rho \lambda^3}{T} kN \frac{1}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}}} \times \\ &\times \frac{\partial}{\partial \ln z} \left(\frac{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}}}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{1}{2}}}} \right), \end{aligned} \quad (4.143)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right) = -\frac{27}{8} \left[\left(\frac{\rho \lambda^3}{T} \right)_{T_c^+} kN \right] \left[\frac{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}} \sum_{l=1}^{\infty} z^l l^{\frac{1}{2}}}{\left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{1}{2}}} \right)^2} \right]_{z \rightarrow 1^-} \quad (4.144)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{27}{8} kN \frac{(2.612)^2}{T_c} \frac{1}{2\pi} \\ &= -\frac{27}{16\pi} kN \frac{(2.612)^2}{T_c}. \end{aligned} \quad (4.145)$$

从图 4.8 可以看出 C_V 与温度 T 的关系. 在 T_c 处由相 II 过渡到相 I, 其斜率有跃变, 并随温度的增加趋向 $C_V = \frac{3}{2} Nk$, 成了理想气体. 这说明自由玻色子确实有相变, 相 I 与相 II 的热力学性质不同. 由于 C_V - T 图变化呈希腊字母 λ 形式, 故又称为 λ 相变.

玻色-爱因斯坦凝聚理论不仅可很好地解释这种低温氦-4 的相变现象, 并且为低温超导、超流现象奠定了理论基础. 现在大

家知道氦-4(He^4) 在低温下, 存在两种液相, $\text{He}^4 \text{ I}$ 和 $\text{He}^4 \text{ II}$. $\text{He}^4 \text{ II}$ 具有超流性. 如何解释 $\text{He}^4 \text{ I}$ 和 $\text{He}^4 \text{ II}$ 的相变和超流性, 是人们感兴趣的课题.

以下的图 4.9 给出 He^4 的奇特相变图. 在一个大气压, 温度为 2.2K 时, 液相 $\text{He}^4 \text{ I}$ 向液相 $\text{He}^4 \text{ II}$ 转变, 这就是 λ 相变. 如果用玻色-爱因斯坦理论来计算 He^4 , 那么在一大气压下, 当其质量用 He^4 的质量代替 ($m_{\text{He}} = m$), 则得到的临界温度是 $T_c = 3.14\text{K}$, 与实验值略有偏差.

如增加压力, He^4 就变成了固体. 而在低温下用 25 大气压即变成固体. 如提高温度, 减小压力则又成为气体.

不过在实验上, 在一大气压, 2.2K 温度下, $\text{He}^4 \text{ I}$ 向 $\text{He}^4 \text{ II}$ 转化时, 在 2.2K 处 C_p 对数趋向无穷, 这和玻-爱理论计算的 C_p 值有着显著的差别. 其所以出现这些差异, 主要是由于理论计算是基于自由玻色子这一假设而来的, 实际上在凝聚温度下, He^4 已成为液态, 不能再认为是不存在相互作用的. 尽管如此, 玻-爱理论确给这些现象以很好的定性解释.

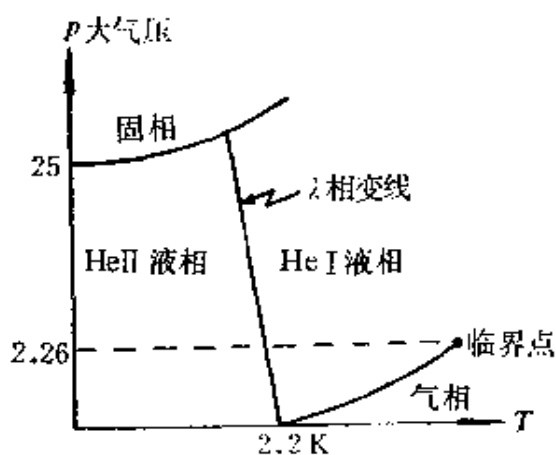


图 4.9

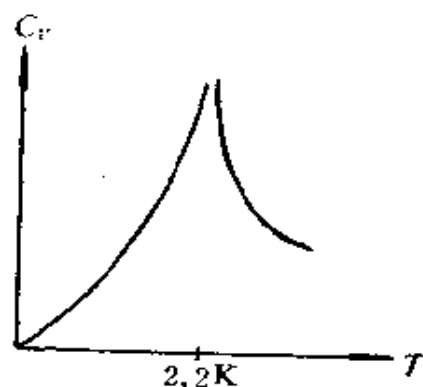


图 4.10

这些奇特的超流性早在量子力学出现以前就观察到. 由于 He^4 是玻色子, 显然这种超流现象是与玻-爱理论有关的. 后来发现超导性, 超导现象是指电子而言的. 电子是费米子, 但

超导现象同样是与玻-爱理论有密切关系的.对超导现象的正确理论解释一直辗转到 1956 年基于场论和费曼图才实现的.它是从固体中声子与电子的相互作用推论出电子对的作用,所谓“库柏对”作用.这种电子对在动量空间看来好像是一个玻色子.因一个电子与一个电子是属于费米统计,但两个电子一道与两个电子的作用就又成为玻色统计了.又如虽然 He^3 是费米子,但它参与相变过程时并不是以 He^3 为基本单元的,而是 $\text{He}^3\text{-He}^3$ 原子对.这样 $\text{He}^3\text{-He}^3$ 原子对却又成了玻色子.有关这些超导和超流现象,在最后一章里还要提到.

迄今在地球上找到的超流液体只有 He^4I 和 He^3I . 人们一定会问, H^2 是玻色子,何以不能发生玻-爱凝聚现象呢?这是由于氢原子间的相互作用太强,以致远在凝聚条件达到以前,它已经成了固体,完全失去自由玻色子的特性了.否则一定会存在第三种超流液体.

§5 经典统计

在这里提到的经典统计是以量子力学为基础的,认为全同粒子是不可区分的.只不过在特定的物理条件下,即热波长远小于粒子的间距 d , $\lambda \ll d$, 并且在热波长的范围内势能的变化可以忽略时的情况,对问题进行处理.因此是和玻尔兹曼的经典统计不同的.

设有 N 个粒子的系统,其势能 U 仅与粒子间的距离有关,其哈密顿量可写成:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 + U(r_1, r_2, \dots, r_N). \quad (5.1)$$

并假定它满足以下条件:

$$(i) \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} \quad h \ll d = \frac{1}{\rho^{1/3}}, \quad (5.2)$$

其中 ρ 是粒子的密度,

(ii) 势能 U 在波包范围内变化不大, 可以认为是

$$U_{ii} \sim \frac{1}{r_{ii}^n}, \quad n > 3. \quad (5.3)$$

在通常条件下(ii)是满足的, 一般原子情形取 $n=6$.

因为
$$\frac{\delta U}{U} \sim \frac{n \delta r_{ii}}{r_{ii}}.$$

如取 $\delta r_{ii} \sim$ 波包宽 λ , $r_{ii} \sim d$, 则

$$\frac{\delta U}{U} \sim \frac{n\lambda}{d}.$$

在高温情形, 粒子波包较窄, 波包没有重叠现象, 见图5.1.

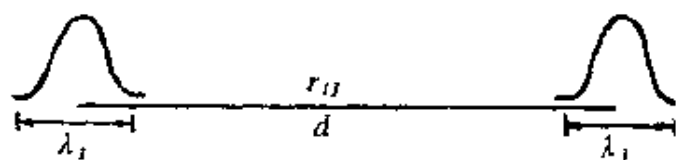


图 5.1

如以一大气压的压力为例: 温度 $T = 300\text{K}$, 氦原子(He^4) 质量 $m_{\text{He}} = 6.6 \times 10^{-24}$ 克.

$$n = 2.5 \times 10^{19} / \text{厘米}^3.$$

故得

$$\lambda \approx 0.14 \text{ \AA},$$

$$d \approx 33 \text{ \AA}.$$

显然条件(i)是满足的.

现将一容器分隔成 M 个小格子, 使满足 $\lambda \ll l \ll d$. 所以每一小格的体积为 $\tau = l^3$. 令每一小格的角标为 α_α , $\alpha = 1, 2, \dots, M$. (也可以取小格的中心坐标为 α_α .)

我们忽略每一格

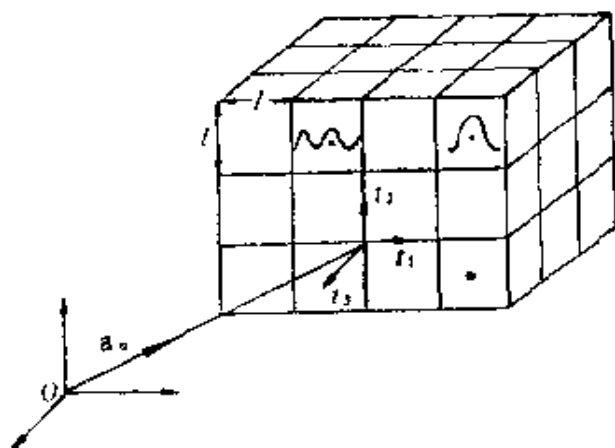


图 5.2

中多于一个粒子的情形，即 α 角标 α 都是不同的，相同的 α 表示有多于一个粒子在同一小格内。因此就保证了大多数格子内无粒子，这正是高温或低密度的情形。于是整个系统的波函数可写为

$$\Psi_{\text{系统}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm)^{\mathcal{P}} \prod_j \psi_{\alpha_j, \mathbf{K}_j}(\mathbf{r}_j), \quad (5.4)$$

其中 \mathcal{P} 表示 N 个粒子的排列，玻色子取 + 号，费米子取 - 号，

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & N \\ \mathcal{P}_1 & \mathcal{P}_2 & \mathcal{P}_3 & \cdots & \mathcal{P}_N \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

\mathbf{K}_j 表示第 j 个粒子的波矢量， $\psi_{\alpha_j, \mathbf{K}_j}(\mathbf{r}_j)$ 表示单个粒子的波函数。由边界条件知有

$$\psi_{\alpha_j, \mathbf{K}_j}(\mathbf{r}_j) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\tau}} \prod_{i=1}^3 \sin[(\mathbf{K}_j \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\alpha_j}))_i] & \text{如 } \mathbf{r}_j \text{ 在格 } \alpha \text{ 内,} \\ & i \text{ 为空间坐标标号.} \\ 0 & \text{如 } \mathbf{r}_j \text{ 在格 } \alpha \text{ 外.} \end{cases} \quad (5.6)$$

当 α_j 遍及所有的小格，其波函数是完备的。忽略两个粒子在同一小格内的可能。令 $\psi_{\alpha_j, \mathbf{K}_j}(\mathbf{r}_j)$ 在小格内是归一的，因此 $\Psi_{\text{系统}}$ 也是归一的。这样粒子的波函数都是希尔伯特空间的基矢。

在波数矢量 $\mathbf{K}_j \rightarrow \mathbf{K}_j + d\mathbf{K}_j$ 间的态数为

$$\frac{\tau^N}{(2\pi)^{3N}} \prod_{i=1}^N d^3\mathbf{K}_i. \quad (5.7)$$

对每个态，可认为哈密顿量 H_N 是对角的

$$H_N = \sum \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + U.$$

这是因为 $\nabla \psi$ 为有限，积分也是有限的，

$$\begin{aligned} & \int \psi_{\alpha_j, \mathbf{K}_j}^*(\mathbf{r}_j) \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} \psi_{\alpha_j, \mathbf{K}_j}(\mathbf{r}_j) d^3\mathbf{r} \\ &= \hbar^2 \int |\nabla \psi_{\alpha_j, \mathbf{K}_j}(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{1}{2m} d^3\mathbf{r} = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

又知, U 在小格的范围内变化很小, 故可认为是常数, 因此 H_N 是对角的, 而(5.6)式就是 H_N 的本征函数.

由于粒子是全同的, 是不可区分的, 因此粒子交换并不增加新的态. 但当 a_i 遍及整个空间时, 积分就重复了 $N!$ 次, 因此实际的态数应该除以 $N!$, 即

$$\tau^N \rightarrow \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N d^3 r_i, \quad (5.9)$$

故
$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \frac{\prod d^3 r_i d^3 p_i}{(2\pi)^{3N} \hbar^{3N}} e^{-\frac{H_N}{kT}}, \quad (5.10)$$

其中利用了 $d^3 K_i = \frac{d^3 p_i}{\hbar^3}$ 关系,

$$Q_N = \text{trace } e^{-\frac{H_N}{kT}} = \frac{1}{N!} \int \frac{\prod d^3 r d^3 p_i}{(2\pi)^{3N} \hbar^{3N}} e^{-\frac{\sum p_i^2}{2mkT} - \frac{U}{kT}} \quad (5.11)$$

$$\text{因为 } \frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{(2\pi)^3 \hbar^3} \int d^3 p e^{-\frac{p^2}{2mkT}}, \quad (5.12)$$

$$\text{所以 } Q_N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 r e^{-\frac{U}{kT}} = e^{-\frac{F}{kT}}. \quad (5.13)$$

其中 F 是亥姆霍兹自由能, Q_N 为配分函数.

如令(5.13)式中的

$$\int \prod_{i=1}^N d^3 r_i e^{-\frac{U}{kT}} = Q_v(N),$$

则巨配分函数为

$$\mathcal{Q} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} y^N Q_v(N), \quad (5.14)$$

式中 $y = \frac{z}{\lambda^3}$ 称为经典易逸度, 而 $z = e^{\frac{\mu}{kT}}$.

当粒子存在内部自由度时, 例如原子的转动、振动和电子处于激发态, 这样原子就具有本身的动能 u , 它仅与本原子有关, 与其他原子无关, 在普通情形下, 其哈密顿量为

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + u_i \right) + U. \quad (5.15)$$

$$\text{令} \quad q(T) \equiv \sum_{\text{内部自由度}} e^{-\frac{u_i}{kT}} \quad (5.16)$$

为内部自由度配分函数, 则

$$Q_N = \frac{1}{N!} \frac{q^N}{\lambda^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (5.17)$$

如令有内部自由度时的经典易逸度

$$y = \frac{qz}{\lambda^3}, \quad (5.18)$$

巨配分函数就可表为

$$\mathcal{Q} = \sum_0^\infty \frac{1}{N!} y^N Q_N(N). \quad (5.19)$$

如果是多原子分子的理想气体情形, $U=0$, 故

$$Q_N(N) = V^N. \quad (5.20)$$

将(5.20)代入(5.19)式得

$$\mathcal{Q} = \sum_0^\infty \frac{y^N}{N!} Q_N(N) = \sum_0^\infty \frac{y^N}{N!} V^N = e^{yV}. \quad (5.21)$$

由 $\frac{pV}{kT} = \ln \mathcal{Q}$ 知

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q} = y,$$

而

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{\partial}{\partial \ln y} \left(\frac{p}{kT} \right) = y, \quad (5.22)$$

所以

$$\frac{p}{kT} = \rho. \quad (5.23)$$

(5.23)式正是理想气体的状态方程，这是显然的。因为在无相互作用 $U=0$ ，波长很短的情况，不论玻色气或费米气，都趋向理想气体状态方程。

另由 $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} \hbar$ 和 $y = \frac{zq}{\lambda^3}$ 可求出

$$z = \left(\frac{2\pi}{mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \hbar^3 \frac{y}{q},$$

而 $\ln z = \frac{\mu}{kT},$

故 $\mu = kT \ln z$

$$= kT \left[\ln p - \frac{5}{2} \ln kT - \ln q + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m} \right) \right].$$

这样吉布斯函数为

$$\begin{aligned} G &= N\mu \\ &= NkT \ln p - \frac{5}{2} NkT \ln(kT) - NkT \ln q \\ &\quad + \frac{3}{2} NkT \ln \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m} \right). \end{aligned} \quad (5.24)$$

于是可以计算热力学函数，

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \frac{G}{T} + \frac{5}{2} Nk + \frac{NkT}{q} \frac{dq}{dT}. \quad (5.25)$$

因

$$q = \sum_{\substack{\text{粒子全部内} \\ \text{部自由度}}} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}},$$

故

$$\begin{aligned}\frac{NkT}{q} \frac{dq}{dT} &= \frac{\sum NkT \frac{u_i}{kT} e^{-\frac{u_i}{kT}}}{q} \\ &= \frac{N}{T} \frac{\sum u_i e^{-\frac{u_i}{kT}}}{q} = \frac{N\langle u \rangle}{T}.\end{aligned}\quad (5.26)$$

将(5.26)式代入(5.25)式得

$$\begin{aligned}S &= -Nk \ln p + Nk \ln kT + Nk \ln (q/\lambda^3) \\ &\quad + \frac{5}{2} Nk + \frac{N\langle u \rangle}{T} \\ &= Nk \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} Nk + Nk \ln \left(\frac{q}{\lambda^3} \right) + \frac{N\langle u \rangle}{T},\end{aligned}\quad (5.27)$$

$$H = E + pV = G + TS = \frac{5}{2} NkT + N\langle u \rangle, \quad (5.28)$$

$$E = H - pV = \frac{3}{2} NkT + N\langle u \rangle. \quad (5.29)$$

应该指出，在分子运动论中，或经典统计力学里，只能计算无相互作用下 $U=0$ 时的状态方程为 $pV = NkT$ 和能量 $E = \frac{3}{2} NkT$ ，却得不出与 \hbar 有关的常数项。

若气体间无相互作用，(5.27)式又可写成

$$S = Nk \ln \left(\frac{V}{N} \right) + N \cdot (T \text{ 的函数}). \quad (5.30)$$

让我们用(5.30)式来讨论吉布斯佯谬问题。

两种不同的气体分子 A 和 B ，设每种分子具有相同的内部自由度，即 u 相同，又假设分子间，即不论 $A-A$ ， $A-B$ 或 $B-B$ 之间都无相互作用，并且质量相同， $m_A = m_B = m$ 。

(i) 现将一容积 V 用薄膜隔成 V_A 和 V_B 二容积, 其中分别有 N_A 和 N_B 个分子. 由于薄膜可以交换热量, 因此温度也相同.

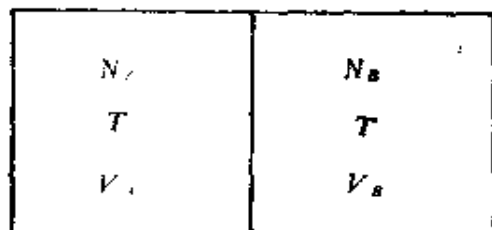


图 5.3

由 $\frac{N_A}{V_A} = \frac{N_B}{V_B}$ 知两容积的压强也

相同.

现在问, 当中间的薄膜取走后, A, B 分子混合, 其熵有何变化?

当薄膜取走后, 容积变成 V , 故混合之前的熵值 S_1 为

$$S_1 = S_A(N_A, V_A, T) + S_B(N_B, V_B, T). \quad (5.31)$$

混合后的熵 S_2 为

$$S_2 = S_A(N_A, V, T) + S_B(N_B, V, T) \quad (5.32)$$

哈密顿量

$$H = H_A + H_B,$$

$$(\text{trace} e^{-H/kT})_V = (\text{trace} e^{-H_A/kT})_{V_A} (\text{trace} e^{-H_B/kT})_{V_B}. \quad (5.33)$$

自由能为

$$F_{\text{混合后}} = F_A(V) + F_B(V). \quad (5.34)$$

于是

$$S_2 = S_1 + N_A k \ln \frac{V}{V_A} + N_B k \ln \frac{V}{V_B} > S_1. \quad (5.35)$$

这是显然的, 因为当分子混合后是不会再恢复到未混合前那种分布的, 熵是必然增加的.

(ii) 如果 A, B 分子是全同的, 此时取走薄膜前后是无区别的, 熵就不应增加. 利用(5.30)公式计算的结果也是一致的. 即

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= N k \ln \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} - N_A k \ln \frac{V_A}{N_A} - N_B k \ln \frac{V_B}{N_B} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (5.36)$$

这就彻底解决了吉布斯佯谬的问题. 所谓吉布斯佯谬是当时吉布斯在计算以上(i)和(ii)情况的熵值, 都得到熵增加的结果. 显然对(ii)情况, 出现熵增加是不可理解的. 其所以出现这

种佯谬是由于吉布斯的古典想法所带来的。他认为所有的粒子都已编上了号码，如 $1, 2, 3, \dots, n$ ，任何粒子都有相应的标号。因此，不论相同粒子或不同粒子，只是不同的标号名称罢了，没有根本的差异，是完全可以分辨的。

对于量子力学来说，相同粒子与不同粒子却有根本的差异。相同的粒子是完全不可分辨的，两个相同粒子对换并不增加

微观状态数，所以在导出表达式时自然包含有 $\frac{1}{N!}$ 因子，根本不出现在佯谬问题。而吉布斯在当时的力学基础上，不能正确反映相同粒子与不同粒子为何有这样的差异。他不能理解为什么相同粒子是不可分辨的。为了解决这一矛盾，他也不得不在表达式中硬性加进了 $\frac{1}{N!}$ 因子，引入他无法理解的 $\frac{1}{N!}$ 因子来凑出合理的结果。

由此可见，二十世纪由量子力学为基础建立的统计力学，确比十九世纪由经典力学为基础建立的统计力学为正确。

现在我们来计算几种简单原子分子的内部自由度的配分系数 $q(T)$ ，进而计算它们的热力学函数。试看以下两种气体：

(i) 单原子分子气体。

设这种气体有内部动能，但无相互作用。如氦、氖等惰性气体。

令 ω_0 为原子基态简并度， ω_i 为第 i 激发态的简并度， u_i 为原子第 i 激发态的激发能。见图 5.4 所示。因此，

$$q = \sum_{i=0}^{\infty} \omega_i e^{-\frac{u_i}{kT}} = \omega_0 + \omega_1 e^{-\frac{u_1}{kT}} + \omega_2 e^{-\frac{u_2}{kT}} + \dots + \omega_n e^{-\frac{u_n}{kT}} \quad (5.37)$$

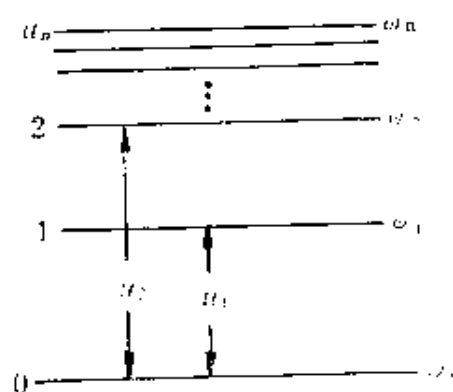


图 5.4

对于普通原子 $u_1 \sim$ 电子伏量级, 而 $1\text{eV} \sim 10^4 \text{K}$,

故
$$e^{-\frac{u_1}{kT}} \ll 1. \quad (5.38)$$

这样似乎可以略去第一项以后各项, 实际上这种想法并不正确. 如果取

$$q \doteq \omega_0, \quad (5.39)$$

则条件 $e^{-\frac{u_1}{kT}} \ll 1$ 是(5.39)式的必要条件, 但并不是充分条件. 由于随着原子的激发态的增加, 其简并度越来越大. 当激发能接近电离能 u_I 时, 其简并度 $\omega \rightarrow \infty$, 而 $e^{-\frac{u_n}{kT}} > e^{-\frac{u_I}{kT}}$ 是有限的. 显然

$$q = \sum \omega_i e^{-\frac{u_i}{kT}} \rightarrow \infty.$$

因此, 第一项以后的各项是不容被忽略的, 这正是在星际空间所有原子都是电离的原因所在. 所以要使(5.39)式成立, 除了 $e^{-\frac{u_1}{kT}} \ll 1$ 外, 还应满足

$$\sum_{i=1}^{\infty} \omega_i e^{-\frac{u_i}{kT}} \ll 1. \quad (5.40)$$

如以类氢原子为例,

$$E_n = -\frac{R}{n^2}. \quad (5.41)$$

其中 n 为主量子数, R 是里德伯常数. 第 n 阶与 1 阶之间的能量差为

$$u_n = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right). \quad (5.42)$$

其简并度

$$\omega_n = 2n^2. \quad (5.43)$$

如果只保存第一项, 就要有

$$2 \sum_z^{n_0} n^2 e^{-\frac{R}{kT} + \frac{R}{h^2 kT}} \ll 1, \quad (5.44)$$

即
$$n_0^2 e^{-\frac{u_i}{kT}} \ll 1. \quad (5.45)$$

n_0 的边界条件取决于原子间的距离 d , 即原子的最大间距不能超过 d , 通常采用

$$n_0^2 r_B \sim d = \rho^{-1/3}. \quad (5.46)$$

r_B 是氢原子玻尔半径。虽然间距超过 r_B 就要考虑原子间的相互作用, 但是实际上是存在大轨道电子的, 实验表明即使包括进许多原子在内, 以上公式仍可应用。这可看做电子在一种介质中运行, 只不过引起介质折射系数的改变而已。

于是, 我们得到这样的结论, 在平衡状态下要使原子游离, 可以通过以下途径:

(1) 提高温度, 增加玻尔兹曼因子。

(2) 降低压力, 增大熵因子。

(ii) 双原子分子气体。

如 H_2, HCl 双原子分子。它们的内部自由度除了单原子分子的电子态激发外, 还有转动和振动自由度的激发。其内能可以写成

$$u \cong u_{\text{电}} + u_{\text{转}} + u_{\text{振}}. \quad (5.47)$$

实际上(5.47)式中的三种自由度是有相互联系的。如转动能大就会影响振动频率, 它们之间并不呈现线性关系。不过在较低温下, (5.47)式还是一个很好的近似。故内部配分函数可写成

$$\begin{aligned} q = \sum_{\substack{\text{全部内部} \\ \text{自由度}}} e^{-\frac{u}{kT}} &= \sum_{\text{全部电子态}} e^{-\frac{u_{\text{电}}}{kT}} \sum_{\text{全部转动态}} e^{-\frac{u_{\text{转}}}{kT}} \times \\ &\times \sum_{\text{全部振动态}} e^{-\frac{u_{\text{振}}}{kT}} = q_{\text{电}} q_{\text{转}} q_{\text{振}}. \end{aligned} \quad (5.49)$$

如果密度不太低 (即不是星际空间的密度),

$$q_{\text{电}} = \sum e^{-\frac{u_{\text{电}}}{kT}} \cong \omega_0. \quad (5.50)$$

在正常室温下, (5.50)式是满足的. 另由量子力学, 我们知道

$$u_{\text{转}} = \frac{j(j+1)}{2I} \hbar^2. \quad (5.51)$$

其中 I 是转动惯量, $j=0, 1, 2, \dots$ 是角动量量子数.

$$u_{\text{振}} = n\hbar\omega \quad (n=0, 1, 2, \dots). \quad (5.52)$$

因此

$$q = \omega_0 q_{\text{转}} q_{\text{振}}, \quad (5.53)$$

$$q_{\text{振}} = \sum e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}. \quad (5.54)$$

在这里我们可以对转动能与振动能进行估算. 如果能量用绝对温度表示, 可有以下表:

表 5.1

分子	转动 $\frac{\hbar^2}{2Ik}$ (K)	振动 $\frac{\hbar\omega}{k}$ (K)
H ₂	84.97	5958
HCl	14.95	4131

由此可见, 转动激发能比振动激发能低得多. 对于氢原子, 电子基态能 $\sim \frac{\hbar^2}{2m_e r^2}$ (约10电子伏), 而转动能 $\sim \frac{\hbar^2}{2m_H r^2}$. 由于氢原子比电子重 2000 倍, 故转动能相应于电子激发能的 10^{-3} , 恰与以上数量级符合.

对于振动能的情况考虑比较复杂. 因为振动影响电子的轨道, 就会带来 $\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}$ 的变化. 详细地计算发现振动能比电子激发

能为低。

以下，再分别对两种分子进行计算。

(a) AA 型分子。

如果分子是由相同原子组成的，像 H_2 , O_2 和 N_2 等。

氢的势能可以写成由以下三部分组成：

$$\text{势能} = V_{pp} + V_{ee} + V_{ep}. \quad (5.55)$$

其中 V_{pp} 表示质子和质子的相互作用， V_{ee} 表示电子和电子的相互作用， V_{ep} 表示电子和质子的相互作用。粗略地估计可以看出要使分子稳定，必然要有引力来起主要作用，而(5.55)式中前两项是斥力部分，故起束缚分子的主要作用应是 V_{ep} 。

电子的自旋为 $1/2$ ，故电子组成的总自旋可能是

$$\begin{aligned} s_{ee} &= 1, & \text{状态表示为 } \uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow; \\ s_{ee} &= 0, & \text{状态为 } \uparrow\downarrow. \end{aligned}$$

要使分子稳定，电子必然居两质子之间的几率要大，其轨道波函数就是对称的。因电子是费米子，要求总波函数是反对称的，故自旋波函数一定要是反对称的，即简并态为 $\omega=1$ 的态能量最低。详细的计算是由海特勒-伦敦给出的，结果是一致的。

现在再来考虑原子核自旋对能量的影响。已知质子的自旋是 $1/2$ ，所以如果核的总自旋 s_N 取零，表示两质子自旋反平行，称为仲氢(para-H)。质子是费米子，故总波函数应是反对称的。如总自旋是反对称的，轨道角动量必须取偶数，即轨道量子数应取

$$j = 0, 2, 4, \dots$$

如果核总自旋 s_N 是 1，表示两质子的自旋是平行的，称此为正氢(ortho-H)，总波函数也是反对称的。但如总自旋是对称的，则轨道部分一定要取反对称的波函数，即取奇数量子数，

$$j = 1, 3, 5, \dots$$

于是转动的配分函数可写为

$$q_{\text{转}} = \begin{cases} \sum_{j=\text{偶数}} (2j+1)e^{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2IkT}} & (\text{纯仲氢 } s_N=0), \\ 3 \sum_{j=\text{奇数}} (2j+1)e^{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2IkT}} & (\text{纯正氢 } s_N=1), \\ \sum_{j=\text{偶数}} (2j+1)e^{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2IkT}} + \\ + 3 \sum_{j=\text{奇数}} (2j+1)e^{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2IkT}} & (\text{仲正氢统计混合气}). \end{cases} \quad (5.56)$$

对 $s_N=0$ 的波函数取

$$\psi_{j,s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)Y_{jm}(\theta, \varphi),$$

j 取偶数, m 取 $-j, \dots, +j$, 共 $2j+1$ 个状态; $Y_{jm}(\theta, \varphi)$ 是球谐函数.

对 $s_N=\hbar$ 的波函数取

$$\psi_{j,s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{matrix} (\uparrow\uparrow) \\ (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ (\downarrow\downarrow) \end{matrix} \left\{ Y_{jm}(\theta, \varphi), \right.$$

j 取奇数, m 取 $-j, \dots, +j$, 共 $2j+1$ 个状态.

当温度很低时, 则不论纯仲、正氢或混合气都要逐项(按(5.

56) 式) 相加, 而 $e^{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2IkT}}$ 收敛得很快. 但当高温时,

$$\frac{\hbar^2}{2IkT} \ll 1.$$

让

$$x \equiv \frac{j(j+1)\hbar^2}{2IkT},$$

代入(5.56)式, 并考虑到 $(2j+1)dj = d[j(j+1)]$, 则

$$\sum_{j=\text{偶}} (2j+1)e^{-x} = \sum_{j=\text{偶}} (2j+1)e^{-x} \frac{\Delta j}{2}.$$

由于 Δj 是逐项取值, 故上式又可化为

$$\frac{1}{2} \int (2j+1) e^{-x} dj = \frac{IkT}{h^2}. \quad (5.57)$$

同理

$$\sum_{j=\text{奇}} (2j+1) e^{-x} \rightarrow \frac{IkT}{h^2}.$$

用统计混合氢气求得转动配分函数为

$$(q_{\text{转}})_{\text{H}} = (q_{\text{转}})_{\text{H}} + 3(q_{\text{转}})_{\text{正}} = \frac{4IkT}{h^2}. \quad (5.58)$$

因此, 对于 AA 型分子, 如核自旋为 s_A , 可写出普遍公式如下:

$$q_{\text{转}} = (2s_A + 1)^2 \frac{IkT}{h^2}. \quad (5.59)$$

(b) AB 型分子.

如果 A, B 分子不同, 即不受全同粒子的限制, 如 HCl , 或 CO 分子. 设它们的核自旋分别是 s_A 和 s_B , 则 AB 型分子的转动配分函数应是

$$(q_{\text{转}})_{AB} = (2s_A + 1)(2s_B + 1) \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{j(j+1)h^2}{2IkT}}. \quad (5.60)$$

当高温时,

$$(q_{\text{转}})_{AB} = (2s_A + 1)(2s_B + 1) \frac{2IkT}{h^2}. \quad (5.61)$$

AA 核较 AB 核其 $q_{\text{转}}$ 减半, 可做以下解释:

假定 AA 核是费米子, 故应服从费米统计, 波函数应为反对称的, 因此, 如果核自旋为对称的, 则轨道部分就应取 $j = \text{奇数}$. 如果核自旋是反对称的, 则轨道部分就应取 $j = \text{偶数}$.

反之, 如果 AA 核是玻色子, 就应服从玻色统计, 自旋为对称的, 轨道部分应取 $j = \text{偶数}$. 自旋为反对称的, 轨道部分 $j = \text{奇数}$.

因此, 不论费米子或玻色子, 对 AA 型分子来说, 其 $q_{\text{转}}$ 永

远是 $(q_{\text{转}})_{AB}$ 之半。

当高温时，不论 AA 型分子或 AB 型分子，其平均内能都为

$$\langle u_{\text{转}} \rangle = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln q_{\text{转}} = NkT. \quad (5.62)$$

这和分子运动论所得转动动能结果一致。按能量均分律知每一自由度为 $\frac{kT}{2}$ ，如今为两个自由度，显然应为 kT 。

§6 非理想气体

实际气体总是有相互作用的，显然用理想气体的方法来处理实际气体是不够的，尽管有时这种理想气体处理方法对某种实际气体还是相当精确的。本节将对高温条件下，对实际气体采用维里展开的办法进行计算。用到以上经典统计的基本公式有：

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}, \quad (6.1)$$

$$\mathcal{Q} = \sum_0^{\infty} \frac{y^N}{N!} Q_N(N). \quad (6.2)$$

而
$$Q_N(N) = \int e^{-\frac{U_N}{kT}} \prod_1^N d^3r_i, \quad (6.3)$$

$$\rho = \frac{\partial}{\partial \ln y} \left(-\frac{p}{kT} \right), \quad (6.4)$$

$$y = \frac{q}{\lambda^3} e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad (6.5)$$

其中
$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} \hbar. \quad (6.6)$$

$$\text{令 } U_N = \sum_{N \geq i \geq j \geq 1} u_{ij},$$

其中, $u_{ij}=u(r_{ij})$ 表示粒子对的势能.

粒子间的势能 u_{ij} 仅是 r_{ij} 的函数, 唯一的要求是势能衰减得比 $\frac{1}{r^3}$ 快. 在这里我们不去讨论万有引力 $\sim \frac{1}{r}$ 形式. 尽管库仑作

用也是 $\frac{1}{r}$ 形式, 不过它由于电荷正负所产生效应相互抵消, 因此

表现出总的效果在原子、分子间是呈 $\frac{1}{r^6}$ 形式衰减的关系.

从(6.1)式可看出, 压强是体积的函数. 我们希望将体积趋向无穷大, 让压强变成仅是密度和温度的函数

$$p=p(\rho, T).$$

现在我们来研究位形积分的因子 $e^{-\frac{u_{ij}}{kT}}$. 显然, 当 $r \rightarrow \infty$, $e^{-\frac{u_{ij}}{kT}}$ 很快趋近于1.

定义

$$f_{ij} \equiv e^{-\frac{u_{ij}}{kT}} - 1 = f(r_{ij}). \quad (6.7)$$

当 $r_{ij} \rightarrow \infty$, $u_{ij} \rightarrow 0$,

所以 $f_{ij} = e^{-\frac{u_{ij}}{kT}} - 1 \rightarrow 0$.

为简便计将符号简化:

$$\prod_{(i,j)} \equiv \prod_{N \gg i \gg j \gg 1}.$$

将 $e^{-\frac{U}{kT}} = e^{-\sum \frac{u_{ij}}{kT}}$ 写成 $(1+f_{ij})$ 连乘的形式:

$$e^{-\frac{U}{kT}} = \prod_{(i,j)} e^{-\frac{u_{ij}}{kT}} = \prod (1+f_{ij})$$

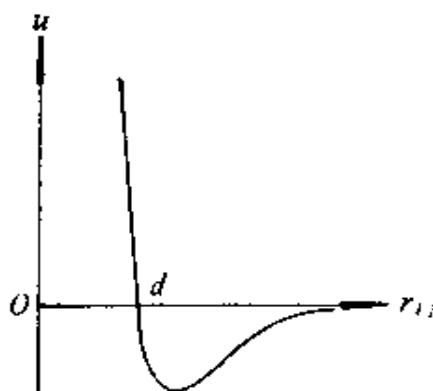


图 6.1

$$= 1 + \sum f_{ij} + \sum_{(i,j) \neq (i',j')} f_{i'j'} f_{ij} + \dots, \quad (6.8)$$

其中 $(i, j) \neq (i', j')$ 指 $i \neq i'$, 或/和 $j \neq j'$.

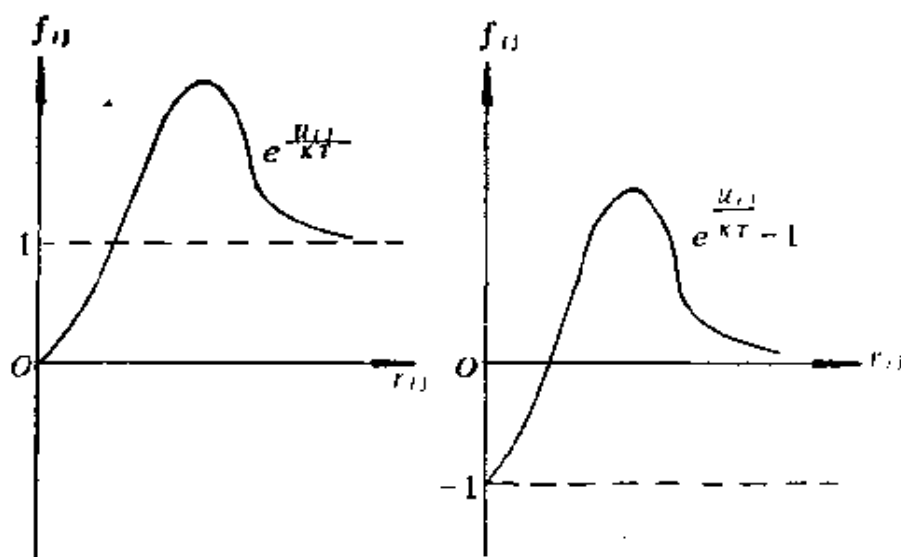


图 6.2

对于以上的展开项, 采用图形表示是方便的. 现用圆内的数字表示某粒子, 于是不同的粒子就由不同的标号圆来表示, 圆之间联一直线者表示 f_{ij} 因子, 无直线相联的, 因子就是 1. 所以只要有若干直线就对应 有若干 f_{ij} 因子之积.

举例: 如两粒子的系统, 可以表示为

$$e^{-\frac{U_2}{kT}} = 1 + f_{12}.$$

如三个粒子系统, 可表示为

$$e^{-\frac{U_3}{kT}} = (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23})$$

$$\begin{aligned}
&= 1 + (f_{12} + f_{13} + f_{23}) + \\
&\quad \begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ | \\ \textcircled{3} \end{array} \quad \begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\ | \\ \textcircled{3} \end{array} \quad \begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ | \quad | \\ \textcircled{3} \end{array} \quad \begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ | \quad | \\ \textcircled{3} \end{array} \\
&+ (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23}) + f_{12}f_{13}f_{23}, \\
&\quad \begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\ | \\ \textcircled{3} \end{array} \quad \begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\ | \quad | \\ \textcircled{3} \end{array} \quad \begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ | \quad | \\ \textcircled{3} \end{array} \quad \begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\ | \quad | \\ \textcircled{3} \end{array}
\end{aligned}$$

定义 图：有 N 个点，每点用不同数字 $i=1,2,\dots,N$ 标记，每两点间有一线或无线相联，就构成一个 N 点的图。

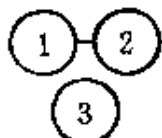
定义 集团：集团是一图，图中任意两点都由直线直接或间接相联。

显然，集团是一图，但图并不一定是集团。

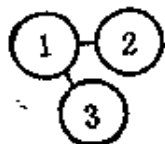
用以下三粒子为例，说明图与集团间的差异，即 $N=3$ 。



因子积为 1，是图，不是集团。



因子积为 f_{12} ，是图，不是集团。



因子积为 $f_{12}f_{13}$ ，是图，也是集团。

定义

$$b_l = \frac{1}{V l!} \int \prod_{i=1}^l d^3 r_i \sum_{\text{所有 } l \text{ 点的集团}} \left(\prod f_{ij} \right). \quad (6.9)$$

$$b_1 \equiv 1, \quad (6.10)$$

$$b_2 = \frac{1}{V 2!} \int f_{12} d^3 r_1 d^3 r_2, \quad (6.11)$$

$$b_3 = \frac{1}{V 3!} \int [f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{23}f_{13}] \times$$

$$\times d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3, \quad (6.12)$$

$$b_l = b_l(V, T).$$

当 $V \rightarrow \infty$ 时,

$$\lim_{V \rightarrow \infty} b_l(\infty, T) \text{ 存在.}$$

定理

$$\left(\frac{p}{kT} \right)_V = \sum_{l=1}^{\infty} b_l(V, T) y^l, \quad (6.13)$$

$$\rho = \sum_{l=1}^{\infty} b_l(V, T) l y^l. \quad (6.14)$$

这是梅耶第一定理.

证明: 已知

$$\mathcal{Q} = \sum \frac{1}{N!} y^N Q_N(N).$$

(1) 将 N 个不同数字的点, 分成 n_l 个群. 每群具有 l 个点, 有多少种分法呢?

显然, 这和以前求状态数的办法相似, N 个点任意排列法共有 $N!$ 种, 每群中的点交换并不增加分法, 而两个以上相同的群彼此交换, 也不改变分法. 因此从 $N!$ 种除去这两种分法就是我们所求的. 即

$$\frac{N!}{\prod_l (l!)^{n_l} n_l!} \quad (6.15)$$

(2) 固定一种分法, 每一 l 点的群都对应于 l 点的集团, 则因子积 $\prod_{(i, l)} f_{il}$ 给出 $e^{-\frac{U_a}{kT}} = \prod_{(i, l)} (1 + f_{il})$ 中的一项.

(3) 分法固定后, 因每个 l 点的群, 都对应不同 l 点的集团 (因此也是不同点的图), 将这些不同集团的图因子积加起来再积分即得

$$\prod_l (b_l \cdot V \cdot l!)^{n_l}. \quad (6.16)$$

因此, 对不同对的分法就是(6.15)乘(6.16)式, 为

$$\frac{N!}{\prod_i (l_i)^{n_i} n_i!} \prod_i (b_i V l_i)^{n_i} = N! \prod_i \frac{1}{n_i!} (b_i V)^{n_i}. \quad (6.17)$$

(4) 显然, 将不同的分布 $\{n_i\}$ 相加, 即得到

$$Q_V(N) = \sum_{\{n_i\}} N! \prod_i \frac{1}{n_i!} (b_i V)^{n_i}. \quad (6.18)$$

而 $N = \sum_i n_i l_i$, n_i 是受到这个约束的.

但是巨配分函数中 N 是趋向无穷多的, 这样就解除了 n_i 的约束.

$$\mathcal{Q} = \sum \frac{y^N}{N!} Q_V(N) = \sum_{\{n_i\}} \prod_i \frac{y^{n_i l_i}}{n_i!} (b_i V)^{n_i}. \quad (6.19)$$

在此 n_i 可以独立地取 $0, 1, 2, \dots$,

n_i 既可独立地变化, 故求和号与连乘号可对调,

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} &= \prod_{i=0}^{\infty} \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{1}{n_i!} (b_i V y^{l_i})^{n_i} = \prod_{i=0}^{\infty} e^{-b_i V y^{l_i}} \\ &= e^{-\sum_{i=0}^{\infty} b_i V y^{l_i}}. \end{aligned} \quad (6.20)$$

所以

$$\frac{p}{kT} = \sum b_i y^{l_i}. \quad (6.21)$$

而

$$\rho = \frac{\partial}{\partial \ln y} \left(\frac{p}{kT} \right).$$

即

$$\rho = \sum l_i b_i y^{l_i}. \quad (6.22)$$

故梅耶第一定理得证。

以上是二体相互作用势 $u_{ij}(r_{ij})$ 的情形，如果是多于二体作用势也可如法炮制。利用集团积分的办法求解，只要有限体的相互作用，原则上都是可处理的。

例 1 设对自由粒子情形，即 $u_{ij}=0$ ，故 $f_{ij}=0$ 。由定义，
 $b_1 \equiv 1$ ， $b_2=b_3=\dots=0$ ， $l>1$ 的均为零，

故有
$$\frac{p}{kT} = y = \rho.$$

这就是熟知的理想气体状态方程。

例 2 如果粒子间有相互作用， $u_{ij} \neq 0$ 。

将(6.21)式展开得

$$\frac{p}{kT} = y + b_2 y^2 + \dots \quad (6.23)$$

为了求得压力与密度、温度的关系 $p = p(\rho, T)$ ，只需将(6.21)和(6.22)式中的 y 消去即可。

由(6.22)式可知

$$\rho = y + 2b_2 y^2 + \dots, \quad (6.24)$$

所以
$$y = \rho - 2b_2 \rho^2 + \dots \quad (6.25)$$

将(6.25)代入(6.23)式得

$$\frac{p}{kT} = \rho - b_2 \rho^2 + O(\rho^3). \quad (6.26)$$

这就是压力按 ρ 级数的展开式，又称维里展开。对二级维里展开的情形，

$$b_2(V) = \frac{1}{2!V} \int f_{12} d^3 r_1 d^3 r_2.$$

令 $u_{12} = u(r_{12})$,

所以
$$f_{12} = f(r_{12}) = e^{-\frac{u(r_{12})}{kT}} - 1. \quad (6.27)$$

当 r 很小时, 原子表现有相斥作用, r 大时表现相吸作用, 为便于讨论, 取硬球势为

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < d, \\ \text{有限} & r > d \end{cases} \quad (d \text{ 为硬球直径}). \quad (6.28)$$

高温时, $r > d$, 有

$$\left| \frac{u(r)}{kT} \right| \ll 1, \quad (6.29)$$

所以

$$f(r) = \begin{cases} -1 & r < d, \\ -\frac{u(r)}{kT} & r > d. \end{cases} \quad (6.30)$$

因为 $u(r)$ 在 r 很小时为 ∞ , 所以不对 $u(r)$ 展开, 而 $f(r)$ 在 r 很小时为 -1 , 所以对 $f(r)$ 展开是合理的. 对 $r > d, b_2$ 的积分形式成为

$$b_2(\infty) = -\frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} d^3 - \frac{1}{2kT} \int_{r>d} u(r) d^3 r. \quad (6.31)$$

在这里我们用二级维里展开式和范德瓦尔斯方程进行比较, 并讨论其中的参数的物理意义.

已知范德瓦尔斯方程为

$$\left(p + \frac{N^2}{V^2} a \right) (V - Nb) = NkT. \quad (6.32)$$

(6.32) 方程是从实验总结出来的半经验公式. 实际气体分子是有一定大小的, 它们之间存在着吸力, 故对非理想气体的状态方程, 应做以下修正:

$$p^* V^* = NkT. \quad (6.33)$$

在这里 p^* 和 V^* 分别代表有效压力和体积. 如果将范德瓦尔斯方程写成 $\frac{p}{kT}$ 是密度 ρ 的函数, 则有

$$(p + \rho^2 a)(1 - \rho b) = \rho kT, \quad (6.34)$$

$$\begin{aligned}\text{所以} \quad \frac{p}{kT} &= \frac{\rho}{1-\rho b} - \rho a^2 \frac{1}{kT} \\ &= \rho + \rho^2 \left(b - \frac{a}{kT} \right) + O(\rho^3).\end{aligned}\quad (6.35)$$

将(6.26)式与(6.35)式比较得

$$-b_2 = b - \frac{a}{kT}. \quad (6.36)$$

再由(6.31)式与(6.36)式进行比较, 立即得

$$b = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} d^3, \quad (6.37)$$

$$a = -\frac{1}{2} \int_{r>d} u d^3r.$$

显然, 如 $a=0, b=0$, 就还原到理想气体情形.

a, b 的物理意义不难看出. 如果不考虑分子间的吸力, 分子视为硬球, 那么这些分子硬球不能占据任何其他硬球所占的空间. 如以球心为圆心以硬球直径为半径做成的球体, 是邻近球体中心所不能进入的范围. 这就给(6.37)式的 b 带来了 $1/2$ 的因子. 另外, 由于分子间的吸力存在, 使实际的压强比理想气体的压强为大.

应该指出的是, 在这里我们将压强仅对密度做二次维里展开, 得到非理想气体的修正就优于范德瓦尔斯方程. 如果需要的话, 我们可以进行更高次的维里展开, 其结果将进一步改善. 但是范德瓦尔斯方程高于三级的展开将是完全错误的.

第三级维里展开:

为了写出压强和密度的函数关系, 把 y 消去即可. 由梅耶第一定理知

$$\rho = y + 2b_1 y^2 + 3b_2 y^3 + \dots, \quad (6.38)$$

而

$$\begin{aligned} y &= \rho - 2b_2(\rho - 2b_2\rho^2)^2 - 3b_3\rho^3 + O(\rho^4) \\ &= \rho - 2b_2\rho^2 + (8b_2^2 - 3b_3)\rho^3 + Q(\rho^4). \end{aligned} \quad (6.39)$$

将(6.39)代入(6.21)式得

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= y + b_2y^2 + b_3y^3 = \rho - b_2y^2 - 2b_3y^3 \\ &= \rho - b_2(\rho - 2b_2\rho^2)^2 - 2b_3\rho^3 \\ &= \rho - b_2\rho^2 + (4b_2^2 - 2b_3)\rho^3 + O(\rho^4). \end{aligned} \quad (6.40)$$

由 b_l 定义知

$$\begin{aligned} b_3 &= \frac{1}{V} \frac{1}{3!} \int [f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{23}f_{13} + f_{12}f_{23}f_{13}] d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \\ &= \frac{1}{V 3!} \left[3 \int f_{12}f_{13} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 + \int f_{12}f_{23}f_{13} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \right], \end{aligned} \quad (6.41)$$

将 $b_2(V)$ 的表示式代入上式, 当 $V \rightarrow \infty$ 时得到

$$b_3(\infty) = \frac{1}{2} (2b_2)^2 + \frac{1}{3!V} \int f_{12}f_{13}f_{23} \prod_{i=1}^3 d^3r_i, \quad (6.42)$$

移项, 当 $V \rightarrow \infty$ 时,

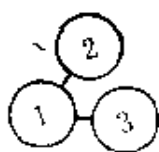
$$4b_2^2 - 2b_3 = -\frac{1}{3V} \int f_{12}f_{13}f_{23} \prod_{i=1}^3 d^3r_i. \quad (6.43)$$

(6.43)式的左端是压强展开式三级维里系数. 它恰好把其他各项都抵消, 剩下(6.43)式右端的集团积分. 这是维里展开所具有的特性.

为了简化集团积分 b_l 的计算, 下面我们再引进新的定义.

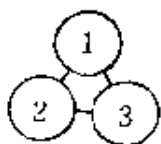
定义 可约化集团与不可约化集团.

如把一个集团去掉其中某一条联线, 可分成两个不相联的部分. 这样的集团称为“可约化集团”, 反之就称为“不可约化的集团”.



如左图所示:

上图为可约化集团. 去掉 1, 3 间的连线, 即把集团分成③与①—②两不联接部分.



下图为不可约化集团. 如去掉其中任一连线, 仍不能把集团分成两不联接部分.

定义

$$\beta_K \equiv \frac{1}{K!} \frac{1}{V} \int \sum_{\text{所有不可约化 } K+1 \text{ 点的集团 } i=1}^{K+1} \prod d^3 r_i \prod f_{ij}. \quad (6.44)$$

在这里可看到, 不可约化集团积分仅包括不可约的集团, 而前面所定义的 b_i 是包括了所有可约化与不可约化的集团.

二体不可约化集团积分为

$$\beta_1 = \frac{1}{V} \int f_{12} d^3 r_1 d^3 r_2. \quad (6.45)$$

三体不可约化集团积分为

$$\beta_2 = \frac{1}{2V} \int f_{12} f_{13} f_{23} \prod_{i=1}^3 d^3 r_i. \quad (6.46)$$

$$b_3 = \frac{1}{2} \beta_1^2 + \frac{1}{3} \beta_2. \quad (6.47)$$

定理 梅耶第二定理

$$\frac{p}{kT} = \rho \left[1 - \sum_{K=1}^{\infty} \frac{K}{K+1} \beta_K \rho^K \right]. \quad (6.48)$$

上式中, 可约化集团相消, 仅有与不同约化集团的关系.

证明这个定理是很复杂的, 这里采用了弗雷德伯格(R. Friedberg)所发展的方法证明, 列于附录中. 读者也可参阅 J. Math. phys., 16, 20 (1975).

第二章 趋向平衡的过程

力学系统如何由非平衡趋向平衡的问题是迄今尚未解决的问题。平衡态的统计力学，只用了一个基本假设就可以导出所有热力学函数。在平衡态附近，可以向平衡态作展开而得到结果，如果远离平衡态时，就会遇到严重的困难。在非平衡方面最早做过贡献的是刘维和彭加勒。现在就来讲一讲这些前人的工作。

§7 刘维(Liouville)定理和彭加勒(Poincaré)周期

考虑一个自由度为 N 的相当大的力学系统，其哈密顿量

$$H = H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N).$$

其中，广义坐标为 q_1, q_2, \dots, q_N ，广义动量为 p_1, p_2, \dots, p_N 。

这个宏观上的大系统，在任何时刻可以用 $2N$ 维相空间中一个点来表示。这一点代表某一时刻整个宏观系统的所有广义坐标和广义动量。它在相空间描绘一条轨迹，见图7.1所示。

现在让 M 个同类的系统组成一系综，它由 p, q 空间中 M 个点的点集来表示。 N 是确定的，相空间也就是确定的。若系统数 M 趋向无穷大，这些密集的点在相空间中的运动犹如流动的流体，可用流体力学来描述。

取相空间一体积元 $d\tau$ ，

$$d\tau = \prod_{a=1}^N dq_a dp_a. \quad (7.1)$$

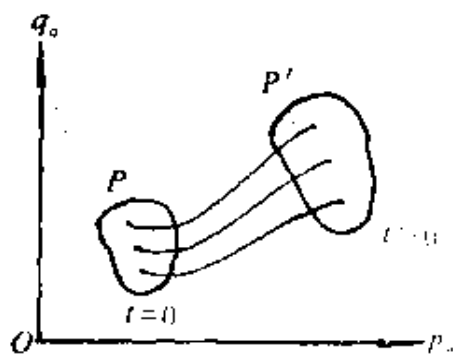


图 7.1

令 $\rho(q_a, p_a, t)d\tau$ 表示在 $d\tau$ 体积元内的点子数目, ρ 是小体积元的密度. 随着时间的推移这些点在相空间运动. 现在我们来考察密度 ρ 的变化. 为了简单起见, 用 $2N$ 个坐标.

$$\begin{aligned} \text{取} \quad & x_a = q_a, \quad x_{N+a} = p_a, \\ & a = 1, 2, \dots, N, \\ & i = 1, 2, \dots, N, N+1, \dots, 2N, \\ & \rho = \rho(x_i, t) \end{aligned}$$

在相空间速度为

$$v_a = \dot{q}_a, \quad v_{N+a} = \dot{p}_a.$$

相空间某点即表示系统在某时刻的状态, t 时刻, P 点运动到 P' 点. 研究此系统的变化, 即要考察系统的速度.

下面, 我们来研究系综的运动情形. 首先, 由于系统数是守恒的, 可证明有以下关系存在:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2N} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0. \quad (7.2)$$

若某时刻在相空间内固定一容积 ω , 则片刻后在容积 ω 内的系统数变化率是 ω 容积内系统的减少数

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\tau. \quad (7.3)$$

显然这些减少数是流出容积 ω 的数

$$\oint_S \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}, \quad (7.4)$$

其中 $d\mathbf{S}$ 面积元的方向是法线方向, 即有

$$\oint_S \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\tau. \quad (7.5)$$

按照高斯定理面积分又可改写成体积分:

$$\oint_S \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} = \sum_{i=1}^{2N} \int \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) d\tau. \quad (7.6)$$

所以

$$\int \frac{\partial}{\partial t} \rho d\tau + \sum_{i=1}^{2N} \int \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) d\tau = 0, \quad (7.7)$$

故

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2N} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0. \quad (7.8)$$

另外, 由哈密顿方程知

$$\dot{q}_a = \frac{\partial H}{\partial p_a}, \quad \dot{p}_a = -\frac{\partial H}{\partial q_a}. \quad (7.9)$$

对上两式分别对 q_a 和 p_a 进行微商, 有

$$\frac{\partial \dot{q}_a}{\partial q_a} + \frac{\partial \dot{p}_a}{\partial p_a} = 0, \quad (7.10)$$

即

$$\sum_{i=1}^{2N} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, 2N; a=1, 2, \dots, N). \quad (7.11)$$

由定义知有

$$\frac{D\rho}{Dt} \equiv \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{x_i} + \sum_{i=1}^{2N} v_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right)_i. \quad (7.12)$$

但由 (7.8) 知,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2N} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0,$$

即

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2N} v_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right)_i + \sum_{i=1}^{2N} \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0. \quad (7.13)$$

由 (7.11) 式关系立即可得下面定理:

定理

$$\frac{D\rho}{Dt} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{x_i} + \sum_{i=1}^{2N} v_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right)_t = 0. \quad (7.14)$$

这就是刘维定理，又称密度不变原理或流体不可压缩定理。它表示，如果跟随流体一道运动，发现流体密度是不变的，即液体是不可压缩的。

刘维定理对经典统计力学有两个作用：(1)刘维定理对等几率假设是个有力的支持。相空间中一个系统的不同微观状态相当于在相空间的相点。如果这些相点在某一时刻是均匀分布的，则任何时刻也是均匀的，既不会扩张，也不会缩小。这是相密度守恒的自然结果。相密度的物理意义是表示在某时刻在相等的体积内找到的几率量度。所以，密度不变即表示等几率假设是成立的。(2)刘维定理可以推论有彭加勒周期存在。

彭加勒定理 对一有限体积的宏观系统，假定其哈密顿量 $H(q_\alpha, p_\alpha)$ 有界，则它的广义坐标和广义动量均有限。这对一般的系统来说并不是苛刻的条件。那么，除了一个零测度 (zero measure) 点集以外，可证明有彭加勒周期存在。

在数学上的表述是：若 $t=0$ 时，系统从相空间一固定点 P 出发，则对空间中任意一小距离 ϵ (即在 $2N$ 维空间的一小距离)，该系统在一有限时间 $T(\epsilon)$ 内，必然经过相空间另一点 P' ，

而距离 $|PP'| < \epsilon$ 。

证明：

假设在不考虑零测度点集情形下，这一定理是错误的。即表示在 $t_0=0$ 时，在相空间中有一小容积 ω_0 ，如图 7.3 所示。取其中任意一点 P ，则在 t_0 以后它的轨迹永不再回到 ω_0 容积内。如能证明这一假设是错误的，也即反证彭加勒周期是存在的。

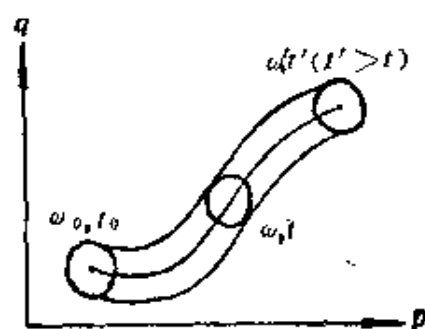


图 7.3

是存在的。

在 $t_0=0$ 时, 取一密集点占据相空间容积 ω_0 , $t>0$ 时, 这些点占据相空间新的容积 ω , 由假设知 ω_0 内所有点均流出, 使得 ω 与 ω_0 无共同点.

令 $\Omega_{t,t'}(\omega) \equiv$ 在时间 $t \rightarrow t'$ 间隔, ω 所占据的容积;

$\Omega_{0,t'}(\omega_0) \equiv$ 在时间 $t_0 \rightarrow t'$ 间隔, ω_0 所占据的容积.

显然 $\Omega_{t,t'}(\omega)$ 是 $\Omega_{0,t'}(\omega_0)$ 的一个子集合, 可写成

$$\Omega_{t,t'}(\omega) \subset \Omega_{0,t'}(\omega_0). \quad (7.15)$$

现将时间 $t_0 \rightarrow t_\infty$ 占据的容积 $\Omega_{0,\infty}(\omega_0)$ 等密度地充以点, 使造成一恒定密度的流体. $\Omega_{0,\infty}(\omega_0)$ 代表一群点从时间 $t_0=0$ 一直到无穷久所占据的所有相体积, 根据 p, q 是有界的, 故 $\Omega_{0,\infty}(\omega_0)$ 在 $2N$ 维相空间中, 也是有界的.

又有 $\Omega_{t,\infty}(\omega)$ 代表一群点从时间 t 一直到无穷久所占据的相体积. 由刘维定理知相空间密度相等, 故容积也必然相等, 即

$$\Omega_{0,\infty}(\omega_0) = \Omega_{t,\infty}(\omega). \quad (7.16)$$

但由假设有无穷久时间内系统不再回到 ω_0 中, 则必有

$$\Omega_{0,\infty}(\omega_0) - \Omega_{t,\infty}(\omega) \geq \omega_0. \quad (7.17)$$

(7.17) 是与 (7.16) 矛盾的. 即原假设是错误的, 所以彭加勒定理是正确的. 因为我们是用容积来计算的, 所以不能包括一集无测度的点.

从有限的系统的哈密顿量知, 如果时间反演 ($t \rightarrow -t$) 则哈密顿方程仍成立, 这表明是可逆的.

但由热力学知识, 我们知道由不平衡趋向平衡熵是增加的, 它是不可逆的过程. 这一问题当时玻尔兹曼是用系综平均方法解决的. 这可形象地解释如下:

北京目前是每天有一列火车往返于八达岭. 如果一人完全随机地乘火车, 那么他从八达岭上车, 一

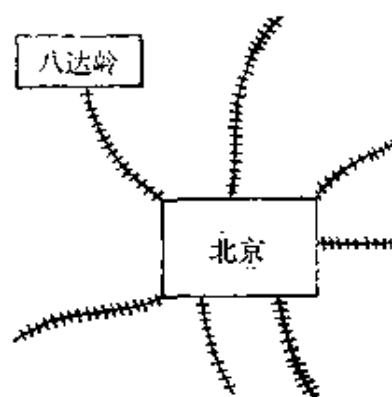


图 7.14

定是到了北京，但是他在北京上车，那极大的可能他回不到八达岭。或许要经过漫长的岁月，辗转全国各地后，再回到八达岭。由此可见，尽管八达岭与北京是通车的，即“微观”上是可逆的，但往返的几率却大不相同，前者的几率是100%，而后者几近乎零。

如今彭加勒定理是对某具体系统而言，即跟随系统运动，则熵不是永远增加的，只要时间足够长，系统总会恢复到原来系统的状态。不过对一般宏观系统，这时间是极其长的，比宇宙寿命还要大若干数量级，人类是根本不会遇到这种情况的。

§8 H定理

考虑一个系综是由 \mathcal{N} 个系统组成的，每个系统的哈密顿量都是相同的，记为 $H(i)$ ，其中 $i=1,2,\dots,\mathcal{N}$ 。系综的总哈密顿量是

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} H(i) + H_1,$$

其中 H_1 是系统之间的微扰。

设 $H(i)=H_0$ ，

$$H_0 \psi_n = E_n \psi_n. \quad (8.1)$$

并假设 H_1 满足以下两条件：

(i) 与 H_0 相比 H_1 是无穷小量。可以取 $(H_1)_{nn}=0$ ，因为它总可以吸收到 H_0 中去。但是

$$(H_1)_{nm} \neq 0, \quad (8.2)$$

它导致各态之间的跃迁。

(ii) H_1 使得各不同系统之间的状态的相位成为随机的。这是一个很苛刻的假设。在我们证明正则系综和巨正则系综的分布律时并没有用过它。

在这两个假设下，可以证明以下方程成立：

$$\frac{dN_n(t)}{dt} = \sum_{m \neq n} T_{mn}(N_m - N_n),$$

$$T_{mn} = T_{nm}.$$

T_{mn} 是由 H_1 微扰所引起的, 它表示单位时间内从第 m 个态跃迁到第 n 个态的几率.

现在我们来构筑一个函数 \mathcal{H} ,

$$\mathcal{H} \equiv \sum_n N_n \ln N_n, \quad (8.3)$$

其中, N_n 表示处在 ψ_n 态的系统数, 且

$$\sum_n N_n = \mathcal{N} \text{ (常数)}$$

为系综内系统总数.

对(8.3)式求时间微商得

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{H}}{dt} &= \sum_n \frac{dN_n}{dt} (\ln N_n + 1) = \sum_n \frac{dN_n}{dt} \ln N_n \\ &= \sum_n \sum_{m \neq n} T_{mn} (N_m - N_n) \ln N_n \\ &= \frac{1}{2} \sum_n \sum_m T_{mn} (N_m \ln N_n - N_n \ln N_n - N_m \ln N_m + N_n \ln N_m) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_n \sum_m T_{mn} (N_m - N_n) \ln \frac{N_m}{N_n} \leq 0. \end{aligned} \quad (8.4)$$

不等式(8.4)之所以成立是因为:

$$N_m > N_n \text{ 时 } \ln\left(\frac{N_m}{N_n}\right) \text{ 为正,}$$

$$N_m < N_n \text{ 时 } \ln\left(\frac{N_m}{N_n}\right) \text{ 为负,}$$

而 $N_m = N_n$ 时等号成立.

由(8.4)式可知 \mathcal{H} 是一个随时间递减的函数, 只有当 $N_m = N_n$ 时, $\frac{d\mathcal{H}}{dt}$ 才为零.

试考虑 \mathcal{H} 与熵的关系：对于固定 $\{N_m\}$ 的分布，在不固定系统处在那些态上时，系统的态数为

$$\Omega = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_m N_m!},$$

而

$$\mathcal{N} = \sum_m N_m, \quad (8.5)$$

所以

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_m N_m \ln N_m + \sum_m N_m \\ &= \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_m N_m \ln N_m. \end{aligned} \quad (8.6)$$

由系统熵公式有

$$\begin{aligned} S &= \frac{k}{\mathcal{N}} \ln \Omega = k \ln \mathcal{N} - \frac{k \sum_m N_m \ln N_m}{\mathcal{N}} \\ &= k \ln \mathcal{N} - \frac{k}{\mathcal{N}} \mathcal{H}, \end{aligned} \quad (8.7)$$

所以

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k}{\mathcal{N}} \frac{d\mathcal{H}}{dt} \geq 0. \quad (8.8)$$

S 单调上升， \mathcal{H} 单调下降。这就是著名的 H 定理。它说明热力学熵增加的道理。

应注意的是 H 定理是在以下假设下成立的：(1) 一个大系统受到外来 H_i 随机的干扰，而 H_i 与系统能量相比是很微小的。(2) H_i 随机地使系统的相位无规化。

对于条件(1)，我们认为是合理的。尽管 H_i 在这里是外加给系统的，而不是系统本身的，但条件(2)却是非常苛刻，实际上是难以做到的。虽然看上去分子的碰撞是非常无规的，但是这种

无规不一定是相位无规。

五十年代费米等人用当时的计算机对这个问题进行了探讨。计算机演示表明，只要给定了相互作用 H_1 的形式，则不论 H_1 多么微弱，系统的相位就不再是随机无规的。因此 H 定理的基础还是有待进一步研究的。

§9 Ehrenfest 模型

彭加勒定理告诉我们，一有限系统，只要经过足够长的时间，定会重新回复到离原状态任意接近的状态。这可从哈密顿方程的时间反演不变直接推论得到。另由 H 定理知，一个不平衡系统它总是单调地趋向平衡，随着时间的推移， \mathcal{H} 越来越小，熵越来越增加。看上去这两者是互相矛盾的。在本节里，我们引用一个具体的数学模型计算彭加勒周期，结果表明彭加勒定理与 H 定理不相矛盾。

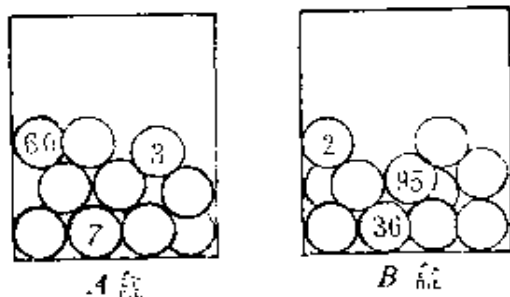


图 9.1

有两个盒子 A 与 B ，并且内含有编了 $2N$ 个号码的小球，如图 9.1 所示。

$t=0$ 时刻，将 n_0 个球置于 A 盒内， $2N-n_0$ 个球置于 B 盒内。然后在 $2N$ 个编码之中任取一号码（如可采用随机抽签的方法），再将盒内与此号码相同的球更换到另一盒。这一过程称为一步。今求重复 s 步后， A 盒中有 n 球的几率。

令 $\langle n | p(s) | n_0 \rangle$ 表示开始盒内有 n_0 个球， s 步后 A 盒中出现 n 个球的几率。显然

$$\sum_n \langle n | p(s) | n_0 \rangle = 1. \quad (9.1)$$

如 s 步后 A 盒有 n 个球，可能是在第 $s-1$ 步 A 盒有 $(n+1)$ 个球或 $(n-1)$ 个球。如是前者，那一定是从 A 盒取出一球置于 B 盒。

如是后者那一定是从 B 盒 $[2N - (n-1)]$ 球中取一球置于 A 盒。
于是可得一递推公式：

$$\begin{aligned} \langle n | p(s) | n_0 \rangle = & \langle n+1 | p(s-1) | n_0 \rangle \frac{n+1}{2N} + \\ & + \langle n-1 | p(s-1) | n_0 \rangle \frac{2N - (n-1)}{2N}. \quad (9.2) \end{aligned}$$

其中 $\frac{n+1}{2N}$ 表示从 A 盒中的 $n+1$ 球取走一球的几率, $\frac{2N - (n-1)}{2N}$ 是从 B 盒 $2N - (n-1)$ 球中取来一个球的几率。

定义 平均数

$$\langle n \rangle_s \equiv \sum n \langle n | p(s) | n_0 \rangle$$

表示 s 步后 A 盒中的平均球数。

$$\begin{aligned} \langle n \rangle_s = & \sum [(n+1) - 1] \frac{n+1}{2N} \langle n+1 | p(s-1) | n_0 \rangle + \\ & + \sum [(n-1) + 1] \frac{2N - (n-1)}{2N} \langle n-1 | p(s-1) | n_0 \rangle, \quad (9.3) \end{aligned}$$

n 是在 0 与 $2N$ 范围内变化。

如取 $n < 0$ 或 $n > 2N$, 则

$$\langle n | p(s) | n_0 \rangle = 0.$$

因此求和号可以扩大到 $\pm\infty$, 即

$$\sum_n = \sum_{-\infty}^{+\infty}.$$

所以

$$\langle n \rangle_s = \frac{1}{2N} [\langle n^2 \rangle_{s-1} - \langle n \rangle_{s-1}] + \langle n \rangle_{s-1} + 1 -$$

$$-\frac{1}{2N} [\langle n^2 \rangle_{s-1} + \langle n \rangle_{s-1}], \quad (9.4)$$

即

$$\langle n \rangle_s = \langle n \rangle_{s-1} \left(1 - \frac{1}{N}\right) + 1. \quad (9.5)$$

这是一差分方程，可用一试验解，

$$\langle n \rangle_s = a + b \left(1 - \frac{1}{N}\right)^s, \quad (9.6)$$

其中 a, b 系数是常数，代入 (9.5) 式得

$$\langle n \rangle_s = \left[a + b \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{s-1} \right] \left(1 - \frac{1}{N}\right) + 1. \quad (9.7)$$

令 (9.6) 等于 (9.7) 式得

$$a + b \left(1 - \frac{1}{N}\right)^s = a \left(1 - \frac{1}{N}\right) + b \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{s-1} \left(1 - \frac{1}{N}\right) + 1, \quad (9.8)$$

比较系数得

$$a = a \left(1 - \frac{1}{N}\right) + 1, \quad (9.9)$$

给出

$$a = N. \quad (9.10)$$

当 $s=0$, $\langle n \rangle_{s=0} = n_0$,

$$a + b = n_0. \quad (9.11)$$

所以

$$\langle n \rangle_s = a + b \left(1 - \frac{1}{N}\right)^s = N + (n_0 - N) \left(1 - \frac{1}{N}\right)^s.$$

当 $s \rightarrow \infty$, 则 $\left(1 - \frac{1}{N}\right)^s \rightarrow 0$.

所以

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \langle n \rangle_s = N.$$

这表明不论开始时球数为若干, 经过足够多的步数后, 总可以达到整体球数之半, 与 n_0 无关, 因此是趋向平衡的.

现问, 要多久可趋向平衡呢?

令 $s \equiv N\tau$, $N \gg 1$, τ 是固定的数值. 即 s 步数与 N 是同量级的.

$$\langle n \rangle_s \cong N + (n_0 - N)e^{-\tau}.$$

令 $\tau = 5, 6$ 或 7 , 代入得到

$$\langle n \rangle_s \cong N + (n_0 - N)e^{-6}.$$

显然第二项是个很小的数值. 故结论是: 趋向平衡的快慢程度是与 N 同量级的. 即趋向平衡的时间基本上与系统的大小成正比, $s \sim O(N)$.

现在再来证明存在一有限彭加勒周期. 如果球是在有限位置变动, 是不难想像这些球总会重新回复到原来的位置. 设有 n_0 个球开始在 A 盒中, 剩下 $2N - n_0$ 个球在 B 盒中. 定义这种状态为“0”态.

让 $p \equiv$ 走 s 步后又回复到 0 态时的几率, 即 A 盒又有 n_0 个球, B 盒又有 $2N - n_0$ 个球的几率. 显然 $p > 0$.

让 $s = 2NM$ 步后, 不回复到“0”态的几率为 q , 则

$$q \geq (1-p)^M.$$

当 $M \rightarrow \infty$ 时, $(1-p)^M \rightarrow 0$. (9.12)

这就表示重复 $2NM$ 步后, 不再恢复到“0”态的几率为零, 即一定要回复到“0”态的.

有了这一理论, 给考古学者增强了信念. 譬如识别甲骨文, 只要有足够多块甲骨文样品, 就一定会辨认出来的. 因为人类的文字是有限的.

我们知道第 s 步出现的状态往往与它的过去有关, 可以写出递推关系. 凡是线性递推关系都可写成矩阵的形式. 有了矩阵的形式, 可按一定的办法把矩阵对角化, 求出全部的本征值和本征

矢量。然后再利用母函数（又称产生函数）的方法求出解。

如求 s 步后 A 盒出现 n 个球的几率是 $\langle n | p(s) | n_0 \rangle$ ，它与以前的 $s-1$ 步， $s-2$ 步…有关，因此，可以写成矩阵的形式：

$$\langle n | p(s) | n_0 \rangle = \sum_{n'=0}^{2N} M_{nn'} \langle n' | p(s-1) | n_0 \rangle = (M^s)_{n,n_0}. \quad (9.13)$$

其中 M 是一个 $(2N+1) \times (2N+1)$ 矩阵，

$$M = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2N} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \frac{2}{2N} & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{1}{2N} & 0 & \frac{3}{2N} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \frac{1}{2N} & 0 \end{pmatrix} \quad (9.14)$$

处理这个矩阵的标准方法是找本征态和本征值，

$$M\phi = \lambda\phi, \quad \phi = \begin{pmatrix} \phi_0 \\ \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_{2N} \end{pmatrix}.$$

M 这个矩阵很复杂。让我们取一变换，把它对角化：

$$A^{-1}MA = \begin{pmatrix} \lambda_0 & & & & \\ & \lambda_1 & & & \\ & & \lambda_2 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \lambda_{2N} \end{pmatrix} = A, \quad (9.15)$$

$$M^s = \underbrace{(AAA^{-1})(AAA^{-1})\cdots}_{\text{乘 } s \text{ 次.}}$$

$$=AA^*A^{-1},$$

$$A^{-1}M^*A=\begin{pmatrix} \lambda_1^* & & & \\ & \lambda_2^* & & \\ & & \lambda_3^* & \\ & & & \ddots \\ & & & & \lambda_{2N}^* \end{pmatrix}=A^*. \quad (9.16)$$

矩阵 A 的每一列都是 M 矩阵的一个本征矢量的 $2N+1$ 个分量, 用 M 矩阵把它的各个分量都写出来就有:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2N}\phi_1 &= \lambda\phi_0, \\ \phi_0 + \frac{2}{2N}\phi_2 &= \lambda\phi_1, \\ &\dots \\ \frac{1}{2N}\phi_{2N-1} &= \lambda\phi_{2N}, \end{aligned} \quad \phi = \begin{pmatrix} \phi_0 \\ \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_{2N} \end{pmatrix}. \quad (9.17)$$

在考虑边界时, 只要规定

$$\phi_{-1} \equiv 0, \quad \phi_{2N+1} \equiv 0, \quad (9.18)$$

就可用以下统一形式描述以上的方程组:

$$\left(1 - \frac{n-1}{2N}\right)\phi_{n-1} + \frac{n+1}{2N}\phi_{n+1} = \lambda\phi_n. \quad (9.19)$$

(9.19) 式可自动地得出

$$\phi_{-2} = \phi_{-3} = \dots = 0, \text{ 只要令 } n = -1;$$

$$\phi_{2N+2} = \phi_{2N+3} = \dots = 0, \text{ 只要令 } n = 2N+1.$$

所以只要引入边界条件 $\phi_{-1} = 0$, $\phi_{2N+1} = 0$, n 即可取消限制, 从 $-\infty \rightarrow +\infty$, 因为这一方程自动地保证了边界以外均为零.

定义

$$f(z) \equiv \sum_{n=0}^{2N} \phi_n z^n = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \phi_n z^n \quad (9.20)$$

为产生函数.

对此函数进行适当的微分可将统一形式的方程写成微分方程

$$zf = \sum_n \phi_{n-1} z^n, \quad (9.21)$$

$$\frac{df}{dz} = \sum_n (n+1) \phi_{n+1} z^n, \quad (9.22)$$

$$z^2 \frac{df}{dz} = \sum_n (n-1) \phi_{n-1} z^n. \quad (9.23)$$

将 (9.19) 式两边乘以 z^n 并对 n 求和, 再利用以上关系得

$$zf - \frac{1}{2N} z^2 \frac{df}{dz} + \frac{1}{2N} \frac{df}{dz} = \lambda f, \quad (9.24)$$

所以

$$\frac{df}{dz} \left[\frac{1}{2N} - \frac{z^2}{2N} \right] = f(\lambda - z),$$

即

$$\frac{df}{dz} = 2N \frac{\lambda - z}{1 - z^2} f. \quad (9.25)$$

这个简单的一次微分方程是完全可求解的.

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dz} = 2N \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda - 1}{1 - z} + \frac{\lambda + 1}{1 + z} \right],$$

所以

$$\ln f = N[(1 - \lambda) \ln(1 - z) + (1 + \lambda) \ln(1 + z)] + \text{常数},$$

$$f = \text{常数} (1 - z)^{N(1 - \lambda)} (1 + z)^{N(1 + \lambda)} = \sum_{n=0}^{2N} \phi_n z^n. \quad (9.26)$$

f 必须是 z^{2N} 的多项式, 因此指数必须为整数, 它规定了 λ 不可任意地变,

$$\lambda_0 = -1, \lambda_1 = -1 + \frac{1}{N}, \dots, \lambda_{2N} = +1.$$

或

$$\lambda_m = -1 + \frac{m}{N}, \dots, \lambda_{2N} = +1. \quad (9.27)$$

见图9.2.

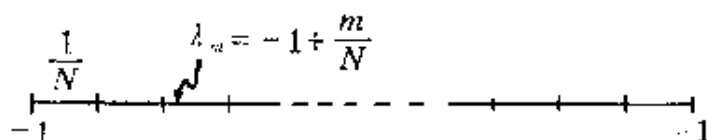


图 9.2

为便利计取常数为1. 将 $\lambda = -1 + \frac{m}{N}$ 代入到 (9.26) 式得

$$f_m(z) = \sum_{n=0}^{2N} \phi_n(m) z^n = (1-z)^{2N-m} (1+z)^m, \quad (9.28)$$

$$\phi(m) = \begin{pmatrix} \phi_0(m) \\ \phi_1(m) \\ \vdots \\ \phi_n(m) \\ \vdots \\ \phi_{2N}(m) \end{pmatrix}.$$

让 $A_{nm} = \phi_n(m), \quad (9.29)$

$$M_{nn'} A_{n'm} = A_{nm} \lambda_m,$$

$$M^s A = A \begin{pmatrix} \lambda_0^s & & & \\ & \lambda_1^s & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_{2N}^s \end{pmatrix},$$

$$M^s = A \begin{pmatrix} \lambda_0^s & & & \\ & \lambda_1^s & & \\ & & \lambda_2^s & \\ & & & \ddots \\ & & & & \lambda_{2N}^s \end{pmatrix} A^{-1}, \quad (9.30)$$

A_{nm} 是 f 函数中 z^n 的系数, 即 $(1-z)^{2N-m} (1+z)^m$ 中 z^n 项的系数.

由定义, $AA^{-1} = I$, 可以证明

$$A_{m'l}^{-1} = \frac{(-1)^{l+m}}{2^{2N}} \phi_m(l). \quad (9.31)$$

证明: 由 $AA^{-1} = I$ 给出

$$\sum_m \phi_n(m) A_{m'l}^{-1} = \delta_{n,l},$$

用 z^n 乘上式的两边, 且对 n 求和, 得

$$\sum_m f_m(z) A_{m,l}^{-1} = z^l, \quad (9.32)$$

$$(1-z)^{2N} \sum_m \left(\frac{1+z}{1-z} \right)^m A_{m,l}^{-1} = z^l, \quad (9.33)$$

作变数替换, 令

$$-\xi = \frac{1+z}{1-z},$$

$$z = -\frac{1+\xi}{1-\xi} \quad \text{或} \quad 1-z = \frac{2}{1-\xi}. \quad (9.34)$$

所以
$$\sum_m (-\xi)^m A_{m,l}^{-1} = (-1)^l \frac{(1+\xi)^l}{(1-\xi)^l} \frac{1}{2^{2N}} (1-\xi)^{2N},$$

可写为
$$\sum_m A_{m,l}^{-1} (-\xi)^m = (-1)^l \left(\frac{1}{2^{2N}} \right) (1-\xi)^{2N-l} (1+\xi)^l,$$

故
$$A_{m,l}^{-1} = \frac{(-1)^{l+m}}{2^{2N}} \phi_m(l).$$

因此得证.

$$\begin{aligned} (M^s)_{nn_0} &= \sum_m A_{nm} \lambda_m^s A_{m,n_0}^{-1} \\ &= \sum_m \phi_n(m) \phi_m(n_0) \frac{(-1)^{n_0+m}}{2^{2N}} \lambda_m^s \\ &= \frac{(-1)^{n_0}}{2^{2N}} \sum_{m=0}^{2N} \phi_n(m) \phi_m(n_0) (-1)^m \left(-1 + \frac{m}{N} \right)^s. \end{aligned} \quad (9.35)$$

我们感兴趣的是: 彭加勒周期究竟有多长? 为简便起见, 我们将初态规定为在 A 盒中有 $n_0 = 2N$ 个球, B 盒为空的. 问平均多久又有 $2N$ 个球回到 A 盒的状态?

$\phi_m(2N)$ 是 $(1+z)^{2N}$ 中 z^m 的系数, 由二项式定理知它应为

$$\frac{(2N)!}{m!(2N-m)!}. \quad (9.36)$$

将 m 与 $2N$ 对换得 $\phi_{2N}(m)$ 是 $(1-z)^{2N-m}(1+z)^m$ 中 z^{2N} 的系数, 得

$$\phi_{2N}(m) = (-1)^{2N-m}, \quad (9.37)$$

$$\mathcal{P}(s) \equiv \langle 2N | p(s) | 2N \rangle$$

$$= \frac{1}{2^{2N}} \sum_{m=0}^{2N} \frac{2N!}{m!(2N-m)!} \left(-1 + \frac{m}{N}\right)^s. \quad (9.38)$$

这个公式表示重复 s 步后在 A 盒出现 $2N$ 的几率, 不过它可能是多次出现 $2N$ 球的几率, 而我们只对第一次 A 盒中出现 $2N$ 个球的几率 (即彭加勒周期) 有兴趣.

我们定义 $Q(s) \equiv$ 开始时 A 盒中有 $2N$ 个球, s 步后 A 盒第一次出现 $2N$ 个球的几率.

显然 \mathcal{P} 与 Q 之间存在以下关系:

$$\mathcal{P}(s) = Q(s) + \sum_{k=1}^{s-1} Q(k) \mathcal{P}(s-k). \quad (9.39)$$

再引入两个产生函数

$$h(z) \equiv \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{P}(s) z^s, \quad (9.40)$$

$$g(z) \equiv \sum_{s=1}^{\infty} Q(s) z^s. \quad (9.41)$$

将以上两式联系起来得到

$$h(z) = g(z) + g(z)h(z), \quad (9.42)$$

即

$$g(z) = \frac{h(z)}{h(z)+1}. \quad (9.43)$$

$$\text{求证 (i) } \sum_1^{\infty} Q(s) = 1. \quad (9.44)$$

证：因为 $Q(s)$ 是几率，显然 $\sum_1^{\infty} Q(s) = 1$ 。

$$\text{求证 (ii) } \sum_1^{\infty} sQ(s) = 2^{2N}. \quad (9.45)$$

此即 s 步的平均数，也即我们所要求的周期。

$$\begin{aligned} \text{证：} \quad h(z) &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{2^{2N}} \sum_{m=0}^{2N} \frac{2N!}{m!(2N-m)!} \left(-1 + \frac{m}{N}\right)^s z^s \\ &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{2^{2N}} \sum_{m=0}^{2N} \frac{2N!}{m!(2N-m)!} \left[\left(-1 + \frac{m}{N}\right) z \right]^s \\ &= \frac{1}{2^{2N}} \sum_{m=0}^{2N} \frac{2N!}{m!(2N-m)!} \cdot \frac{\left(-1 + \frac{m}{N}\right) z}{1 - \left(-1 + \frac{m}{N}\right) z}. \end{aligned}$$

注意，当 $z \rightarrow 1^-$ ， $m = 2N$ 时，成为奇异点。所以

$$h(z) \rightarrow \frac{1}{2^{2N}} \frac{z}{1-z} + \text{正则函数} \rightarrow \infty. \quad (9.46)$$

当 $z = 1$ 时

$$g(1) = \sum_{s=1}^{\infty} Q(s) = \lim_{z \rightarrow 1} \frac{h(z)}{1+h(z)} = 1. \quad (4.47)$$

它证明了 $\sum Q(s)$ 的归一性。

$$\left(\frac{dg}{dz} \right)_{z=1} = \sum_{s=1}^{\infty} sQ(s),$$

又

$$g' = \frac{h'}{1+h} - \frac{hh'}{(1+h)^2},$$

所以

$$g' = \frac{1}{(1+h)^2} h', \quad (9.48)$$

当 $z=1^-$

$$h' \cong \frac{1}{2^{2N}} \frac{d}{dz} \left(\frac{z}{1-z} \right) = \frac{1}{2^{2N}} \left[\frac{1}{1-z} + \frac{z}{(1-z)^2} \right],$$

即

$$h' \cong \frac{1}{2^{2N}} \frac{1}{(1-z)^2},$$

$$h \cong \frac{1}{2^{2N}} \frac{1}{1-z}.$$

所以

$$\lim_{z \rightarrow 1} \frac{1}{(1+h)^2} \frac{dh}{dz} = 2^{2N}. \quad (9.49)$$

故彭加勒周期

$$g' = \sum s Q(s) = 2^{2N}. \quad (9.50)$$

如取单位体积的粒子数为 10^{23} 量级, 代替 $2N$, 则一个周期经过的长度 $\sim 2^{10^{23}}$.

如取通常原子反应的时间 $\sim 10^{-12}$ 秒, 则

周期 $T \sim 10^{-12} \times 2^{10^{23}}$ 秒 \gg 宇宙年龄.

对一宏观系统来说这是根本不会发生的情况. 由此可见, 趋向平衡与彭加勒周期并不矛盾. 前者是与 N 同数量级, 后者是指数上的量级. 因此, 两者相差极为悬殊, 不能比拟.

这样如能跟着系统观察熵的变化, 就会发觉熵不是永远增加的, 一定有熵减少的时刻. 不过出现熵减少的几率极小, 实际上也可认为根本不发生.

前面提到过, 一系统受一外加的干扰, 虽然干扰很小, 但它可以把整个系统的相位弄乱, 变成随机的, 那么 H 定理是成立

的。但是实际上把相位弄成随机化是办不到的，因此 H 定理大可怀疑。

最早研究趋向平衡过程有贡献的是费米等人，他们利用美国首先建成的大型计算机来研究如何趋向平衡的问题。他们取了一组谐振子，共64个，为简便计，取它们的频率相等，然后加上一些微弱的三次和四次的非线性耦合项的相互作用。

$$\mathcal{H} = \sum \left(\frac{1}{2} p_i^2 + \omega^2 q_i^2 \right) + \sum g_{ijk} q_i q_j q_k + \\ + \sum f_{ijkl} q_i q_j q_k q_l,$$

其中 g_{ijk} 和 f_{ijkl} 都是非常小的量。

开始时把能量全部集中在某一个振子上。让计算机计算它以后的发展过程。起初发现这个集中能量的振子确实将能量减少，而其他振子能量逐渐增加，似乎按玻尔兹曼相无规的假定得出要趋向平衡的结果。但是经过数万周后，则开始时集中能量的振子又重新恢复到原来能量的

97%，相邻的振子恢复到原来总能量的23%，这并不是彭加勒周期，因它们的差额并不是无限小。起初认为可能是取的初始条件偶然得到这个结果。经过任意改变初始条件，所得结果仍有这一特性

（可能出现的周期长短不同）。这表明不管相互作用多么微弱，但只要 H 是固定形式，就不再是无规的，就成了有规的。目前

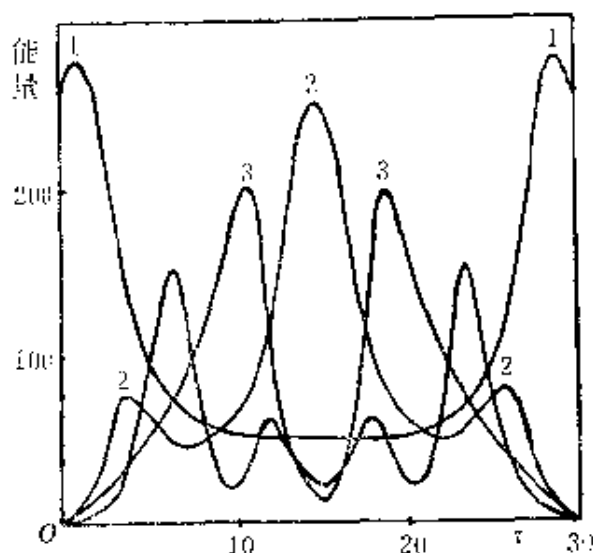


图9.3 （所画曲线是能量（动能加势能），单位是任意的能量单位）

有人用解析法推出它与孤粒子解有密切的关系。如果取63个谐振子就没有这种现象，它好像由于某些特有的数目才出现这种相干现象。

对这种趋向平衡的过程似可做以下猜想：取相空间守恒律所允许的区域作一平面，随着计算机的演示发展，相轨道就在这一平面内往复穿越，留下了许多点子。如果点子密集而且均匀则表示是趋向平衡了，但是计算机演示的结果是在平面中留下密集不均匀的点子，过一段时刻又在另一空白区域留下密集的点子，等到平面上看上去大致均匀了，如果再放大观察时，又发现其中有许多空白的区域，长期的观察总是发现有些区域密集，另外是空白区域。在密集区中仔细观察仍有空白区，这好像表明趋向平衡的时间是不确定的，它取决于要求的准确程度。要求一定的准确度才对应有一定的时间。如果要求无限精确，那就对应有彭加勒周期那样长的时间。所以系统究竟是如何趋向平衡的，始终是不清楚的。当然这是物理中的基本问题。晚近有人研究表明，它的确与孤粒子解和非线性问题有密切关系。

第三章 凝聚理论与合作现象

§10 体积有限系统的性质

凝聚现象在自然界中是普遍存在的。前面讲过的玻色-爱因斯坦凝聚，其热力学函数具有不连续性。

在玻色凝聚理论中，当 $V \rightarrow \infty$ 时，气体就可用维里展开写成

$$\frac{p}{kT} = \sum_l \frac{1}{\lambda^3} \frac{z^l}{l^{5/2}}, \quad (10.1)$$

$$\rho = \sum_l \frac{1}{\lambda^3} \frac{z^l}{l^{3/2}}, \quad (10.2)$$

而

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} \hbar.$$

不难看出， $z=1$ 是 $F(z) \equiv \sum_l \frac{z^l}{l^{5/2}}$ 的奇异点，同时也是凝聚点。这就使得梅耶在三十年代很自然地提出一个猜想：对非理想气体，当达到平衡时，有下方程：

$$\left(\frac{p}{kT}\right)_v = \sum_l b_l(V) y^l,$$

$$(\rho)_v = \sum_l b_l(V) l y^l,$$

$$z = e^{\mu/kT},$$

而

$$y = \frac{qz}{\lambda^3}.$$

梅耶认为在复 y 平面内, 当 $V \rightarrow \infty$, $b_l(\infty)$ 存在,

$$\frac{p}{kT} = \sum_l b_l(\infty) y^l \equiv F(y), \quad (10.3)$$

$$\rho = y \frac{dF}{dy}. \quad (10.4)$$

$F(y)$ 在 $y=0$ 附近的展开是解析的, 因此沿着 y 为实数 > 0 的轴延拓出去, 碰到 $z=1$ 的奇异点, 则此奇异点也是系统的凝聚点.

这一猜想后经 Borh, Fuchs 以及 Kahn 和 Uhlanbeck 分别做了详尽的“证明”, 认为这一猜想是正确的. 遗憾的是这个猜想和“证明”都是错误的. 本章的讨论是基于以下两篇文章: Phys. Rev., 87, 404(1952); 87, 410(1952).

事实上, 由零点沿实轴碰到的凝聚点与奇异点无关. 可能早在奇异点以前即凝聚了.

为了仔细讨论凝聚理论, 一些严格的数学分析是必要的, 首先让我们研究体积有限的非理想气体所遵循的规律.

设系统粒子间的相互作用是硬球二体作用. 它们的势能为

$$U = \sum_{i>j} u_{ij}, \quad (10.5)$$

$$u_{ij} = \begin{cases} = \infty & r_{ij} \leq a, \\ = 0 & r_{ij} > b, \\ \geq u_0 = \text{常数} & a \leq r_{ij} < b. \end{cases} \quad (10.6)$$

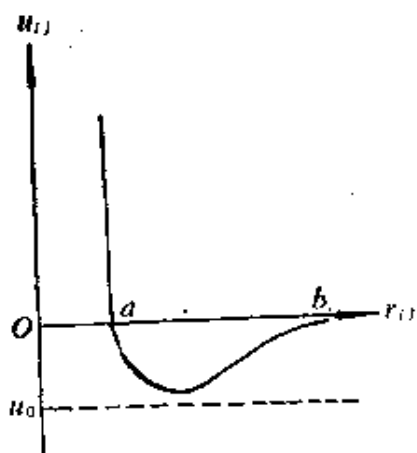


图 10.1

式中 a 相当于硬球的直径, b 相当于相互作用的最大范围 (如图 10.1).

显然如果容积是有限的 V , 则

就有一最大粒子数 N_0 , $N_0 \leq \frac{V}{v}$. 因为硬球是不可压缩的, 于是巨

配分函数就可写成有限项的多项式

$$\mathcal{Q}_V = \sum_{N=0}^{N_0} \frac{y^N}{N!} Q_V(N) = 1 + yV + \cdots + y^{N_0} \frac{Q_V(N_0)}{N_0!}. \quad (10.7)$$

根据多项式定理, N_0 次的多项式就有 N_0 个根, 这些根在 y 的复平面内可以分解因式为

$$\mathcal{Q}_V = \prod_{i=1}^{N_0} \left(1 - \frac{y}{y_i}\right). \quad (10.8)$$

由于 $Q_V(N)$ 都为正, 所以, 在物理区域内 y 为正实数时, $\mathcal{Q}_V(y)$ 不为零, 即根不会落在实轴上, 见图 10.2. 因此

(i) $y_i \neq$ 正实数.

(ii) 在物理区域内, p_V/kT 是 y 的实、正和解析函数, ρ_V 也是 y 的实、正和解析函数.

$$\text{由 } \frac{p_V}{kT} = \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}_V = \frac{1}{V} \sum_i \ln \left(1 - \frac{y}{y_i}\right)$$

可知, 由于 y 是正实数而 (10.7) 式的系数也都是正实数, 所以 \mathcal{Q}_V 一定大于 1, 对 \mathcal{Q}_V 取对数也必定是解析的.

$$\text{而 } \rho = \frac{\partial}{\partial \ln y} \frac{p}{kT} = \frac{1}{V} \sum_{i=0}^{N_0} \frac{1}{1 - \frac{y}{y_i}} \left(-\frac{y}{y_i}\right)$$

也是实数并大于零. 因奇异点是在 $y = y_i$ 处, y_i 不在物理区域内, 所以在物理区域内, ρ_V 也是解析函数.

(iii) 比容 $v \equiv \rho^{-1}$, 压强 p 是比容 v 的解析函数 $p = p(v, T)$.

(a) $\rho_V > 0$, 并有限.

(b) $\left(\frac{\partial \rho_V}{\partial \ln y}\right)_T > 0$, 并有限.

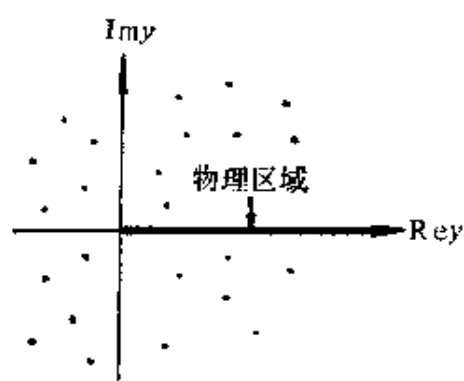


图 10.2

$$(c) \left(\frac{\partial p_v}{\partial \rho_v} \right)_T > 0, \text{ 并有限.}$$

证明:

$$(a) \frac{1}{\mathcal{Q}_v} \frac{\partial \mathcal{Q}_v}{\partial \ln y} = \frac{1}{\mathcal{Q}_v} \sum y^N \frac{Q_v(N)}{N!} N = \langle N \rangle.$$

所以

$$\rho_v = \frac{\partial}{\partial \ln y} \left(\frac{p_v}{kT} \right) = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \mathcal{Q}_v}{\partial \ln y} = \frac{\langle N \rangle}{V}.$$

因为 $\langle N \rangle$ 不能超过 N_0 , 而且 V 为有限, 故

$$\frac{\langle N \rangle}{V} \text{ 为有限并大于零, 即 } \rho_v > 0, \text{ 并有限.}$$

$$\begin{aligned} (b) \frac{\partial \rho_v}{\partial \ln y} &= \frac{1}{V} \frac{1}{\mathcal{Q}_v} \frac{\partial^2 \mathcal{Q}_v}{\partial \ln y^2} - \frac{1}{V} \frac{1}{\mathcal{Q}_v^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Q}_v}{\partial \ln y} \right)^2 \\ &= \frac{1}{V} \frac{1}{\mathcal{Q}_v} \sum y^N \frac{Q_v(N)}{N!} N^2 - \frac{1}{V} \langle N \rangle^2 \\ &= \frac{1}{V} (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) \\ &= \frac{1}{V} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \end{aligned}$$

永大于零并有限.

有限系统粒子数的涨落不可能为零, 故上式恒正.

$$\begin{aligned} (c) \left(\frac{\partial p_v}{\partial \rho_v} \right)_T &= \frac{kT \frac{\partial}{\partial \ln y} \left(\frac{p_v}{kT} \right)_T}{\frac{\partial}{\partial \ln y} \rho_v} \\ &= \frac{kT \rho}{\left(\frac{\partial}{\partial \ln y} \rho_v \right)_T} > 0. \end{aligned}$$

因上式的右端的分子、分母均大于零,且有 $-\frac{\partial p_v}{\partial \ln y} \neq 0$,故上式大于零且有限,所以 p_v 系 ρ_v 的解析函数.而 $v=\rho^{-1}$,所以 p_v 也是 v 的解析函数.因此,当 V 为有限时,就不会发生凝聚现象.在 $p-v$ 图中,其斜率永为负,如图10.3所示,不可能出现如图10.4所示的相变曲线.



图 10.3

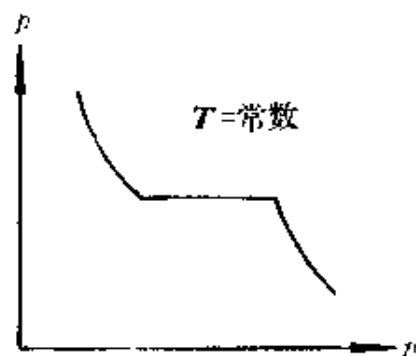


图 10.4

结论: 容积有限时, 与奇点无关, 不会发生相变. 现在我们来研究当 $V \rightarrow \infty$ 时的情形.

§11 容积为无限时的极限

本节要证明: (1) p_v/kT 作为 y 的函数, 当 y 为正实数时, 在 $V \rightarrow \infty$ 时的极限性质. (2) 当 y 为复数时, 这个函数在 $V \rightarrow \infty$ 时的解析性质. 从这里可以表明凝聚的产生条件并能说明梅耶直觉猜想的错误. 在这些证明中, 用了严格的数学分析方法.

定理一 当 y 为实数 > 0 时, 在物理区域内

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q} = \frac{p}{kT}$$

存在, 并且是 y 的单调连续递增函数.

证明: 将体积 V 分成两部分, 中间夹层厚度为 b , 面积为 S , 体积为 Sb , 于是有

$$V = V_1 + V_2 + Sb. \quad (11.1)$$

b 是粒子间的有效作用距离, 大于 b 的间隔没有相互作用, 在此情形下 V_1 的粒子不与 V_2 的粒子发生作用.

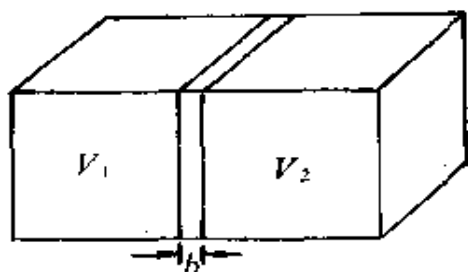


图 11.1

(i) 先证在以上情形

$$\mathcal{Q}_V > \mathcal{Q}_{V_1} \mathcal{Q}_{V_2}. \quad (11.2)$$

由于 V_1 与 V_2 的间隔超过分子间的有效作用距离, 故相应于 V_1 和 V_2 的巨配分函数是

$$\mathcal{Q}_{V_1} = \sum \frac{y^{N_1}}{N_1!} Q_{V_1}(N_1), \quad (11.3)$$

$$\mathcal{Q}_{V_2} = \sum \frac{y^{N_2}}{N_2!} Q_{V_2}(N_2). \quad (11.4)$$

不包括 Sb 体积的 V_1 和 V_2 合起来的巨配分函数为

$$\mathcal{Q}_{V_1+V_2} = \sum \frac{y^N}{N!} Q_{V_1+V_2}(N) = \mathcal{Q}_{V_1} \mathcal{Q}_{V_2}. \quad (11.5)$$

由于 V_1 容积的粒子与 V_2 容积的粒子不发生作用, 因此以下求势能项的积分就可分别积分:

$$\begin{aligned} Q_{V_1+V_2}(N) &= \int_{V_1+V_2} \prod_1^N d^3 \mathbf{r} e^{-\frac{U_N}{kT}} \\ &= \sum_{N_1+N_2=N} \frac{N!}{N_1! N_2!} Q_{V_1}(N_1) Q_{V_2}(N_2). \end{aligned} \quad (11.6)$$

现让粒子通过 Sb , 由于 $V_1 + V_2 + Sb > V_1 + V_2$, 显然有以下关系存在

$$Q_{V_1+V_2}(N) < \int_{V_1+V_2+Sb} \prod_1^N d^3 \mathbf{r} e^{-\frac{U_N}{kT}} = Q_V(N). \quad (11.7)$$

(11.7) 两边同乘以 $\frac{y^N}{N!}$, 得

$$\mathcal{Q}_{V_1+V_2} < \mathcal{Q}_V, \quad (11.8)$$

所以

$$\mathcal{Q}_{V_1} \mathcal{Q}_{V_2} < \mathcal{Q}_V.$$

(ii) 在同(i)的假设条件下, 存在与 V_1, V_2 和 S 无关的常数 κ , 使不等式

$$\mathcal{Q}_V < \mathcal{Q}_{V_1} \mathcal{Q}_{V_2} \kappa^S \quad (11.9)$$

成立.

证明: 考虑一组态: 令 N_1 个粒子在 V_1 体积内, N_2 个粒子在 V_2 体积内, n 个粒子在 Sb 体积内. 因此有

$$N = N_1 + N_2 + n. \quad (11.10)$$

让在 V_1 体积内的粒子定名为 $\alpha_1, \alpha_2 \cdots \alpha_{N_1}$, 在 V_2 体积内的粒子定名为 $\beta_1, \beta_2 \cdots \beta_{N_2}$, 在 Sb 体积内的粒子定名为 $\gamma_1, \gamma_2 \cdots \gamma_n$.

N_1	n	N_2
V_1	Sb	V_2
α_i	γ_k	β_j
α'_i	γ'_k	β'_j

图11.2

因为 $a \neq 0$, b 为有限, 故每个粒子至多只能与有限 m 个其他粒子发生作用,

$$m < \left(\frac{b}{a} \right)^3.$$

如果引入硬球势, 有以下性质:

$$u_{ij}^0 = \begin{cases} \infty & r_{ij} \leq a, \\ 0 & r_{ij} > a. \end{cases} \quad (11.11)$$

且有不等式

$$U_N > \sum_{\alpha_i > \alpha'_i} u_{\alpha_i \alpha'_i} + \sum_{\beta_j > \beta'_j} u_{\beta_j \beta'_j} + \sum_{\gamma_k < \gamma'_k} u_{\gamma_k \gamma'_k} + nm u_0. \quad (11.12)$$

由于 $u_0 < 0$, 故 (11.12) 很显然是成立的. 其中右端第四项是由于在 Sb 容积内的 n 个粒子, 至多能与周围的 nm 个粒子相互作用.

令 τ 表示每个粒子所占的容积, 在 Sb 内能容纳的粒子数是有限的, 故在 Sb 容积内的积分

$$\begin{aligned} \int_{Sb} e^{-\sum_{i=1}^n u_{r_i, r_i'} / kT} \prod_{i=1}^n dr_{r_i} \\ \leq (Sb - n\tau + \tau)(Sb - n\tau + 2\tau) \cdots (Sb - \tau) Sb \\ \leq \tau^n \frac{M!}{(M-n)!}, \end{aligned} \quad (11.13)$$

其中 $\tau = \frac{4}{3}\pi a^3$ 是每个硬球的体积, M 是大于或等于 $\frac{Sb}{\tau}$ 的最小整数.

考虑到总数为 N 个粒子在体积 V_1 , V_2 和 Sb 中的不同分配方式 $N = N_1 + N_2 + n$, 我们得到

$$\begin{aligned} Q_V(N) &< \sum \frac{N!}{N_1! N_2! n!} Q_{V_1}(N_1) Q_{V_2}(N_2) \tau^n \times \\ &\times \frac{M!}{(M-n)!} e^{-nm u_0 / kT}. \end{aligned} \quad (11.14)$$

因此巨配分函数有

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_V(N) = \sum \frac{y^N}{N!} Q_V(N) &< \sum_{N_1, N_2} \sum_{n=0}^M \frac{y^{N_1+N_2}}{N_1! N_2!} \times \\ &\times Q_{V_1}(N_1) Q_{V_2}(N_2) \frac{M!}{n! (M-n)!} (y\tau e^{-mu_0/kT})^n, \end{aligned}$$

$$\mathcal{Q}_V < \mathcal{Q}_{V_1} \mathcal{Q}_{V_2} (1 + y\tau e^{-mu_0/kT})^M. \quad (11.15)$$

所以 $\mathcal{Q}_V < \mathcal{Q}_{V_1} \mathcal{Q}_{V_2} \kappa^S, \quad (11.16)$

而 $\kappa = (1 + y\tau e^{-mu_0/kT})^{b/\tau}. \quad (11.17)$

(iii) 同理可以推广到更多积木状体积所组成的大体积, 其相

间的厚度为 b , 因此总的体积有

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots + V_l + Sb,$$

V_1, V_2, \dots, V_l 表示积木状的体积, S 表示接触的面积. 根据和(ii)相同的推理可得:

$$\prod_{i=1}^l \mathcal{Q}_{V_i} < \mathcal{Q}_V < K^S \prod_{i=1}^l \mathcal{Q}_{V_i}. \quad (11.18)$$

(iv) 考虑图 11.3 的一系列立方体, 其边长是按 $L, 2L, 2^2L, \dots, 2^nL$ 增加的.

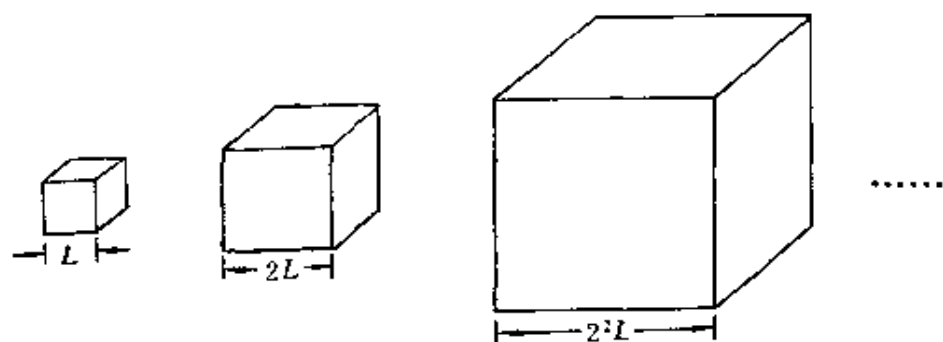


图 11.3

因此有 $V_n = (2^n L)^3$ 为第 n 个立方体体积.

在 V_n 内放一容积 V'_n 的立方体, 如图 11.4 所示, 使有

$$V_n = V'_n + S_n b,$$

$$S_n b = \frac{b}{2} (2^n \cdot L)^2 \cdot 6,$$

所以 $S_n = 3(2^n \cdot L)^2$.

采用以下简化符号:

$$\mathcal{Q}_N \equiv \mathcal{Q}_{V_N}, \quad \mathcal{Q}'_N \equiv \mathcal{Q}'_{V'_N},$$

$$\mathcal{Q}'_N < \mathcal{Q}_N < \mathcal{Q}'_N K^{S_n}. \quad (11.19)$$

每当放大 n 次, 边长增加了 2^n 倍, 体积增大了 8^n 倍.

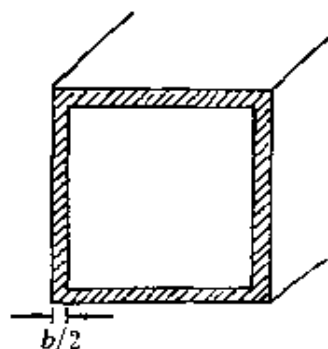


图 11.4

$$(\mathcal{Q}'_n)^{8^n} < \mathcal{Q}_{N+n} < (\mathcal{Q}'_n)^{8^n} K^{3^n S_n}, \quad (11.20)$$

或

$$(\mathcal{Q}_N K^{-S_N})^{8^n} < \mathcal{Q}_{N+n} < (\mathcal{Q}_N K^{S_N})^{8^n}. \quad (11.21)$$

两边取对数得

$$8^n [\ln \mathcal{Q}_N - S_N \ln K] < \ln \mathcal{Q}_{N+n} < 8^n [\ln \mathcal{Q}_N + S_N \ln K].$$

因为

$$V_{N+n} = 8^n V_N, \quad (11.22)$$

(11.21) 式两边同除以 $8^n V_N$ 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_N} \ln \mathcal{Q}_N - \frac{S_N}{V_N} \ln K &< \frac{1}{V_{N+n}} \ln \mathcal{Q}_{N+n} \\ &< \frac{1}{V_N} \ln \mathcal{Q}_N + \frac{S_N}{V_N} \ln K. \end{aligned} \quad (11.23)$$

因为 $\frac{S_N}{V_N} = -\frac{3}{2^N} \cdot \frac{1}{L} \rightarrow 0$, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 根据哥西的极限

存在判据知

$$\frac{p}{kT} \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Q}_N}{V_N} \quad (11.24)$$

存在.

(v) 由以上的结果可以推广到任意形状的体积上去, 如果按体积的各维以同一比例扩大, 即按原来体积用积木堆集的办法总可以从里面和外面去逼近它. 当体积无限增大时, 则逼近它内外体积之比一定无限接近于 1. 所以 (iv) 证明了 $\ln \mathcal{Q}_V / V$ 有极限存在. 对任意形状的体积,

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Q}_V}{V} \quad (11.25)$$

也存在.

(vi) 证明 $\frac{p}{kT}$ 是 y 的单调递增函数.

因为

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \ln y} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}_V &= \frac{1}{V} \frac{1}{\mathcal{Q}_V} \sum N y^N Q_V(N) \frac{1}{N!} \\ &= \frac{\langle N \rangle}{V} < \frac{N_0}{V} \equiv \rho_{\text{极大}},\end{aligned}\quad (11.26)$$

$\frac{\langle N \rangle}{V}$ 是平均密度, 它必定小于 $\rho_{\text{极大}}$ 值, 因为超过 $\rho_{\text{极大}}$ 值 $Q_V(N)$

即为零. 所以 $\frac{\partial}{\partial \ln y} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}_V$ 是大于零并且有上界的数值. 取

$V \rightarrow \infty$ 的极限时, 它也趋向于有限的正数, 因此, p/kT 必定是 y 的单调递增连续函数. 如图 11.5 的跃变现象是不会发生的.

定理二 推广到 y 的复数情形. 设 y 的复平面内, 有一区域 R , 其中不包含任何体积 V 的 $\mathcal{Q}_V(y) = 0$ 的根, 并且 R 包括了一段正实 y 轴, 则在 R 区域中



图 11.5

$$\begin{aligned}\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}_V, \\ \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \ln y} \ln \mathcal{Q}_V, \\ \dots \\ \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \frac{\partial^n}{\partial (\ln y)^n} \ln \mathcal{Q}_V, \\ \dots\end{aligned}\quad (11.27)$$

都存在, 并且都是 y 的解析函数.

此外 $\left(-\frac{\partial}{\partial \ln y}\right)$ 与 $\lim_{V \rightarrow \infty}$ 在 R 区域中对易, 即

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\partial^n}{(\partial \ln y)^n} V^{-1} \ln \mathcal{Q}_V = \frac{\partial^n}{\partial (\ln y)^n} \lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \ln \mathcal{Q}_V. \quad (11.28)$$

证明:

(i) 由于 R 包括一段实轴, 如图 11.6 所示, 在此 R 区域内

画一圆, 其中心 y_0 在实轴上, 半径为 r . 让

$$z = y - y_0, \quad z_i = y_i - y_0.$$

取 d 使所有的 $|z_i| > d > r$, 因为 N_0 为有限, 故

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_V(y) &= \prod_1^{N_0} \left(1 - \frac{y}{y_i}\right) \\ &= \prod_1^{N_0} \frac{z_i - z}{y_i} \\ &= \prod_1^{N_0} \left(1 - \frac{z}{z_i}\right) \frac{z_i}{y_i}, \end{aligned} \quad (11.29)$$

$$\frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}(y) = \sum_1^{N_0} \frac{1}{V} \ln \left(1 - \frac{z}{z_i}\right) + \sum_1^{N_0} \frac{1}{V} \ln \frac{z_i}{y_i}. \quad (11.30)$$

将(11.30)式对 z 展开得

$$\frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}_V(y) = \sum_0^{\infty} \alpha_l(V) z^l \equiv S_V(z). \quad (11.31)$$

当 $l=0$, $z=0$ 时,

$$\alpha_0(V) = \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}_V(y_0)$$

是存在的.

当 $l \geq 1$ 时, 并由 $|z_i| > d > r$, 而 $\rho_0 = \frac{N_0}{V}$ (最大密度), 所

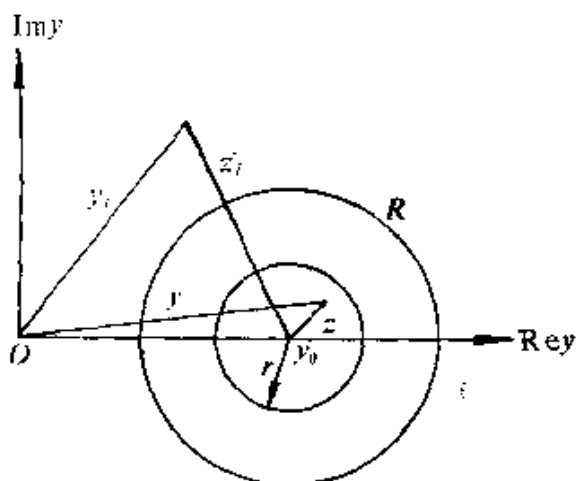


图 11.6

以,

$$\alpha_l(V) = \frac{-1}{lV} \sum_1^{N_0} \left(\frac{1}{z_l} \right)^l,$$

$$|\alpha_l(V)| < \frac{1}{l} \rho_0 \left(\frac{1}{d} \right)^l. \quad (11.32)$$

所以 $\sum \alpha_l(V) z^l$ 在圆 c 内或圆 c 上都是一致收敛的. 另由 (11.32) 式右边与 V 无关. 因此, 它对 z 和 V 都是一致收敛的.

(ii) 证明 $\alpha_l(V)$ 有界并且 $\lim_{V \rightarrow \infty} \alpha_l(V)$ 存在.

令 $y = z_0 + y_0$ 是正实数, 则根据定理 $\lim_{V \rightarrow \infty} S_V(z)$ 存在. 而 $z=0$ 时, $S_V(z=0) = \alpha_0(V)$, 所以 $\lim_{V \rightarrow \infty} \alpha_0(V)$ 存在.

$\lim_{V \rightarrow \infty} S_V(z)$ 和 $\lim_{V \rightarrow \infty} \alpha_0(V)$ 存在表示可以选取足够大的 V_0 , 使任何给定的正实数 $\varepsilon > 0$, 对任何 $V > V_0$ 和 $V' > V_0$, 有

$$\begin{aligned} |S_V(\varepsilon) - S_{V'}(\varepsilon)| &< \varepsilon^2, \\ |\alpha_0(V) - \alpha_0(V')| &< \varepsilon^2. \end{aligned} \quad (11.33)$$

又

$$\left| \sum_1^{\infty} \alpha_l(V) \varepsilon^l \right| < \sum_1^{\infty} \rho_0 \left(\frac{\varepsilon}{d} \right)^l = \frac{\rho_0 \left(\frac{\varepsilon}{d} \right)^2}{1 - \left(\frac{\varepsilon}{d} \right)^2}, \quad (11.34)$$

而
$$\varepsilon \alpha_1(V) = S_V(\varepsilon) - \alpha_0(V) - \sum_2^{\infty} \alpha_l(V) \varepsilon^l, \quad (11.35)$$

所以对任何 V 和 $V' > V_0$, 都有

$$\varepsilon |\alpha_1(V) - \alpha_1(V')| < \text{常数} \cdot \varepsilon^2.$$

因此 $\lim_{V \rightarrow \infty} \alpha_1(V)$ 存在. (11.36)

把 ε^2 换成 $\varepsilon^3, \varepsilon^4, \dots, \varepsilon^n$, 同样可以证明对所有的 $l, \lim_{V \rightarrow \infty} \alpha_l(V)$ 都

存在，因为 $\sum_0^\infty a_l(V)z^l$ 在 c 圆内和圆上都是一致收敛的，故

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \sum a_l(V)z^l = \sum a_l(\infty)z^l. \quad (11.37)$$

现在再来考虑 $\frac{\partial}{\partial y}$ 和 $\lim_{V \rightarrow \infty}$ 的对易，因为 $\sum a_l(V)z^l$ 在 c 圆上和圆内都是一致收敛的，

$$z \frac{\partial}{\partial z} \sum a_l(V)z^l = \sum a_l(V)l z^l, \quad (11.38)$$

而
$$a_l(\infty) < -\frac{\rho_0}{l} \left(\frac{1}{d}\right)^l, \quad (11.39)$$

所以

$$l a_l(\infty) < \rho_0 \left(\frac{1}{d}\right)^l. \quad (11.40)$$

由 (11.40) 式知，(11.38) 不论在圆 c 上或圆内也是一致收敛的，所以

$$\lim_{V \rightarrow \infty} z \frac{\partial}{\partial z} \sum a_l(V)z^l = \sum a_l(\infty)l z^l. \quad (11.41)$$

先取极限时有

$$\begin{aligned} z \frac{\partial}{\partial z} \lim_{V \rightarrow \infty} \sum a_l(V)z^l &= z \frac{\partial}{\partial z} \sum a_l(\infty)z^l \\ &= \sum a_l(\infty)l z^l, \end{aligned} \quad (11.42)$$

所以

$$z \frac{\partial}{\partial z} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}_V = \lim_{V \rightarrow \infty} z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}_V. \quad (11.43)$$

用解析延拓的方法，可以把这个结果扩展到 R 整的个区域，而且这种对易性也可推广到任意阶。

§12 相变

有了以上的定理，我们可以研究相变现象。先来考虑在复平面上根的各种可能情况。

如果在复平面内一区域 R 内没有根，则 p_V 对 y , ρ_V 对 y 都为解析函数。因此，无凝聚现象发生，如图12.1所示。

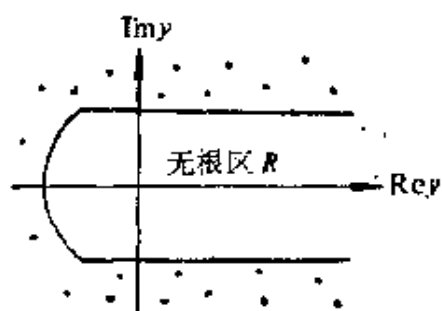


图 12.1

(i) 当 $V \rightarrow \infty$, 在 R 区无根存在,

$$\rho = -\frac{\partial}{\partial \ln y} \left(-\frac{p}{kT} \right) \text{ 永} \leq \rho_0,$$

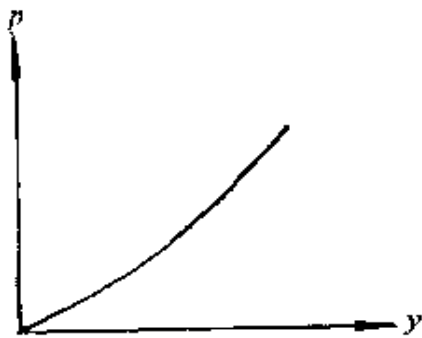


图 12.2



图 12.3

而

$$\frac{\partial p}{\partial \rho} = \frac{\partial p / \partial \ln y}{\partial \rho / \partial \ln y}$$

是否发散取决于 $\frac{\partial \rho}{\partial \ln y}$ 是否为零, 但已知 $\partial \rho / \partial \ln y$ 不为零, 所

以 p 就是 ρ 的解析函数, 当然就不会在 $p \sim v$ 图上发生相变.

(ii) 当 $V \rightarrow \infty$ 时, $\mathcal{Q}_V(y) = 0$ 的根, 向实轴上某 y_i 点逼近. 由上定理知 p 是 y 的单调连续函数, 至多可能在 y_i 点发生扭曲, 如图12.5所示.

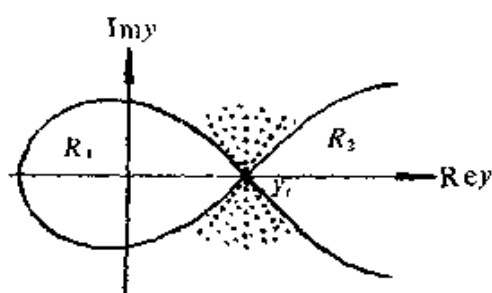


图 12.4

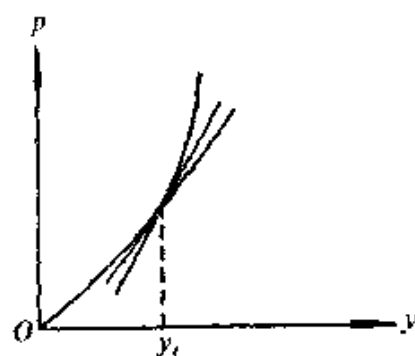


图 12.5

如果在 $y = y_i$ 处 $p \sim y$ 曲线发生扭曲, 即两斜率不同, 在 $\rho \sim y$ 曲线上就发生类似于图12.6的阶梯状跳跃现象. $p \sim v$ 曲线就呈图12.7状. 它是一级相变曲线.

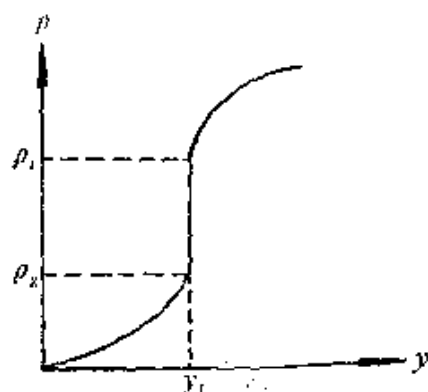


图 12.6

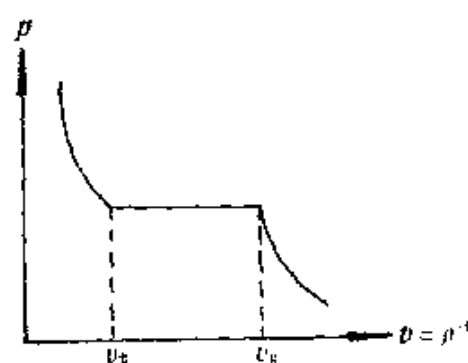


图 12.7

如果根向实轴的两点逼近, 则相应的图为12.9所示.

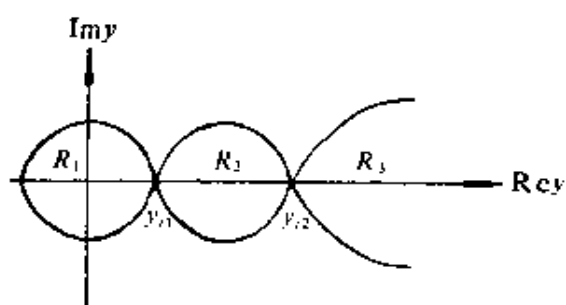


图 12.8

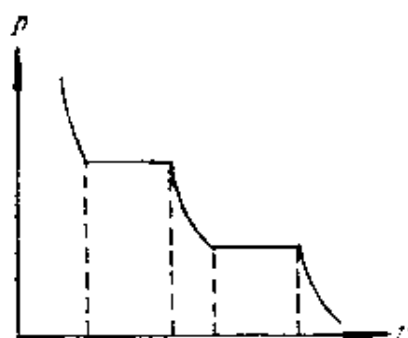


图 12.9

如果密度不太高，则 $\frac{p}{kT}$ 的一级导数无跳跃现象，即密度是连续的，可能密度的导数不连续。因此它是二级相变。如果密度的导数连续，但更高级的导数不连续时，则就相应于更高级的相变。在一般的势能情形下，可能不会有形成一片的进逼实轴点。

相变现象也可以用静电模拟来加以研究。因静电学是大家熟悉的物理现象。

设一条与纸面垂直的无限长的线电荷穿过纸上某点 e ，则在 z 处测得的电场

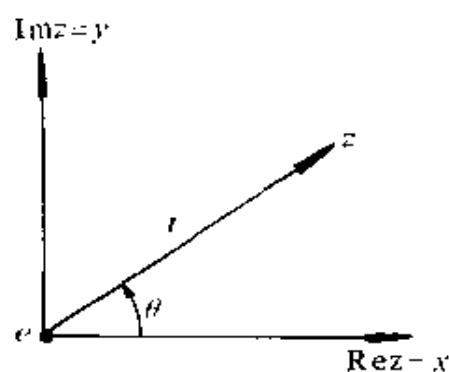


图 12.10

$$1. \quad \mathbf{E} = \frac{\mathbf{r}}{2\pi r^2} 4\pi e,$$

$$z = r e^{i\theta} = x + iy,$$

$$E_x = -\frac{2e}{r} \cos \theta,$$

$$E_y = -\frac{2e}{r} \sin \theta, \quad (12.1)$$

在二维空间定义一复数电场

$$E_x - iE_y = \frac{2e}{r} e^{-i\theta} = \frac{2e}{z}. \quad (12.2)$$

2. 如电荷在 $z = z_i$ 处,

$$\varepsilon = \frac{2e}{z - z_i}. \quad (12.3)$$

引入一复数势 ϕ 使

$$\varepsilon = -\frac{d\phi}{dz},$$

$$\phi = -2e \ln(z_i - z) + \text{常数}.$$

3. 取 \mathcal{N} 个电荷, 置于复平面 $z = z_1, z_2, \dots, z_{\mathcal{N}}$, 在每点上的电荷都是相同的 e ,

$$Q (\text{总电荷}) = \mathcal{N}e.$$

写出 ϕ 与 ε 为

$$\phi = \frac{1}{\mathcal{N}} 2Q \sum_1^{\mathcal{N}} \ln(z_i - z) + \text{常数},$$

$$\varepsilon = E_x - iE_y = -\frac{2Q}{\mathcal{N}} \sum_1^{\mathcal{N}} \frac{1}{z - z_i}. \quad (12.4)$$

这就成了所熟悉的电荷分布问题.

如果 $y = y_i$ 是 $\mathcal{Q}_v(y_i) = 0$ 的一个根, 则 $y = y_i^*$ 也是一个根. 这是因为多项式的系数是一正实数, 根必定是对称的, 对称于实轴. 但在实轴上永无电荷, 如图 12.11.

因此我们可以对比静电模型与统计力学的关系如下:

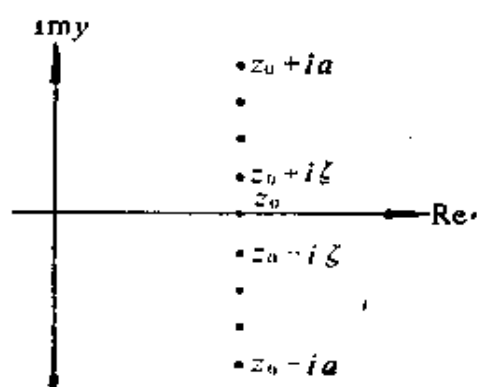


图 12.11

统计力学	\longleftrightarrow	静电模型
y	\longleftrightarrow	z
$\frac{1}{V}$	\longleftrightarrow	$-\frac{Q}{\mathcal{N}}$
$\frac{p}{kT}$	\longleftrightarrow	$-\frac{1}{2}\phi$
ρ	\longleftrightarrow	$\frac{1}{2}z\varepsilon$

(12.5)

显然 $p \sim \rho$ 的关系与 $\phi \sim \varepsilon$ 的关系极相似。当 $V \rightarrow \infty$ 时, z_i 越来越接近实轴,

$$z = z_0 + i\xi, \quad \xi = 0 \text{ 是实轴.}$$

设 Δn 内有很多电荷, 当密度很大时, 引入

$$\sigma(\xi) \equiv e \frac{\Delta n}{\Delta \xi} \quad (12.6)$$

表示在 $\Delta \xi$ 内的电量, 所以

$$\sigma(\xi) = \frac{Q}{\mathcal{N}} \frac{\Delta n}{\Delta \xi}. \quad (12.7)$$

对电荷求和就可写成对 $\Delta \xi$ 的求和,

$$e \sum_i = \frac{Q}{\mathcal{N}} \sum \frac{\Delta n}{\Delta \xi} \Delta \xi. \quad (12.8)$$

当 $\mathcal{N} \rightarrow \infty$, $\sigma(\xi)$ 就变成了函数, 可用积分表示,

$$e \sum_i \rightarrow \int_{-a}^{+a} \sigma(\xi) d\xi. \quad (12.9)$$

如是复数 ϕ 和 ε 分别可以写成

$$\phi = 2 \int_{-a}^{+a} \sigma(\xi) \ln(z_0 - z + i\xi) d\xi, \quad (12.10)$$

$$\varepsilon = 2 \int_{-a}^{+a} \frac{\sigma(\xi)}{z_0 + i\xi - z} d\xi. \quad (12.11)$$

由统计力学和静电模型的对比, 得出相应的统计力学公式:

$$\frac{p}{kT} = - \int_{-a}^{+a} \sigma(\xi) \ln(z_0 - z + i\xi) d\xi, \quad (12.12)$$

$$\rho = z \int_{-a}^{+a} \frac{\sigma(\xi)}{z_0 - z + i\xi} d\xi. \quad (12.13)$$

由 (12.10) 和 (12.11) 静电模型知, 电势是连续的, 但电场可能有跳跃, 正相当于统计力学 p 连续, ρ 可能有跳跃一样. 如 ρ 跳跃即为一级相变. 如 ρ 连续, 而 ρ 的微商或高次微商不连续, 则相当于高级相变.

(12.11) 或 (12.13) 积分除了在 $[z_0 - i\xi, z_0 + i\xi]$ 两点是奇异点之外在整个平面内都是解析函数. 但是复平面的解析函数是无法确定割线与实轴相交之点的, 正如同在一个荷电的导体球外某点无法确定球面的位置一样. 这就表明凝聚的相变点 (ρ 变化处) 与奇异点无关.

梅耶的猜想并经 Borh 和 Fuchs 等人的“证明”其错误在于把 $V \rightarrow \infty$ 时求极限的过程和 $l \rightarrow \infty$ 求极限的过程对调了. 事实上, 在不连续点附近, 这种对调是否成立, 要经严格的数学证明. 他们先取了 $V \rightarrow \infty$, 就无法外推定出割线与实轴相割的位置.

我们是先让 V 为有限, 这是合乎物理实际的, 由此可确定出根向实轴逼近的趋势, 然后再让 $V \rightarrow \infty$, 从而由物理上定出某处为相变点.

这里还要指出的是, 多项式的根与系数之间的关系是非常玄妙的, 我们并不完全清楚. 不过对我们以上所用到的势能, 其根永在一圆周上 (又称圆周定理), 如格子、伊辛模型和有序-无序转变均属这种情形.

§13 有序-无序转变、伊辛模型和格子

从本节起我们开始研究具有相互作用的物理体系. 对于描述不同物理体系相应地采用不同的模型, 但它们之间是有联系的,

我们打算用以下三个例子对这种所谓的合作现象加以介绍。

1. 有序-无序转变

让我们先以铜锌合金 (ZnCu) 为例。它属一种体心立方结构，可看作由 α 和 β 两种简单的立方格子组成，其形状如图 13.1 所示。其中 α , β 也可表示晶格中的不同位置。

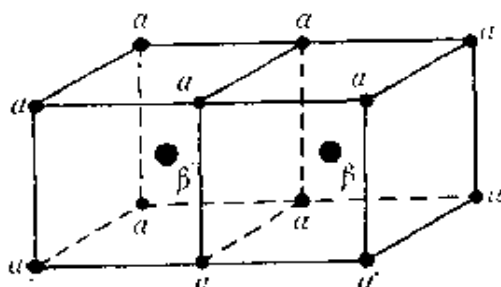


图 13.1

实验发现当温度高于临界温度，即 $T > T_c$ 时，这种晶体的结构对 α , β 是对称的。

即发现 Zn 在 α (或 β) 的位置上的几率，等于发现 Cu 在 α (或 β) 上的几率。这种状态称为无序状态。

如温度低于临界温度，即 $T < T_c$ 时，发现 Zn 在 α 上的几率就不等于 Cu 在 α 上的几率。 Zn 在 β 上的几率也不等于 Cu 在 β 上的几率，但是 Zn 在 α 上的几率等于 Cu 在 β 上的几率。这是通过X射线衍射实验得到证实的。

取入射的X射线在近邻的 α , β 和 z 轴组成的平面内，见图 13.2所示。

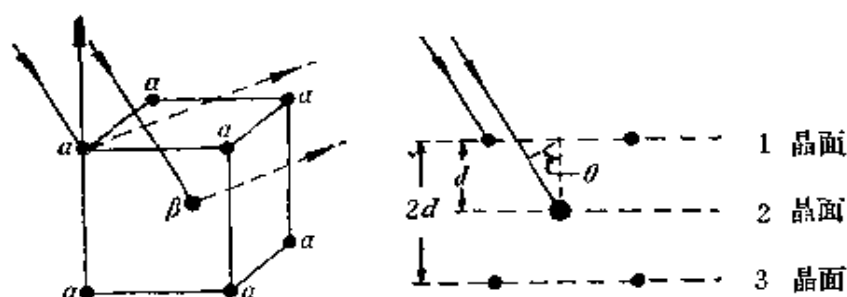


图 13.2

如果 $T > T_c$ ，则各种原子都是随机地处在晶格上，对X射线来说晶面 1 与晶面 2 相同无差异。1, 2 晶面间隔距离为 d ，故

由 Bragg 衍射公式知

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d},$$

X 射线产生若干衍射线。

但是如果 $T < T_c$ 时，原子各就各位，这时晶面 1 与晶面 3 才是相同的。1, 3 晶面的间距为 $2d$ ，因此就按

$$\sin \theta' = \frac{n\lambda}{4d}$$

产生更多的衍射线。这就从实验上证明了，高于临界温度时， α 与 β 确实是等价的，低于临界温度 α 和 β 不等价。

另外，实验测量到不同温度时 ZnCu 的比热，高于临界温度 742K 时，或低于临界温度时比热都是有限的。但当 $T \rightarrow T_c$ 时，比热趋于无限。图 13.3 所示有些类似于 He' 液体的 λ 相变。

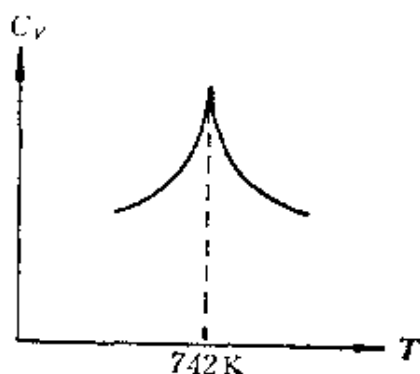


图 13.3

以上是两种原子核数目相同的合金。对于不同原子核数目的合金如 Au_3Cu 也有类似的现象。用有序-无序转变来描述比较接近物理现实。而伊辛、格子模型与所描述

的物理实体相距就较远。尽管如此，但用它们分别描述铁磁性，顺磁性和惰性气体，仍得到比我们想像为好的结果。

在这些转变的描述中，仅仅考虑最近邻的格点上的原子的相互作用。如包括次近邻相互作用数学上就变得很复杂。

如考虑二元合金，用以下符号表示：

N_{AA} ，表示近邻为 AA 原子的总近邻对数；

N_{BB} ，表示近邻为 BB 原子的总近邻对数；

N_{AB} ，表示近邻为 AB 原子的总近邻对数；

N_A ，为 A 原子总数；

N_B , 为 B 原子总数;

\mathcal{N} , 总格点数;

ε_{AA} , AA 原子近邻的相互作用能量;

ε_{BB} , BB 原子近邻的相互作用能量;

ε_{AB} , AB 原子近邻的相互作用能量.

于是有序-无序转变($O-D$)的体系的势能为

$$U_{O-D} = N_{AA}\varepsilon_{AA} + N_{BB}\varepsilon_{BB} + N_{AB}\varepsilon_{AB}. \quad (13.1)$$

有序-无序配分函数为

$$Q_{O-D} = e^{-\frac{F_{O-D}}{kT}} = \sum_{\text{所有分布}} e^{-\frac{U_{O-D}}{kT}}. \quad (13.2)$$

其中 F_{O-D} 是有序-无序转变体系的自由能.

2. 伊辛模型

上面已经谈到, 这个模型是与铁磁性, 或反磁性有关的一种简单近似的模型. 如果品格点上的粒子自旋取 z 方向, 则两自旋粒子的耦合可以近似地写成 $(s_i) \cdot (s_j) \cong (s_z)_i \cdot (s_z)_j$, 在此 s_i, s_j 都是量子力学的自旋量, $s_z = \frac{1}{2}$, 故可以将 s_{z_i}, s_{z_j} 写成自旋向上或

向下, 用符号 \uparrow, \downarrow 表示. 显然这是一种十分近似的模型. 在忽略了非近邻的相互作用外, 也可以把相互作用能写成线性的表示式.

规定以下符号:

N_{\uparrow} , 表示自旋向上的总粒子数;

N_{\downarrow} , 表示自旋向下的总粒子数;

$N_{\uparrow\uparrow}$, 是自旋均向上的近邻对数;

$N_{\downarrow\downarrow}$, 是自旋均向下的近邻对数;

$\varepsilon_{\uparrow\uparrow}$, 自旋向上的近邻相互作用能量;

$\varepsilon_{\downarrow\downarrow}$, 自旋向下的近邻相互作用

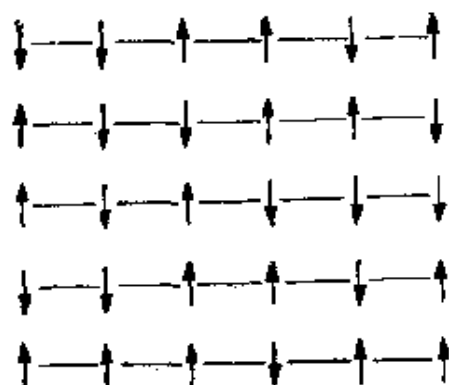


图 13.4

能量,

$\varepsilon_{\uparrow\downarrow}$, 自旋相反的近邻相互作用能量.

于是势能为

$$U_{\text{Ising}} = (N_{\uparrow\uparrow} + N_{\downarrow\downarrow})\varepsilon_{\uparrow\uparrow} + N_{\uparrow\downarrow}\varepsilon_{\uparrow\downarrow} + \mu H(N_{\downarrow} - N_{\uparrow}),$$

其中 H 为磁场, 方向与 z 轴平行, μ 为粒子磁矩.

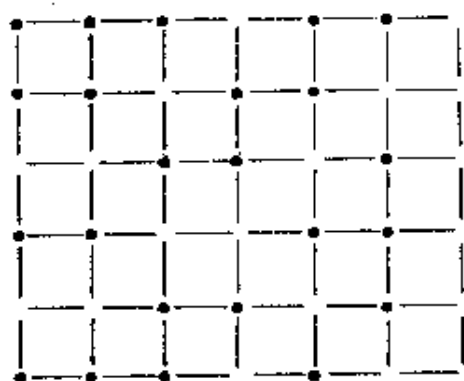
$$Q_{\text{Ising}} = \sum_{\text{所有的分布}} e^{-U/kT} = e^{-F_{\text{Ising}}/kT}. \quad (13.3)$$

伊辛模型如图13.4所示.

3. 格气

格气模型和伊辛模型都不是一种真实气体的模型. 格气模型是指 N 个不可分辨的粒子排列在 \mathcal{N} 个周期性品格点上, 并规定

每个格点最多只允许由一个粒子占据, 每个粒子也只与最近邻的粒子有相互作用. 如图13.5所示.



“·”点代表有粒子占据, 空格表示无粒子占据. 对于 N 个可分辨的粒子的配分函数是

$$Q_N = \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \prod d^3 p_i e^{-p_i^2/2mkT} \times \prod_{i=1}^N d^3 r_i e^{-U/kT}$$

图 13.5

$$\cong \frac{1}{\lambda^{3N}} \sum e^{-U/kT}, \quad (13.4)$$

在此

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} h.$$

在经典统计中, 动量与位置无关, 故可以分开积分. 动量空间积分得到 $1/\lambda^{3N}$. 位置空间积分可以变积分为格点的求和.

处在 i, j 位置上的粒子相互作用能为

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty & r_{ij} = 0, \\ u & r_{ij} = \text{最近邻时}, \\ 0 & r_{ij} = \text{其他距离时}. \end{cases} \quad (13.5)$$

$$U = \sum_{i>j}^N u_{ij}. \quad (13.6)$$

体系的巨配分函数

$$\mathcal{Q}_g = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N}{N!} Q_V(N). \quad (13.7)$$

其中

$$y = \frac{z}{\lambda^3}, \quad (13.8)$$

$$Q_V(N) = \sum_{\text{所有的格点分布}} e^{-U/kT}. \quad (13.9)$$

格气模型相当于把粒子当成硬球。惰性气体当达到临界状态时，分子排列得很紧凑，密度是很大的，因此有些像格气的模型。

以上三种模型可以对应其间的关系。

表 13.1

有 序 无 序	伊 辛 模 型	格 气
A	\uparrow	格点占据位置
B	\downarrow	格点空位
N_A	N_{\uparrow}	N
N_B	N_{\downarrow}	$N - N$ (空位格数)
N_{AA}	$N_{\uparrow\uparrow}$	总的近邻对数
$U_{O-D} = N_{AA} \varepsilon_{AA} + N_{BB} \varepsilon_{BB} + N_{AB} \varepsilon_{AB}$		
$U_{\text{Ising}} = (N_{\uparrow\uparrow} + N_{\downarrow\downarrow}) \varepsilon_{\uparrow\uparrow} + N_{\uparrow\downarrow} \varepsilon_{\uparrow\downarrow} + \mu H (N_{\downarrow} - N_{\uparrow})$		
$U_g = \sum_{i>j} u_{ij}$		

有序-无序转变，其变量之间不难由以下描述看出。

令 A, B 分别代表不同的原子, 先只让 A 原子向自己的近邻引出联线, 显然每对 AA 原子近邻有两条联线, 而 AB 近邻只有一条。令 n 表示格点的最近邻数。因此有以下关系:

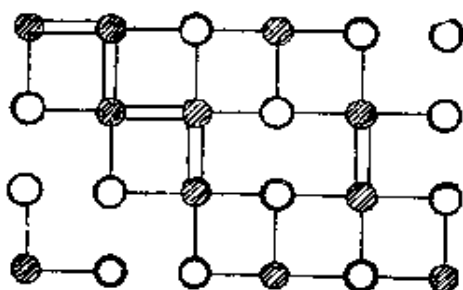


图 13.6

$$2N_{AA} + N_{AB} = nN_A. \quad (13.10)$$

同理只让 B 向近邻引联线, 则有

$$2N_{BB} + N_{AB} = nN_B. \quad (13.11)$$

于是, 我们可以用 N_{AA}, N_A 表示势能函数.

由 (13.10) 式知

$$N_{AB} = nN_A - 2N_{AA}. \quad (13.12)$$

由 (13.11) 式知

$$\begin{aligned} N_{BB} &= \frac{1}{2}(nN_B - N_{AB}) = \frac{1}{2}[nN_B - nN_A + 2N_{AA}] \\ &= \frac{1}{2}[n(\mathcal{N} - N_A) - nN_A + 2N_{AA}] \\ &= \frac{1}{2}[n\mathcal{N} - 2nN_A + 2N_{AA}] \\ &= \frac{1}{2}n\mathcal{N} - nN_A + N_{AA}. \end{aligned} \quad (13.13)$$

把 (13.12) 和 (13.13) 式代入到 U_{O-D} 表示式得

$$\begin{aligned} U_{O-D} &= N_{AA}\varepsilon_{AA} + N_{BB}\varepsilon_{BB} + N_{AB}\varepsilon_{AB} \\ &= N_{AA}\varepsilon_{AA} + \left(\frac{1}{2}n\mathcal{N} - nN_A + N_{AA}\right)\varepsilon_{BB} + \\ &\quad + (nN_A - 2N_{AA})\varepsilon_{AB} \\ &= N_{AA}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}) + nN_A(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{BB}) + \end{aligned}$$

$$+\frac{n}{2}\mathcal{N}\varepsilon_{\uparrow\uparrow}. \quad (13.14)$$

同理，对于伊辛模型有以下关系，

$$2N_{\uparrow\uparrow}+N_{\uparrow\downarrow}=nN_{\uparrow},$$

所以

$$N_{\uparrow\downarrow}=nN_{\uparrow}-2N_{\uparrow\uparrow}. \quad (13.15)$$

又

$$2N_{\downarrow\downarrow}+N_{\uparrow\downarrow}=nN_{\downarrow},$$

所以
$$N_{\uparrow\downarrow}=\frac{1}{2}(nN_{\downarrow}-N_{\uparrow\downarrow})$$

$$=\frac{1}{2}[n(\mathcal{N}-N_{\uparrow})+2N_{\uparrow\uparrow}-nN_{\uparrow}]$$

$$=\frac{1}{2}[n\mathcal{N}-2nN_{\uparrow}+2N_{\uparrow\uparrow}]$$

$$=\frac{1}{2}n\mathcal{N}-nN_{\uparrow}+N_{\uparrow\uparrow}. \quad (13.16)$$

所以

$$\begin{aligned} U_I &= (N_{\uparrow\uparrow}+N_{\uparrow\downarrow})\varepsilon_{\uparrow\uparrow}+N_{\uparrow\downarrow}\varepsilon_{\uparrow\downarrow}+\mu H(N_{\downarrow}-N_{\uparrow}) \\ &= N_{\uparrow\uparrow}[2\varepsilon_{\uparrow\uparrow}-2\varepsilon_{\uparrow\downarrow}]+N_{\uparrow}[-n\varepsilon_{\uparrow\uparrow}+n\varepsilon_{\uparrow\downarrow}- \\ &\quad -2\mu H]+\frac{n}{2}\mathcal{N}\varepsilon_{\uparrow\uparrow}+\mathcal{N}\mu H. \end{aligned}$$

由此可见 U_I 比 U_{O-D} 多了 $\mathcal{N}\mu H$ 一项.由于 U_g , U_{O-D} 和 U_I 的表示式都是些线性关系，因此可找出它们三者之间的联系.有了任一表示式就可求出其他二种表示式.

需要注意的是，对格子来讲，每个格点不允许有两个粒子占据，自旋向上是粒子占据，自旋向下表示空位.于是有以下对应关系：

$$U_I=U_g-2(n\varepsilon+\mu H)N_{\uparrow}+\frac{1}{2}(n\varepsilon+\mu H)\mathcal{N}.$$

如 $\varepsilon_{\uparrow\uparrow}$ 与 $\varepsilon_{\uparrow\downarrow}$ 数值相同, 方向相反, 则就有

表 13.2

格 气	伊 辛 模 型
u	$2(\varepsilon_{\uparrow\uparrow} - \varepsilon_{\uparrow\downarrow}) = 4\varepsilon$
y	$e^{-\frac{1}{kT} [2\mu H + n(\varepsilon_{\uparrow\uparrow} - \varepsilon_{\uparrow\downarrow})]}$
y^N	$e^{\frac{2(n\varepsilon + \mu H)}{kT}} N_{\uparrow}$
$\mathscr{Q} = \sum \frac{y^N}{N!} Q_{\mathcal{N}}(N)$	$Q_{\uparrow} e^{\frac{\mathcal{N}}{kT} (\mu H + \frac{1}{2} n \varepsilon_{\uparrow\uparrow})}$
$= \sum \frac{y^N}{N!} e^{-U_g/kT}$	$= \sum_{\text{对所有的组态}} e^{-\frac{U_{\uparrow}}{kT}} e^{\frac{\mathcal{N}}{kT} (\mu H + \frac{1}{2} n \varepsilon_{\uparrow\uparrow})}$
$-\frac{kT}{\mathcal{N}} \ln \mathscr{Q} = p$ (令晶格体积为1)	$-\frac{F}{\mathcal{N}} + \mu H + \frac{1}{2} n \varepsilon_{\uparrow\uparrow}$
$2\rho - 1$	$M \equiv \frac{\langle N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{\langle 2N_{\uparrow} - \mathcal{N} \rangle}{\mathcal{N}}$
ρ	$\frac{M+1}{2}$

在表 13.2 中格气的巨配分函数出现 $N!$ 是由于 N 个不可分辨的粒子在 \mathcal{N} 个结晶格点上, 对每个格点都有 $N!$ 种放法其势能均相同, 故应除以 $N!$. 而伊辛模型每个格点上都是固定的自旋粒子, 因此是不能交换的. 这就是伊辛模型只能出现配分函数的道理.

同样, 我们可以写出格子与有序-无序转变模型的对应关系如下:

表13.3中格子模型中出现 $N!$ 因子是来自不可分辨粒子, 而在有序-无序转变中 N_{\downarrow} 数确定后也是不能交换的, 所以它只能出现配分函数与有关项的乘积,

由于这些关系，这三种模型就成了等价的，可以相互转换。

表 13.3

格 气 模 型	有 序-无 序 转 变
N	N_A
u	$\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}$
$\mathcal{N} - N$	$N - N_A = N_B$
$\frac{1}{N!} Q_{\mathcal{N}}(N)$	$Q_{O-D} \cdot e^{n N_A \frac{(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{BB})}{kT}} + \frac{n}{2} \mathcal{N} \varepsilon_{BB}$
$-F_g$	$-F_{O-D} + n N_A (\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{BB}) + \frac{n}{2} \mathcal{N} \varepsilon_{BB}$

§14 平均场近似

近十年来，用平均场近似处理伊辛模型取得了一定的进展。为简单计，让我们取

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\uparrow\uparrow} &= \varepsilon_{\downarrow\downarrow} = \varepsilon, \\ \varepsilon_{\uparrow\downarrow} &= -\varepsilon.\end{aligned}$$

于是对格气

$$u_g = 4\varepsilon.$$

因为铁磁物质自旋平行的能量较低，故取 $\varepsilon < 0$ ，而反铁磁物质自旋反平行的能量较低，故取 $\varepsilon > 0$ 。

在这样规定的条件下，伊辛模型的势能可以写成以下简单的形式：

$$U_I = 4N_{\uparrow\uparrow}\varepsilon - 2(n\varepsilon + \mu H)N_{\uparrow} + \left(\frac{1}{2}n\varepsilon + \mu H\right)\mathcal{N}. \quad (14.1)$$

Bragg-William 基于简单的考虑，将 U_I 写成非线性的关系

他认为自旋向上的近邻对数在总的近邻对数中所占的比例为 $2N_{\uparrow\uparrow}/n\mathcal{N}$ ，应与近邻格点上的自旋取向几率有关。因此，两近邻粒子取向相同时($\uparrow\uparrow$)的几率就应为 $\left(\frac{N_{\uparrow}}{\mathcal{N}}\right) \cdot \left(\frac{N_{\uparrow}}{\mathcal{N}}\right)$ ，即

$$\frac{N_{\uparrow\uparrow}}{\frac{1}{2}n\mathcal{N}} = \left(\frac{N_{\uparrow}}{\mathcal{N}}\right)^2.$$

代入到 (14.1) 式得

$$U_I = 2n\varepsilon \left(\frac{N_{\uparrow}}{\mathcal{N}}\right)^2 \mathcal{N} - 2(n\varepsilon + \mu H) N_{\uparrow} + \left(\frac{1}{2}n\varepsilon + \mu H\right) \mathcal{N}. \quad (14.2)$$

这样 U_I 只与 N_{\uparrow} 有关，并呈非线性关系。

今有磁化强度

$$M = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}. \quad (14.3)$$

则

$$\frac{N_{\uparrow}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{2}(1+M), \quad (14.4)$$

$$\frac{N_{\downarrow}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{2}(1-M). \quad (14.5)$$

将 (14.4), (14.5) 代入 (14.2) 式得

$$\begin{aligned} \frac{U_I}{\mathcal{N}} &= 2n\varepsilon \cdot \frac{1}{4}(1+M)^2 - 2(n\varepsilon + \mu H) \frac{1}{2}(1+M) + \\ &\quad + \frac{1}{2}n\varepsilon + \mu H \\ &= -\mu HM + \frac{1}{2}n\varepsilon M^2. \end{aligned} \quad (14.6)$$

由 (14.6) 式可知

若 $M=0$, 则 $U_I=0$.

对 (14.6) 式微商得

$$-\frac{1}{\mu} \frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{U_I}{\mathcal{N}} \right) = H - \frac{n\varepsilon}{\mu} M \equiv H_{\text{有效}}. \quad (14.7)$$

由 (14.7) 式知, 能量 U_I 的变化是由两部分组成的. 前一部分是外场, 后一部分为 $\frac{n\varepsilon}{\mu} M$ 可以认为是由于 M 引起的内部磁场, 它与 M 呈线性关系. 这就是 Bragg-William 平均场概念的由来. 若固定了 N_{\uparrow} 和 M , 虽然 U_I 确定, 但并不能确定格点上的自旋方向, 因此 \mathcal{N} 个格点有

$$\frac{\mathcal{N}!}{N_{\uparrow}!(\mathcal{N}-N_{\uparrow})!}$$

种方式给出相同的势能. 所以

$$Q_I = \sum_{N_{\uparrow}=0}^{\mathcal{N}} Q_{N_{\uparrow}} = \sum_{N_{\uparrow}=0}^{\mathcal{N}} e^{-U_I/kT} \frac{\mathcal{N}!}{N_{\uparrow}!(\mathcal{N}-N_{\uparrow})!}. \quad (14.8)$$

当 N_{\uparrow} 和 $\mathcal{N} \gg 1$ 时, 在 $\sum Q_{N_{\uparrow}}$ 求和中只取最大的一项即可, 然后再用斯特灵公式, 则

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{N}} \ln Q_I &= -\frac{1}{\mathcal{N}} \frac{U_I}{kT} - \frac{N_{\uparrow}}{\mathcal{N}} \ln \frac{N_{\uparrow}}{\mathcal{N}} - \frac{N_{\downarrow}}{\mathcal{N}} \ln \frac{N_{\downarrow}}{\mathcal{N}} \\ &= -\frac{1}{\mathcal{N}} \frac{U_I}{kT} - \frac{1}{2} (1+M) \ln \frac{1+M}{2} - \\ &\quad - \frac{1}{2} (1-M) \ln \frac{1-M}{2}. \end{aligned} \quad (14.9)$$

由 $\frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{1}{\mathcal{N}} \ln Q_I \right) = 0$ 给出

$$\frac{\mu H}{kT} - \frac{n\varepsilon}{kT} M - \frac{1}{2} \ln \frac{1+M}{1-M} = 0.$$

令

$$\phi \equiv \frac{\mu H}{kT} - \frac{n\varepsilon}{kT} M,$$

有

$$\phi = \frac{1}{2} \ln \frac{1+M}{1-M},$$

$$\frac{1+M}{1-M} = e^{2\phi},$$

$$M(e^{2\phi} + 1) = e^{2\phi} - 1.$$

因此,

$$\frac{\mu H}{kT} - \frac{n\varepsilon M}{kT} = \tanh^{-1} M \quad (14.10)$$

(14.10) 就是 Bragg-William 公式.

现在讨论铁磁性物质做为一个例子.

对铁磁性物质 $\varepsilon = \varepsilon_1 < 0$, 取 $H = 0$.

令

$$T_c \equiv \frac{-n\varepsilon}{k} > 0.$$

由 (14.10) 式知

$$M = \tanh\left(\frac{T_c}{T} M\right). \quad (14.11)$$

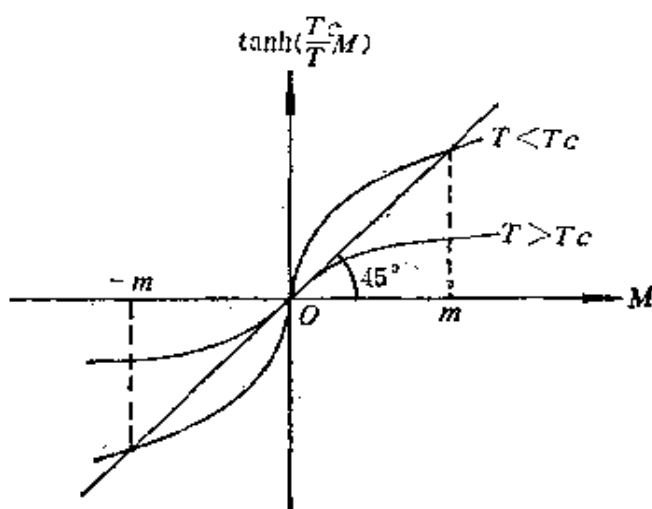


图 14.1

由图可见, 当温度高于临界温度 T_c 时, 直线与曲线相交于 $M=0$ 处. 当 $T < T_c$ 时, 则直线与此曲线相交于三点, $M = \pm m$, $M=0$.

$$\begin{aligned} \text{由 } -\frac{1}{\mathcal{N}}F_I &= -\mu H M + \frac{1}{2}n\epsilon M^2 + \frac{kT}{2}\ln\frac{1-M^2}{4} + \\ &\quad + \frac{kT}{2}M\ln\frac{1+M}{1-M} \\ &= -\frac{1}{2}n\epsilon M^2 + \frac{kT}{2}\ln\frac{1-M^2}{4} \end{aligned} \quad (14.12)$$

知 $T < T_c$ 时, $M = \pm m$ 均有相同的低 F 值. 而 $M=0$ 值不合理. 应去除. 这表示 $H=0$ 时, 仍有磁化强度 $\pm m$. 超过 T_c 温度时, 磁化强度才为零.

另可求出

$$-\frac{1}{\mathcal{N}}E_I = -\frac{1}{\mathcal{N}} \frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln Q_I = -\mu H M + \frac{1}{2}n\epsilon M^2, \quad (14.13)$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\mathcal{N}}S_I &= \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{E_I - F_I}{T} = -\frac{k}{2}\ln\frac{(1-M^2)}{4} - \\ &\quad - \frac{k}{2}M\ln\left(\frac{1+M}{1-M}\right) \\ &= \frac{k}{2}\ln\frac{1-M^2}{4} - \frac{1}{T}\mu H M + \frac{n\epsilon}{T}M^2. \end{aligned} \quad (14.14)$$

这表示只要温度低于 T_c , 不论磁化强度正或负, 该磁性物质的热力学函数 F, S, E 均有一个数值, 即存在着相变.

在 Bragg-William 近似中, 所得的结果与空间的维数无关. 不过可以严格证明一维空间是不能有相变的. 只有二维、三维空间才存在相变. 这说明平均场近似过于简单和粗糙. 尽管它粗糙, 但在研究临界现象的指数规律时, 它竟能得到和二维的 Onsager 解、三维伊辛模型的数值近似解相近的结果. 因此平均

场近似还不失是一种值得参考的方法。后来 Bethe-Pierls 就在平均场的近似基础做了改进。

近十几年来，虽然使用了不同的模型计算出临界指数值不相同，但指数间的关系却是相同的，这表明它们之间确有规律性，不过它们的物理基础迄今仍不很清楚。

(a) 临界磁化强度

在临界温度附近，令

$$T = T_c(1 - \tau), \quad \tau \rightarrow 0^+,$$

即表示温度较临界温度低一微小量 τ ，有

$$M = \tanh \frac{T_c}{T} M = \tanh \frac{M}{1 - \tau}, \quad (14.15)$$

$$\tanh^{-1} M = \frac{M}{1 - \tau} = M(1 + \tau + \tau^2 + \cdots). \quad (14.16)$$

将 (14.16) 式展开：

$$\left(M + \frac{1}{3} M^3 + \cdots \right) = M(1 + \tau + \tau^2 + \cdots), \quad (14.17)$$

即
$$\left(1 + \frac{1}{3} M^2 + \cdots \right) = (1 + \tau + \tau^2 + \cdots).$$

当
$$\tau = \frac{T_c - T}{T_c} \rightarrow 0 \text{ 时,}$$

$$M \rightarrow \sqrt{3\tau}. \quad (14.18)$$

它表明当 T 接近 T_c 时，磁化强度 M 与 τ 的关系呈 $\sim (3\tau)^{1/2}$ 。

(b) 临界比热

由公式 (14.13) 知

$$\frac{1}{\mathcal{N}} E = -\mu H M + \frac{1}{2} n \varepsilon M^2,$$

所以
$$C = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{\partial}{\partial T} E = (-\mu H + n \varepsilon M) \frac{\partial M}{\partial T}.$$

当 $T > T_c$ 时， $M = 0$ ，若 $H = 0$ ，则

$$E = 0, \quad C = 0.$$

但当 $T < T_c$ 时,

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{-1}{T_c} \frac{dE}{d\tau} = -\frac{3}{2} n\varepsilon \frac{1}{T_c} > 0$$

$$\left(\because \frac{d}{dT} = -\frac{1}{T_c} \frac{d}{d\tau} \right),$$

即 $C = \frac{3}{2}k,$

其中 $T_c = -\frac{n\varepsilon}{k},$

见图14.2.

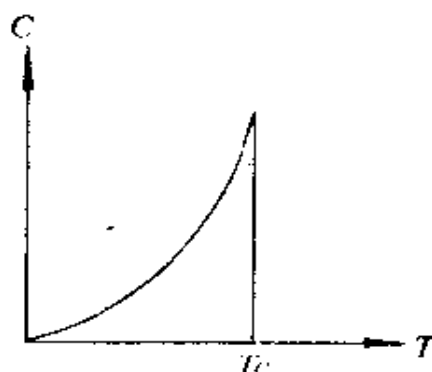


图 14.2

(c) 临界磁化率

在 $H=0$ 附近, 稍微改变 H , 求其磁化率 χ .

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0}$$

由公式

$$\begin{aligned} \frac{\mu H}{kT} + \frac{T_c}{T} M &= \tanh^{-1} M \\ &= M + \frac{1}{3} M^3 + \frac{1}{5} M^5 + \dots \end{aligned} \quad (14.19)$$

求微商:

$$\frac{\mu}{kT} + \frac{T_c}{T} \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M}{\partial H} + M^2 \frac{\partial M}{\partial H} + M^4 \frac{\partial M}{\partial H} + \dots,$$

移项整理, 有

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{\partial M}{\partial H} \left(1 - \frac{T_c}{T} + M^2 + M^4 + \dots \right).$$

当 $T > T_c$ 时, $H \rightarrow 0, M \rightarrow 0$, 则

$$\frac{\mu}{kT} = \chi \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) = \chi \left(\frac{T - T_c}{T} \right).$$

所以
$$\chi = \frac{\mu}{k(T - T_c)}. \quad (14.20)$$

它表示当 $T \rightarrow T_c^+$ 时, χ 以 $(T - T_c)^{-1}$ 的方式趋向 ∞ , 即

$$\lim_{T \rightarrow T_c^+} \chi = \infty.$$

如沿 T_c^- 方向趋近 T_c 时, 得

$$T = T_c(1 - \tau), \quad \tau \rightarrow 0^+.$$

则
$$-\frac{\mu}{kT} + \frac{1}{1 - \tau} \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M}{\partial H} + 3\tau \frac{\partial M}{\partial H} + O(\tau^2),$$

所以
$$\frac{\mu}{kT} = \frac{\partial M}{\partial H} \cdot 2\tau,$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{\mu}{2kT_c} \frac{1}{\tau}. \quad (14.21)$$

这表示当 $T < T_c$ 而接近 T_c 时, $\lim_{T \rightarrow T_c^-} \chi = \infty$. 但 χ 趋向 ∞ 的方式

不与 $T > T_c$ 趋向 ∞ 的方式对称.

(d) 临界的 H 与 M 的关系

先把温度固定在 $T = T_c$ 处, 然后将磁场 H 逐渐减至零, 则

$$-\frac{\mu H}{kT_c} + M = M + \frac{1}{3}M^3 + \dots,$$

即
$$-\frac{\mu H}{kT_c} = \frac{1}{3}M^3,$$

所以
$$H = -\frac{kT_c}{3\mu} M^3. \quad (14.22)$$

今用 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 分别描述临界指数关系:

由临界比热 C 定义 α , 即当 $H = 0$ 时,

$$C = \begin{cases} A_+ |\tau|^{-\alpha_+} & (T \rightarrow T_c^+) \\ A_- |\tau|^{-\alpha_-} & (T \rightarrow T_c^-) \end{cases}. \quad (14.23)$$

由临界磁化强度定义 β , 即

$$M \propto \tau^\beta \quad (T \rightarrow T_c). \quad (14.24)$$

由临界磁化率定义 γ , 当 $H=0$ 时,

$$\chi \propto \begin{cases} |\tau|^{-\gamma_+} & (T \rightarrow T_c^+), \\ |\tau|^{-\gamma_-} & (T \rightarrow T_c^-). \end{cases} \quad (14.25)$$

由临界 H 与 M 关系定义 δ , 即 $H \rightarrow 0^+$, $\tau=0$,

$$H \propto M^\delta \quad (T = T_c).$$

由此可得临界指数如下:

$$\begin{cases} a_- = a_+ = 0, \\ \beta = \frac{1}{2}, \\ \gamma_+ = \gamma_- = 1, \\ \delta = 3. \end{cases} \quad (14.26)$$

虽然 Bragg-William 的平均场方法求出了临界指数, 但是指数的数值与其他方法求出的不同. 此外, 不应该给出一维具有相变的现象, 这也是 Bragg-William 近似不足之处. 不过几种方法给出的指数之间的关系却是相同的. 到底为什么这些指数间有如此明确的线性关系, 理论基础仍不明. 现列出不同模型计算的结果, 以资检验其间的线性关系, 见表14.1.

表 14.1

	平 均 场	二维伊辛模型	三维伊辛模型 (数值近似)
a_+	0	0	0.12
a_-	0	0	0.12
β	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	0.31
γ_+	1	$\frac{7}{4}$	1.25
γ_-	1	$\frac{7}{4}$	1.25
δ	3	15	5

对于广泛的铁磁性物质，其临界指数的实验数据有以下范围：

$$\begin{aligned} \alpha_+ = \alpha_- &\approx -0.1 - +0.1, \\ \beta &\approx 0.33 - 0.37, \\ \gamma &\approx 1.21 - 1.37, \\ \delta &\approx 4.2 - 4.4. \end{aligned} \quad (14.27)$$

由表14.1不难看出，尽管不同模型给出的结果很不相同，相差也较大，但指数间的关系却很好地满足 $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ 与 $\alpha + \beta(\delta + 1) = 2$ 两式。

§15 临界指数的标度假设

当 $|\tau| \rightarrow 0$, $|H| \rightarrow 0$ 时，假设亥姆霍兹自由能 F 有以下关系：

$$F = |\tau|^{2-\alpha} f\left(\frac{H}{|\tau|^{\frac{1}{\delta}}}\right). \quad (15.1)$$

有此假设就可解释临界指数间的两线性关系。对于探讨这些关系而发表的文章虽多，追其理论基础，还是不清楚的。

物理学往往对一些规律性的现象采用一些假设进行试探。如，用假设的 (15.1) 式，就不难得到能量公式：

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = -T \frac{\partial F}{\partial T},$$

其中 $\beta = -\frac{1}{kT}$ ， Q 为配分函数。

若 $y = \frac{H}{|\tau|^{\frac{1}{\delta}}}$ 在 $H \rightarrow 0$ 时，是很小的，则可以展开级数

$$f\left(\frac{H}{|\tau|^{\frac{1}{\delta}}}\right) = f(0) + f'(0) \frac{H}{|\tau|^{\frac{1}{\delta}}} + \frac{1}{2} f''(0) \frac{H^2}{|\tau|^{\frac{2}{\delta}}} + \dots, \quad (15.2)$$

$$\begin{aligned}\frac{dF}{dT} &= -\frac{1}{T_c} \frac{dF}{d\tau} \\ &= -\frac{1}{T_c} (2-\alpha) \tau^{2-\alpha-1} f(0) + \\ &\quad + \frac{1}{T_c} |\tau|^{2-\alpha} f'(0) - \frac{H}{|\tau|^{2\Delta}} + \dots,\end{aligned}$$

当 $H=0$ 时, 上式第二项为零, 故

$$\left(\frac{d^2 F}{dT^2}\right)_{H=0} = -\frac{1}{T_c} (2-\alpha)(1-\alpha) |\tau|^{-\alpha} f(0), \quad (15.3)$$

因此比热可写为

$$\begin{aligned}C &= \frac{\partial E}{\partial T} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{H=0} \\ &= -(2-\alpha)(1-\alpha) |\tau|^{-\alpha} f(0) \propto |\tau|^{-\alpha}.\end{aligned} \quad (15.4)$$

磁化强度

$$\begin{aligned}M &= -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{H=0} \\ &= |\tau|^{2-\alpha} f'(0) - \frac{1}{|\tau|^\Delta} \propto |\tau|^{2-\alpha-\Delta}.\end{aligned}$$

$$\text{按定义} \quad \beta = 2 - \alpha - \Delta. \quad (15.5)$$

由磁化率 $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0}$ 知

$$\begin{aligned}\chi &= -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}\right)_{H=0} = |\tau|^{2-\alpha-2\Delta} f''(0) \\ &\cong |\tau|^{2-\alpha-2\Delta} = |\tau|^{-\gamma}.\end{aligned} \quad (15.6)$$

所以 $-\gamma = 2 - \alpha - 2\Delta$.

联合 (15.5) 式和 (15.6) 式得

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \quad (15.7)$$

求 δ 时, 先把温度固定在临界温度 T_c 处, 即 $\tau \rightarrow 0$. 然后将

磁场降至零. 这一过程恰与上述过程相同 (以上过程是将 $H \rightarrow 0$, 因此才有 $f\left(\frac{H}{|\tau|^\Delta}\right)$ 的泰勒展开).

如先将 $\tau \rightarrow 0$, 则 $f(y)$ 的变数 $y \rightarrow \infty$. 现在所取的区域显然是不同的 (不同于 $H=0$ 处 $y \rightarrow 0$ 区域内). 如果仍保持 $M \sim H^{1+\delta} B$ 的关系, 则系数 $f(y)$ 就要有一严格条件, 即必须把 $|\tau|^{-1}$ 项从下面 (15.8) 式中消去:

$$-\frac{\partial F}{\partial H} \sim |\tau|^{2-\alpha} \left[\frac{df(y)}{dy} \right]_{y=\frac{H}{|\tau|^\Delta}} \cdot \frac{1}{|\tau|^\Delta}. \quad (15.8)$$

即, $f(y)$ 在 $y \rightarrow 0$ 时, 可以用泰勒级数展开, 在 $y \rightarrow \infty$ 时, 要有 $\frac{df}{dy} \propto y^{\frac{1}{\delta}}$ 关系, 或 $f(y) \rightarrow y^{\frac{1}{\delta}+1}$ 存在.

因此, 只有 $2-\alpha-\Delta-\frac{\Delta}{\delta}=0$, 才能把 $|\tau|^{-1}$ 消掉, 只剩下 $\sim H^{\frac{1}{\delta}}$. 将 $\Delta=2-\alpha-\beta$ 代入到 $2-\alpha-\Delta-\frac{\Delta}{\delta}=0$ 式中得

$$2-\alpha-(2-\alpha-\beta)\left(1+\frac{1}{\delta}\right)=0,$$

计算得 $\beta=(2-\alpha-\beta)\frac{1}{\delta},$

所以 $2=\alpha+\beta(1+\delta).$ (15.9)

这样, 用了标度假设就得到了临界指数之间的 (15.7) 和 (15.9) 两个关系式.

§16 矩阵方法

以上我们基于平均场的概念对模型进行了讨论, 得到了近似解. 三十年代许多科学家采用级数展开的方法逐项进行计算, 如 Bragg-Williams, Bethe-Peierls 等人就是采用级数求解法.

在这里值得提到的是昂萨格 (Onsager) 所做的与众不同的矩阵方法求解。他是在 H. A. Kramers 和 G. H. Wannier 工作的基础上 [见 Phys. Rev., 60, 252, 263 (1941)] 做出的。

最简单的情形是一维的直线链。链上每个格点的自旋可为朝上(\uparrow), 也可为向下(\downarrow), 于是一直线链的相互作用能量可以逐个格地求出来。而每对相邻的格点其相接处的自旋, 不外乎有四种可能, 即

$$\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow.$$

这就可用 2×2 的矩阵描述, 直线链上每增加一格点就增加一 2×2 矩阵。这样一直线链就构成了 $(2 \times 2)^n$ 矩阵。

如果讨论的是二维的情形, 所用的方法是类似的, 不过矩阵的阶数更高一些。通过对高阶矩阵简化, 就可求出我们所需要的解。

1. 一维空间情形

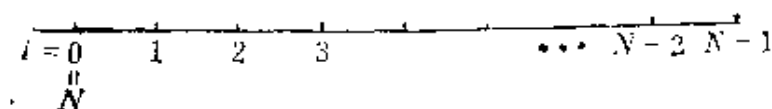


图 16.1

如图 16.1 所示的直线链情形, 每个格点上有自旋 s_i , 设相互作用能量为 U , 自旋为 $s_i = \pm 1$, 则

$$U = \varepsilon \sum_i s_i s_{i+1} - \mu H \sum_i s_i. \quad (16.1)$$

其中 H 是磁场, ε 为格点之间的相互作用能, \sum_i 表示对最近邻的格点求和, \sum 表示对所有的格点坐标求和。

于是配分函数可写为

$$Q_N = \sum_{s_i = \pm 1} e^{-\frac{U}{kT}}$$

$$= e^{-\frac{1}{kT}[\varepsilon \sum_i s_i s_j - \mu H \sum_i s_i]}, \quad (16.2)$$

而
$$\sum_i s_i s_j = s_0 s_1 + s_1 s_2 + s_2 s_3 + \cdots$$

定义 2×2 矩阵 P_m , 其矩阵元为

$$\langle s_m | P_m | s_0 \rangle = \sum \exp \left[-\frac{\varepsilon}{kT} (s_0 s_1 + s_1 s_2 + \cdots + s_{m-1} s_m) + \frac{\mu H}{kT} (s_1 + s_2 + \cdots + s_m) \right]. \quad (16.3)$$

令 $x = e^{-\varepsilon/kT}$, $y = e^{\frac{\mu H}{kT}}$,

则
$$\langle s_m | P_m | s_0 \rangle = \sum_{s_1, \dots, s_{m-1}} x^{s_0 s_1 + s_1 s_2 + \cdots + s_{m-1} s_m} y^{s_1 + s_2 + \cdots + s_m}. \quad (16.4)$$

当 $m=1$ 时,

$$\langle s_1 | P_1 | s_0 \rangle = e^{-\frac{\varepsilon}{kT} s_0 s_1 + \frac{\mu H}{kT} s_1} = x^{s_0 s_1} y^{s_1}.$$

而 $s_i = \pm 1$, $s_0 = \pm 1$. 故矩阵可以写为

$$P_1 = \begin{pmatrix} xy & \frac{y}{x} \\ \frac{1}{xy} & \frac{x}{y} \end{pmatrix} \begin{matrix} \leftarrow s_1 = +1 \\ \leftarrow s_1 = -1 \end{matrix} \quad (16.5)$$

$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ s_0 = +1 & s_0 = -1 \end{matrix}$

当 $m=2$ 时,

$$\begin{aligned} \langle s_2 | P_2 | s_0 \rangle &= \sum_{s_1 = \pm 1} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{kT} (s_0 s_1 + s_1 s_2) + \frac{\mu H}{kT} (s_1 + s_2) \right\} \\ &= \sum_{s_1 = \pm 1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT} s_0 s_1 + \frac{\mu H}{kT} s_1} \langle s_1 | P_1 | s_0 \rangle \\ &= \sum_{s_1 = \pm 1} x^{s_0 s_1} y^{s_1} \langle s_1 | P_1 | s_0 \rangle. \end{aligned} \quad (16.6)$$

又可写为

$$\begin{aligned}
 & \langle s_i = +1 | P_i | s_0 \rangle \\
 &= xy \langle s_i = +1 | P_i | s_0 \rangle + \frac{y}{x} \langle s_i = -1 | P_i | s_0 \rangle, \\
 & \langle s_i = -1 | P_i | s_0 \rangle \\
 &= \frac{1}{xy} \langle s_i = +1 | P_i | s_0 \rangle + \frac{x}{y} \langle s_i = -1 | P_i | s_0 \rangle. \quad (16.7)
 \end{aligned}$$

由此可见

$$\begin{aligned}
 P_2 &= P_1^3, \\
 P_3 &= P, P_2 = P_1^3, \\
 &\dots \\
 P_N &= P_1^N. \quad (16.8)
 \end{aligned}$$

对于一维情形，也可以采用圆链形式，它相当于把直线链弯成圆链，并将端点 s_0 与尾端 s_N 相接，使 $s_0 = s_N$ ，如图 (16.2) 所示。

故圆链的配分函数

$$\begin{aligned}
 Q_N &= \sum_{s_N = s_0 = \pm 1} \langle s_N | P_N | s_0 \rangle \\
 &= \text{trace } P_1^N. \quad (16.9)
 \end{aligned}$$

对于 N 个格点的直线链，在求配分函数时，应在 $\langle s_{N-1} | P_{N-1} | s_0 \rangle$ 前乘以 y^{s_0} ，这样方不致漏掉 y^{s_0} 项，即

$$Q_N = \sum_{\substack{s_0 = \pm 1 \\ s_{N-1} = \pm 1}} y^{s_0} \langle s_{N-1} | P_{N-1} | s_0 \rangle. \quad (16.10)$$

利用矩阵乘法规则可以得到

$$Q_N = (1, 1) P_{N-1} \begin{pmatrix} y \\ 1 \\ y \end{pmatrix}$$

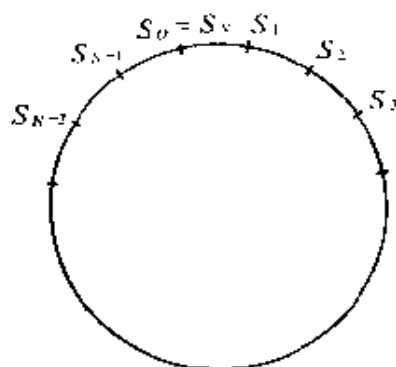


图 16.2

$$\begin{aligned}
&= \text{trace} \left[P_{N-1} \begin{pmatrix} y \\ 1 \\ y \end{pmatrix} (1, 1) \right] \\
&= \text{trace} \left[P_{N-1} \begin{pmatrix} y & y \\ 1 & 1 \\ y & y \end{pmatrix} \right]. \quad (16.11)
\end{aligned}$$

它的求解方法与下面讨论的圆链情况完全类似，为简单只给出圆链的解（直链加周期性条件即为圆链）。

对于圆链

$$\begin{aligned}
Q_N &= \text{trace} P_1^N = \text{trace} T^{-1} T P_1^N \\
&= \text{trace} [(T P_1 T^{-1})^N] \\
&= \text{trace} \mathcal{H}^N \\
&= \lambda_+^N + \lambda_-^N. \quad (16.12)
\end{aligned}$$

其中令

$$T \equiv \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{y}} & 0 \\ \sqrt{y} & 0 \\ 0 & \sqrt{y} \end{pmatrix}, \quad T^{-1} \equiv \begin{pmatrix} \sqrt{y} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{y}} \end{pmatrix},$$

则

$$T P_1 T^{-1} = T \begin{pmatrix} xy\sqrt{y} & \frac{\sqrt{y}}{x} \\ \frac{1}{x\sqrt{y}} & \frac{x}{y\sqrt{y}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} xy & \frac{1}{x} \\ \frac{1}{x} & \frac{x}{y} \end{pmatrix} \equiv \mathcal{H}. \quad (16.13)$$

\mathcal{H} 的本征值为 λ_+ 和 λ_- ，于是求 Q_N ，可以归为求 P_1 的本征值 λ 。用熟悉的求本征值的办法，

$$(P_1 - \lambda)\psi = 0, \quad (16.14)$$

ψ 在此为本征态。

本征值有异于零的解，必须有行列式 $|P - \lambda|$ 为零：

$$\det |P - \lambda| = 0,$$

即
$$(xy - \lambda) \left(\frac{x}{y} - \lambda \right) - \frac{1}{x^2} = 0.$$

展开得
$$\lambda^2 - \lambda x \left(\frac{1}{y} + y \right) + x^2 - \frac{1}{x^2} = 0,$$

解得 $\lambda = \lambda_{\pm}$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \left[x \left(y + \frac{1}{y} \right) \pm \sqrt{x^2 \left(\frac{1}{y} + y \right)^2 - 4 \left(x^2 - \frac{1}{x^2} \right)} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[x \left(y + \frac{1}{y} \right) \pm \sqrt{x^2 \left(\frac{1}{y} - y \right)^2 + \frac{4}{x^2}} \right] \\ &= \left[x \cosh \frac{\mu H}{kT} \pm \sqrt{x^2 \sinh^2 \frac{\mu H}{kT} + \frac{1}{x^2}} \right]. \end{aligned} \quad (16.15)$$

由于
$$x^2 \left(\frac{1}{y} - y \right)^2 + \frac{1}{x^2} > 0,$$

所以
$$\lambda_+ > \lambda_-.$$

由 (16.12) 式知, 当 $N \rightarrow \infty$ 时,

$$Q_N = \lambda_+^N + \lambda_-^N \rightarrow \lambda_+^N, \quad (16.16)$$

即表示在一维空间无相变. 因为只有一个本征值,

$$-\frac{F}{N} \rightarrow kT \ln \lambda_+.$$

引入磁化强度

$$M = \frac{\langle N_+ - N_- \rangle}{N}.$$

$$M = -\frac{\partial}{\partial \left(\frac{\mu H}{kT} \right)} \frac{1}{N} \ln Q_N = -\frac{\partial}{\partial \left(\frac{\mu H}{kT} \right)} \ln \lambda_+. \quad (16.17)$$

将 (16.15) 式代入 (16.17) 式得

$$M = \frac{1}{\lambda_+} \left\{ x \sinh \left(\frac{\mu H}{kT} \right) + \frac{x^2 \sinh \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \cosh \left(\frac{\mu H}{kT} \right)}{\sqrt{x^2 \sinh^2 \left(\frac{\mu H}{kT} \right) + \frac{1}{x^2}}} \right\}$$

$$= \frac{x \sinh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)}{\sqrt{x^2 \sinh^2\left(\frac{\mu H}{kT}\right) + 1}} = \frac{\sinh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)}{\sqrt{\sinh^2\left(\frac{\mu H}{kT}\right) + e^{4\epsilon/kT}}}. \quad (16.18)$$

从 (16.18) 式可以看出磁化强度有以下性质:

(i) $M(-H) = -M(H)$;

(ii) 若 $T \neq 0$, 但 $T \rightarrow 0$,

如 $H=0$, 则 $M=0$;

如 $H = \pm\infty$, 则 $M = \pm 1$.

所以, 磁化强度具有对称形式. 在这里我们得到的 M 值不是近似解, 而是严格解. 不论 N 为有限或无限均正确. 这里我们考虑的最近邻情况, 如果考虑第二近邻, 矩阵就是 4×4 阶的, 所用的方法是相同的.

(A) 铁磁性情形

对铁磁性物质, 自旋方向相同时, 能量最低, 所以

$$\epsilon_{\uparrow\uparrow} = \epsilon < 0,$$

而

$$\epsilon_{\uparrow\downarrow} = -\epsilon > 0.$$

由公式 (16.18) 知

当 $T \rightarrow 0$ 时, $e^{4\epsilon/kT} \rightarrow 0$.

故, 磁化强度

$$M = \begin{cases} +1 & \text{当 } \mu H > 0 \text{ 时,} \\ -1 & \text{当 } \mu H < 0 \text{ 时.} \end{cases}$$

于是, 可绘出磁化强度与 μH 的关系如图 16.3.

当 $H=0$ 时, $y=1$. 于是矩阵

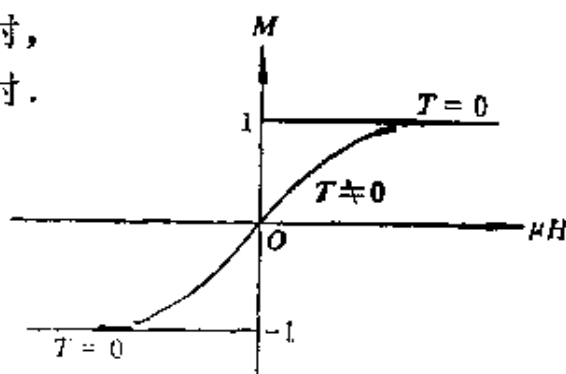


图 16.3

$$P_1 = \begin{pmatrix} x & \frac{1}{x} \\ \frac{1}{x} & x \end{pmatrix}.$$

如果温度 $T \rightarrow 0$, 则

$$\begin{aligned} P_1 &= \begin{pmatrix} x & 0 \\ 0 & x \end{pmatrix} \\ P_N &= \begin{pmatrix} x^N & 0 \\ 0 & x^N \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (16.19)$$

本征值之比

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} \rightarrow 1.$$

它表示当 $H=0$, 在 $T=0$ 情况下, 磁化强度出现跳跃现象, 即

当 $H \rightarrow 0^+$ 时, $M = +1$,

当 $H \rightarrow 0^-$ 时, $M = -1$.

它的物理意义表示 P_N 矩阵元 $(1, 1)$ 是所有格点上的自旋取向均朝上 $\uparrow \uparrow \uparrow \cdots \uparrow$, 矩阵元 $(2, 2)$ 是所有格点上的自旋取向均朝下 $\downarrow \downarrow \downarrow \cdots \downarrow$. 如果 $H=0$, $T=0$, 即表示它处在 $M=+1$ 与 $M=-1$ 之间的垂直轴线上, 这在物理上表示自旋向上与自旋向下的混合.

(B) 反铁磁性情形

在反铁磁性物质中, 格点的自旋取向相反的能量最低, 即

$$\varepsilon_{\uparrow\downarrow} = -\varepsilon < 0,$$

或写为

$$\varepsilon > 0.$$

当 $T \rightarrow 0$, 则 $e^{\varepsilon/kT} \rightarrow 0$.

在 $\frac{\mu H}{kT} > 0$ 时, 由 M 公式的分母指数的变化, 可以看出

$$M \rightarrow \frac{e^{\mu H/kT}}{\sqrt{e^{2\mu H/kT} + e^{4\epsilon/kT}}} \rightarrow \begin{cases} 1, & \text{当 } \mu H > 2\epsilon, \\ 0, & \text{当 } \mu H < 2\epsilon. \end{cases}$$

在 $\frac{\mu H}{kT} < 0$ 时,

$$M \rightarrow \begin{cases} -1, & |\mu H| > 2\epsilon, \\ 0, & |\mu H| < 2\epsilon. \end{cases}$$

因此有如图 16.4 的曲线.

虽然磁化强度曲线也是左右对称的, $M(H) = -M(-H)$. 当温度 $T \rightarrow 0$, 磁场强度在 $0 \rightarrow |2\epsilon|$ 间变化时, 磁化强度为 0. 相应的能量

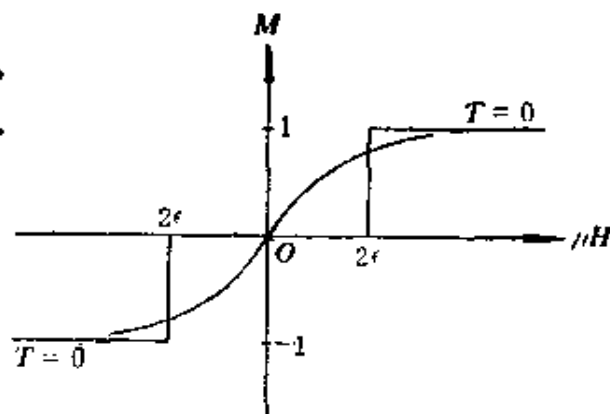


图 16.4

$E_{M=0} = N\epsilon \leftrightarrow$ 格点自旋排列 $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\cdots\uparrow\downarrow$.

一旦 μH 达到 $|2\epsilon|$ 时, 磁化强度出现跳跃由 $0 \rightarrow \pm 1$. 其能量为

$$E_{M=\pm 1} = N\epsilon - \mu H N,$$

格点自旋排列为 $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\cdots\uparrow\uparrow$.

当 $\mu H = |2\epsilon|$ 时的垂直轴线部分, 相应于两种状态的混合:

$$\begin{cases} \mu H > 2\epsilon \text{ 时, } E_{M=1} < E_{M=0}; \\ \mu H < -2\epsilon \text{ 时, } E_{M=-1} < E_{M=0}. \end{cases}$$

2. 二维空间的 Ising 模型

二维空间的格点数为 $L \times n = N$. 二维模型可以想像为一巨大的救生圈状模型, 然后从中剖开取出一段, 如图 16.5 所示, 其中每 $s_i^z = \pm 1$, 第 0 列 = 第 n 列.

定义

$$s^I \equiv (s_1^I, s_2^I, \cdots, s_n^I); \quad s_n^I = s_0^I.$$

s^I 共有 2^n 个值.

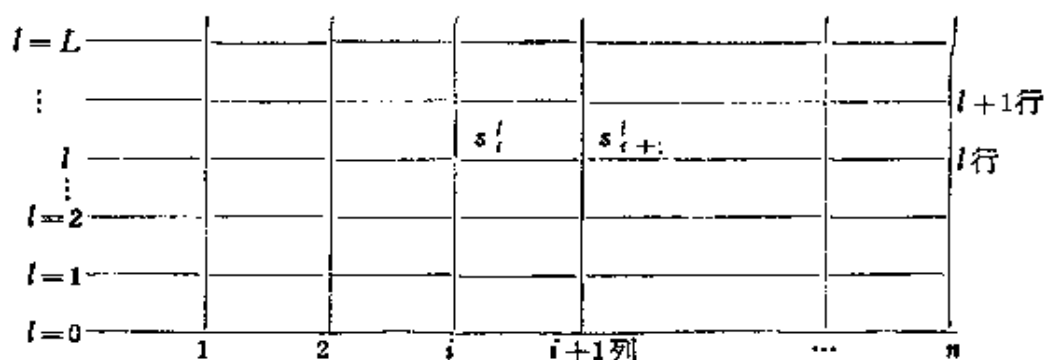


图 16.5

处理二维空间的Ising模型,如同处理一维空间的问题一样,只需把一维的格点变成一行,并逐行相加求和即可,

$$\sum_{\{s^l\} \times n \text{ 项}} e^{-\frac{U}{kT}} = \sum e^{-\frac{e}{kT} \sum_{i=1}^n s_{i+1}^l s_i^l + \frac{\mu H}{kT} \sum_{i=1}^n s_i^l}. \quad (16.20)$$

定义

$$\langle s^{l+1} | M_1 | s^l \rangle \equiv \exp \left\{ -\frac{e}{kT} \sum_{i=1}^n s_{i+1}^l s_i^l \right\}, \quad (16.21)$$

$$\langle s^l | M_2 | s^l \rangle \equiv \exp \left\{ -\frac{e}{kT} \sum_{i=1}^n s_i^l s_{i-1}^l \right\}, \quad (16.22)$$

$$\langle s^l | M_3 | s^l \rangle \equiv \exp \left\{ \frac{\mu H}{kT} \sum_{i=1}^n s_i^l \right\}. \quad (16.23)$$

公式(16.21)是相邻行之间最近邻格点的相互作用能量的矩阵元.因每行为 2^n 个,故相邻两行就有 $2^n \times 2^n$ 个.公式(16.22)和(16.23)都是同一行最近邻点和格点本身所拥有的能量,因此它们各有 2^n 个.

为了运算方便起见,我们把关于 M_1 和 M_2 部分也写成 $2^n \times 2^n$ 矩阵,因此只要把 M_1 和 M_2 矩阵都变成对角矩阵,使非对角矩阵元为零即可.

这样, 我们可以证明, $(M_1 M_2 M_3)^L$ 的迹 (trace) 就是 $Q_{L \times n}$, 即

$$Q_{L \times n} = \text{trace}(M_1 M_2 M_3)^L. \quad (16.24)$$

证明: 相互作用能

$$U = \varepsilon \sum_{\text{近邻}} s_i^z s_j^z - \mu H \sum s_i^z,$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\uparrow\uparrow} = -\varepsilon_{\uparrow\downarrow}, \quad s_i = \pm 1.$$

配分函数

$$Q = \sum e^{-U/kT} = \sum x^{A_m} y^{B_m},$$

其中

$$A_m = \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=1}^n (s_i^{z+1} s_j^z + s_i^z s_{j+1}^z),$$

$$B_m = \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=1}^n s_i^z \quad (s_{n+1}^z = s_1^z),$$

$$x = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad y = e^{\frac{\mu H}{kT}}.$$

定义 矩阵元

$$\langle s^m | P_m | s^0 \rangle = \sum_{s^1, s^2, \dots, s^{m-1}} x^{A_m} y^{B_m}. \quad (16.25)$$

当 $m=1$ 时, (16.25) 可写为下式:

$$\langle s^1 | P_1 | s^0 \rangle = x^{\sum_i (s_i^1 s_i^0 + s_i^0 s_{i+1}^0)} y^{\sum_i s_i^0}, \quad (16.26)$$

在此

$$A_1 = \sum_i (s_i^1 s_i^0 + s_i^0 s_{i+1}^0),$$

$$B_1 = \sum_i s_i^0.$$

显然 (16.26) 式就是

$$\langle s^1 | M_1 M_2 M_3 | s_0 \rangle. \quad (16.27)$$

(16.27) 式又可写为

$$\sum_{s^I, s^{I'}} \langle s^I | M_1 | s^I \rangle \langle s^I | M_2 | s^{I'} \rangle \langle s^{I'} | M_3 | s^0 \rangle. \quad (16.28)$$

因为 M_3 是对角矩阵, 不是对角部分都是零, 即 $\langle s^{I'} | M_3 | s^0 \rangle$ 一定要 $s^{I'} = s^0$ 才有数值, 否则为零. 它就是 $\langle s^0 | M_3 | s^0 \rangle = y^{\sum s_i^0}$. M_2 也是对角矩阵, 要它不为零, 一定要有 $s^I = s^0$, 即 $\langle s^0 | M | s^0 \rangle = x^{s_1^0 + s_2^0 + \dots}$. 故可把 (16.28) 式写为

$$\sum \langle s^I | M_1 | s^0 \rangle \langle s^0 | M_2 | s^0 \rangle \langle s^0 | M_3 | s^0 \rangle,$$

所以 $P_1 = M_1 M_2 M_3$.

当 $m=2$ 时

$$\begin{aligned} \langle s^2 | P_2 | s^0 \rangle &= \sum_{s^1} x^{\sum (s_1^2, s_1^1 + s_1^1, s_1^1 - 1)} y^{\sum s_i^1} \langle s^1 | P_1 | s^0 \rangle \\ &= \langle s^2 | P_1 \cdot P_1 | s^0 \rangle. \end{aligned}$$

这一关系, 与一维空间的情形极为相似, 只需将现在的一列代替一维的一个格点即是. 即

$$\begin{aligned} \langle s^2 | P_2 | s^0 \rangle &= \langle s^2 | P_1^2 | s^0 \rangle, \\ P_2 &= P_1^2 = (M_1 M_2 M_3)^2. \end{aligned}$$

依此类推即得

$$P_L = (M_1 M_2 M_3)^L.$$

因此 $Q_{L \times n} = \sum_{s^I = s^0} \langle s^I | (M_1 M_2 M_3)^L | s^0 \rangle, \quad (16.29)$

即 $Q_{L \times n} = \text{trace}(M_1 M_2 M_3)^L. \quad (16.30)$

这样, 当 $L \rightarrow \infty$, $L \times n$ 矩阵就是 $\infty \times n$ 矩阵, 它的本征值就是解 $2^n \times 2^n$ 矩阵本征值的问题.

解此问题的解析方法是著名的昂萨格解. 昂萨格主要采用的步骤是先把 $2^n \times 2^n$ 矩阵变成 $2n \times 2n$ 矩阵, 然后再把它变成周期或赝周期矩阵. 由于周期性的矩阵的求解本征值的方法是固定的, 因此, 立即可求得所有的本征值. 这种数学上的技巧也是值得参考的.

首先让我们把 $e^{-\frac{\epsilon}{\hbar T} s_i^{l+1} s_i^l}$ 表示为矩阵

$$\begin{aligned} s_i^{l+1} = +1 &\rightarrow \begin{pmatrix} e^{-\frac{\epsilon}{\hbar T}} & e^{\frac{\epsilon}{\hbar T}} \\ e^{\frac{\epsilon}{\hbar T}} & e^{-\frac{\epsilon}{\hbar T}} \end{pmatrix} \\ s_i^{l+1} = -1 &\rightarrow \begin{pmatrix} e^{-\frac{\epsilon}{\hbar T}} & e^{\frac{\epsilon}{\hbar T}} \\ e^{\frac{\epsilon}{\hbar T}} & e^{-\frac{\epsilon}{\hbar T}} \end{pmatrix} \\ &\quad \uparrow \quad \quad \uparrow \\ &\quad s_i^l = +1 \quad s_i^l = -1 \end{aligned}$$

又可简化为

$$\begin{pmatrix} x & \frac{1}{x} \\ \frac{1}{x} & x \end{pmatrix} = e^{-\frac{\epsilon}{\hbar T}} + e^{\frac{\epsilon}{\hbar T}} \sigma_x = \alpha e^{\beta \sigma_x}$$

在此, σ_x 是泡利矩阵

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x^2 = 1.$$

$$\begin{aligned} \text{并且} \quad \alpha \cosh \beta &= e^{-\frac{\epsilon}{\hbar T}}, & \alpha \sinh \beta &= e^{\frac{\epsilon}{\hbar T}}, \\ \tanh \beta &= e^{\frac{2\epsilon}{\hbar T}}, & \alpha^2 &= e^{-\frac{2\epsilon}{\hbar T}} - e^{\frac{2\epsilon}{\hbar T}}. \end{aligned}$$

为了更进一步简化把它改写成直乘矩阵.

定义 矩阵直乘: 设矩阵 A 是 $l \times l$ 矩阵

$$A = (A_{ab}),$$

矩阵 B 是 $m \times m$ 矩阵

$$B = (B_{\alpha\beta}),$$

则 $A \times B$ 矩阵即由 $(l \cdot m) \times (l \cdot m)$ 矩阵组成, 而 $(A \times B)$ 矩阵的矩阵元用 $a\alpha, b\beta$ 表示, 即

$$(A \times B)_{a\alpha, b\beta} \equiv A_{ab} B_{\alpha\beta}.$$

证明: $(A \times B) \cdot (A' \times B') = A \cdot A' \times B \cdot B'$

$$\begin{aligned} (\text{左式})_{a\alpha, b\beta} &= (A \times B)_{a\alpha, c\gamma} \cdot (A' \times B')_{c\gamma, b\beta} \\ &= A_{ac} B_{\alpha\gamma} A'_{cb} B'_{\gamma\beta} \\ &= (A \cdot A')_{ab} (B \cdot B')_{\alpha\beta}. \end{aligned}$$

引入泡利矩阵

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

定义 $(\sigma_z)_i = 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times \cdots \times \sigma_z \times 1 \times 1 \times \cdots \times 1$
 $(\sigma_z)_i = 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times \cdots \times \sigma_z \times 1 \times 1 \times \cdots \times 1$ } 共 $2^n \times 2^n$ 项.

↑
第 i 项

我们可以证明以下关系:

$$M_i = \prod_{j=1}^n a e^{\beta(\sigma_z)_j}$$

$$= a^n e^{\beta \sum_{j=1}^n (\sigma_z)_j}, \quad (16.31)$$

$$M_i = e^{\beta'} [(\sigma_z)_n (\sigma_z)_1 + \cdots + (\sigma_z)_{n-1} (\sigma_z)_n], \quad (16.32)$$

其中

$$\beta' = -\frac{e}{kT},$$

$$M_i = e^{\frac{\mu_H}{kT}} \sum_{j=1}^n (\sigma_z)_j. \quad (16.33)$$

证明: 取 $n=1$,

$$\langle s^{I+1} | M_i | s^I \rangle = e^{-\frac{e}{kT} s^{I+1} s^I},$$

$$M_i = a \sum \frac{(\beta \sigma_z)^n}{n!} = a \left(\sum_{n \text{ 为偶}} + \sum_{n \text{ 为奇}} \right) \frac{(\beta \sigma_z)^n}{n!}. \quad (16.34)$$

而

$$\begin{cases} \sigma_z^{\text{偶}} = 1, \\ \sigma_z^{\text{奇}} = \sigma_z, \end{cases}$$

所以 $M_i = a \cosh \beta + a \sigma_z \sinh \beta$

$$= \begin{pmatrix} a \cosh \beta & a \sinh \beta \\ a \sinh \beta & a \cosh \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & x^{-1} \\ x^{-1} & x \end{pmatrix},$$

$$a \cosh \beta = x, \quad a \sinh \beta = x^{-1}.$$

取 $n=2$,

$$\begin{aligned}
(\sigma_x)_1 &= \sigma_x \times 1, & \text{为 } 4 \times 4 \text{ 矩阵,} \\
(\sigma_x)_2 &= 1 \times \sigma_x, \\
s^I &= (s_1^I, s_2^I), & \text{每个 } s_i^I = \pm 1, \\
s^{I+1} &= (s_1^{I+1}, s_2^{I+1}), & \text{每个 } s_i^{I+1} = \pm 1.
\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
\langle s^{I+1} | M_1 | s^I \rangle &= (e^{-\frac{\beta}{4T} s_1^{I+1} s_1^I}) (e^{-\frac{\beta}{4T} s_2^{I+1} s_2^I}), \\
M_1 &= \alpha e^{\beta \sigma_x} \times \alpha e^{\beta \sigma_x} = \alpha^2 e^{\beta (\sigma_x)_1} e^{\beta (\sigma_x)_2}.
\end{aligned}$$

故当 $n=n$ 时

$$M_1 = \alpha^n e^{\beta \sum_{i=1}^n (\sigma_x)_i}.$$

因此 (16.31) 得证.

由

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

可以写出 $(\sigma_x)_1 = \sigma_x \times 1 = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix},$

$$(\sigma_x)_2 = 1 \times \sigma_x = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix},$$

$$(\sigma_x)_1 (\sigma_x)_2 = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & -\sigma_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix},$$

$$\langle s^I | M_2 | s^I \rangle = x^{s_1^I s_2^I},$$

$$M_2 = \begin{pmatrix} x & & & \\ & x^{-1} & & \\ & & x^{-1} & \\ & & & x \end{pmatrix} = x^{(\sigma_x)_1(\sigma_x)_2}.$$

故当 $n=n$ 时

$$\begin{aligned} M_n &= x^{(\sigma_x)_1(\sigma_x)_2 + (\sigma_x)_2(\sigma_x)_3 + \cdots} \\ &= e^{\beta'[(\sigma_x)_n(\sigma_x)_1 + \cdots + (\sigma_x)_{n-1}(\sigma_x)_n]}. \end{aligned}$$

因此 (16.32) 式得证.

$$(\sigma_x)_1 = \sigma_x \times 1 \times 1 \times \cdots \times 1,$$

$$(\sigma_x)_2 = 1 \times \sigma_x \times 1 \times \cdots \times 1,$$

$$(\sigma_x)_3 = 1 \times 1 \times \sigma_x \times \cdots \times 1.$$

利用以上直乘关系可得

$$\begin{aligned} \langle s^{I'} | (\sigma_x)_i | s^I \rangle &= (\sigma_x)_{s_1^{I'}, s_1^I} (1)_{s_2^{I'}, s_2^I} (1)_{s_3^{I'}, s_3^I} \cdots \\ &= \begin{cases} 0, & \text{如果其中任何一个 } s^{I'} \neq s^I, \\ s_1^I, & \text{若 } s^{I'} = s^I. \end{cases} \end{aligned}$$

即

$$\langle s^{I'} | (\sigma_x)_1 | s^I \rangle = s_1^I \delta_{s_1^{I'}, s_1^I},$$

$$\langle s^{I'} | (\sigma_x)_2 | s^I \rangle = s_2^I \delta_{s_2^{I'}, s_2^I},$$

$$\langle s^{I'} | (\sigma_x)_3 | s^I \rangle = s_3^I \delta_{s_3^{I'}, s_3^I},$$

...

其中, $s^{I'} = (s_1^{I'}, s_2^{I'}, \cdots, s_n^{I'})$, $s^I = (s_1^I, s_2^I, \cdots, s_n^I)$.

因此有关系 $M_s = e^{\frac{\mu H}{kT} \sum (\sigma_x)_i}$.

故 (16.33) 式得证.

定义 由若干泡利矩阵组成的 Γ 矩阵:

$$\Gamma_1 \equiv \sigma_x \times 1 \times 1 \times 1 \times \cdots \times 1,$$

$$\Gamma_2 \equiv \sigma_y \times 1 \times 1 \times 1 \times \cdots \times 1,$$

$$\Gamma_3 \equiv \sigma_z \times \sigma_z \times 1 \times 1 \times \cdots \times 1,$$

$$\Gamma_4 \equiv \sigma_x \times \sigma_y \times 1 \times 1 \times \cdots \times 1,$$

$$\Gamma_5 \equiv \sigma_x \times \sigma_x \times \sigma_z \times 1 \times \cdots \times 1,$$

...

有 $r-1$ 项

$$\Gamma_{2r-1} \equiv \sigma_x \times \sigma_x \times \cdots \times \sigma_x \times \sigma_z \times 1 \times \cdots \times 1,$$

$$\Gamma_{2r} \equiv \sigma_x \times \sigma_x \times \cdots \times \sigma_x \times \sigma_y \times 1 \times \cdots \times 1,$$

$$\Gamma_{2n-1} \equiv \underbrace{\sigma_x \times \sigma_x \times \cdots}_{\text{有 } n-1 \text{ 项}} \times \sigma_x \times \sigma_z,$$

有 $n-1$ 项

$$\Gamma_{2n} = \sigma_x \times \sigma_x \times \cdots \times \sigma_x \times \sigma_y,$$

$$\Gamma_{2n+1} = \sigma_x \times \sigma_x \times \cdots \times \sigma_x \times \sigma_x.$$

由于泡利矩阵都是反对易的, 所以上面 $2n+1$ 个反对易矩阵存在以下性质:

$$(i) \quad \{\Gamma_i, \Gamma_j\} \equiv \Gamma_i \Gamma_j + \Gamma_j \Gamma_i = 2\delta_{ij}.$$

证: 因为 $\Gamma_2 \Gamma_3 = \sigma_y \sigma_x \times \sigma_z \times 1 \times \cdots$,

$$\Gamma_3 \Gamma_2 = \sigma_x \sigma_y \times \sigma_z \times 1 \times \cdots,$$

而 $\sigma_y \sigma_x = -\sigma_x \sigma_y = i\sigma_z$,

所以 $\Gamma_2 \Gamma_3 = -\Gamma_3 \Gamma_2$,

又 $\Gamma_i^2 = 1$,

故 $\{\Gamma_i, \Gamma_j\} = 2\delta_{ij}$.

(ii) Γ 矩阵是厄米矩阵, 有以下关系:

$$\Gamma_i^\dagger = \Gamma_i.$$

$$(iii) \quad \Gamma_{2n+1} = (i)^n \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \cdots \Gamma_{2n}.$$

证: 因为 $\sigma_z \sigma_y = -i\sigma_x$

所以 $\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \cdots \Gamma_{2n} = -i\sigma_x \times -i\sigma_x \times \cdots$

$$= (-i)^n \sigma_x \times \sigma_x \times \cdots = (-i)^n \Gamma_{2n+1},$$

即 $\Gamma_{2n+1} = (i)^n \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \cdots \Gamma_{2n}.$

例 1 $n=1, 2n+1=3.$

$$\Gamma_1 = \sigma_x, \quad \Gamma_2 = \sigma_y, \quad \Gamma_3 = \sigma_x.$$

例 2 在狄喇克方程中, 狄喇克矩阵 $\gamma_1, \dots, \gamma_5$ 满足 (i) 和 (ii) 关系, 是 4×4 矩阵,

$$\Gamma_\mu = \text{Dirac} \gamma_\mu \quad (\mu = 1, 2, 3, 4). \quad (16.35)$$

场论的中微子与 γ_5 有关,

$$-\gamma_5 = \Gamma_5 = -\prod_{i=1}^4 \gamma_i.$$

在费米场中, 如有 n 个消灭、产生算符, 它们符合以下关系:

$$\{a_\alpha, a_\beta^\dagger\} = \delta_{\alpha\beta},$$

$$\{a_\alpha, a_\beta\} = \{a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger\} = 0.$$

容易证明, 若设

$$a_j = \frac{1}{2}(\Gamma_{2j-1} + i\Gamma_{2j}), \quad a_j^\dagger = \frac{1}{2}(\Gamma_{2j-1} - i\Gamma_{2j}),$$

上述对易关系定能满足.

如果在磁场中, $H=0$, 则 $M_3=1$, 因此行与行之间的作用关系就成为 $M_1 M_2$.

定理

$$M_1 M_2 = \frac{\alpha^n}{2} [(1 + \Gamma_{2n+1})M_+ + (1 - \Gamma_{2n+1})M_-], \quad (16.36)$$

$$\begin{aligned} \text{其中} \quad M_\pm = & \exp[i\beta(\Gamma_1\Gamma_2 + \Gamma_3\Gamma_4 + \dots + \Gamma_{2n-1}\Gamma_{2n})] \times \\ & \times \exp[i\beta'(\Gamma_2\Gamma_3 + \Gamma_4\Gamma_5 + \dots \\ & + \Gamma_{2n-2}\Gamma_{2n-1} \mp \Gamma_{2n}\Gamma_1)]. \end{aligned} \quad (16.37)$$

证明: 由于 σ_z 旋量的性质确定了 Γ 之间的对易关系. 任意两个 Γ 如 $\Gamma_1\Gamma_2$ 与 $\Gamma_3\Gamma_4$ 对易, $\Gamma_1\Gamma_2$ 实际在空间中相当于一个转动. 我们的目的是求 $M_1 M_2 M_3$ 的本征值. 如果 $H=0$, $M_3=1$, 求 $M_1 M_2$ 的本征值就只须求 $2n \times 2n$ 矩阵本征值即可, 再利用矩阵的周期性质立即可以求得解答.

由于 Γ 的反对易性质知道,

$$\Gamma_1\Gamma_2 = -i\sigma_z \times 1 \times 1 \times \dots \times 1 = -i(\sigma_z)_1,$$

$$\Gamma_3\Gamma_4=1\times(-i\sigma_x)\times1\times\cdots\times1=-i(\sigma_x)_1,$$

...

$$\Gamma_{2n-1}\Gamma_{2n}=1\times1\times\cdots\times(-i\sigma_x)=-i(\sigma_x)_n,$$

$$\Gamma_2\Gamma_3=-i\sigma_x\times\sigma_x\times1\times1\cdots\times1=-i(\sigma_x)_1(\sigma_x)_2,$$

$$\Gamma_4\Gamma_5=1\times(-i\sigma_x)\times\sigma_x\times1\times\cdots\times1=-i(\sigma_x)_2(\sigma_x)_3,$$

...

$$\Gamma_{2n-2}\Gamma_{2n-1}=1\times1\times1\times\cdots\times(-i\sigma_x)\times\sigma_x=-i(\sigma_x)_{n-1}(\sigma_x)_n.$$

因为 $\Gamma_{2n}=\sigma_x\times\sigma_x\times\cdots\times\sigma_x\times\sigma_y,$

$$\Gamma_{2n+1}=\sigma_x\times\sigma_x\times\cdots\times\sigma_x,$$

所以 $\Gamma_{2n}\Gamma_{2n+1}=1\times1\times1\times1\times\cdots\times(-i\sigma_x)=-i(\sigma_x)_n. (16.38)$

将 (16.38) 式乘以 Γ_1 , 即

$$\Gamma_{2n}\Gamma_{2n+1}\Gamma_1=-i\sigma_x\times1\times1\times\cdots\times1\times\sigma_x=-i(\sigma_x)_n(\sigma_x)_1,$$

所以 $M_1=\alpha^n\exp[i\beta(\Gamma_1\Gamma_2+\Gamma_3\Gamma_4+\cdots+\Gamma_{2n+1}\Gamma_{2n})], (16.39)$

$$M_2=\exp[i\beta'(\Gamma_2\Gamma_3+\cdots+\Gamma_{2n}\Gamma_{2n+1}\Gamma_1)]. (19.40)$$

在 (16.40) 式中最后一项恰是相变所需要的.

因为如果 $i \neq a \neq i+1$, 则 $[\Gamma_i\Gamma_{i+1}, \Gamma_a]=0$. $\Gamma_1\Gamma_{2n}\Gamma_{2n+1}$ 与 $\Gamma_2\Gamma_3, \Gamma_4\Gamma_5, \cdots$ 都对易, 故可以把 $\exp[i\beta'(\Gamma_{2n}\Gamma_{2n+1}\Gamma_1)]$ 项从 (16.40) 式中的括号内提出来并颠倒次序得到

$$M_2=\exp[i\beta'(\Gamma_2\Gamma_3+\Gamma_4\Gamma_5+\cdots+\Gamma_{2n-2}\Gamma_{2n-1})]e^{-i\beta'\Gamma_{2n}\Gamma_1\Gamma_{2n+1}}. (16.41)$$

因此为了证明 (16.36) 式, 只需证明下列关系成立即可:

$$e^{i\beta'\Gamma_{2n}\Gamma_1\Gamma_{2n+1}}=\frac{1}{2}(1+\Gamma_{2n+1})e^{-i\beta'\Gamma_{2n}\Gamma_1}+\frac{1}{2}(1-\Gamma_{2n+1})e^{i\beta'\Gamma_{2n}\Gamma_1}. (16.42)$$

因为 $[\Gamma_{2n}\Gamma_1, \Gamma_{2n+1}]=0$, 而且 Γ_{2n+1} 的本征态为 $|\pm\rangle$, 其本征值为 ± 1 . 即

$$\Gamma_{2n+1}|\pm\rangle=\pm|\pm\rangle, (16.43)$$

故将 (16.42) 左式作用到波函数 $|\pm\rangle$ 上得

$$\begin{aligned}
 & e^{-i\beta' \Gamma_{2n} \Gamma_1 \Gamma_{2n+1}} |\pm\rangle \\
 &= \left(1 - i\beta' \Gamma_{2n} \Gamma_1 \Gamma_{2n+1} + \frac{(-i\beta')^2}{2!} (\Gamma_{2n} \Gamma_1)^2 (\Gamma_{2n+1})^2 + \cdots \right) |\pm\rangle \\
 &= 1 \mp i\beta' \Gamma_{2n} \Gamma_1 \pm \frac{(-i\beta')^2}{2!} (\Gamma_{2n} \Gamma_1)^2 + \cdots |\pm\rangle \\
 &= e^{\pm i\beta' \Gamma_{2n} \Gamma_1} |\pm\rangle. \tag{16.44}
 \end{aligned}$$

将 (16.42) 右式作用到波函数 $|\pm\rangle$ 得

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} e^{-i\beta' \Gamma_{2n} \Gamma_1} (1 + \Gamma_{2n+1}) |\pm\rangle + \frac{1}{2} e^{i\beta' \Gamma_{2n} \Gamma_1} (1 - \Gamma_{2n+1}) |\pm\rangle \\
 &= e^{-i\beta' \Gamma_{2n} \Gamma_1} |+\rangle + 0 |+\rangle + 0 |-\rangle + e^{i\beta' \Gamma_{2n} \Gamma_1} |-\rangle \\
 &= e^{\mp i\beta' \Gamma_{2n} \Gamma_1} |\pm\rangle. \tag{16.45}
 \end{aligned}$$

(16.45) 式与 (16.44) 相同, 故 (16.42) 成立, 即定理 (16.36) 式得证.

正交变换 矩阵 Γ . 在正交变换 R 作用下变成 Γ'_a , $R = (R_{ab})$ 是 $2n \times 2n$ 矩阵. 现在讨论改变后的 Γ 形式与原来形式的关系

$$\Gamma'_a = \sum_{b=1}^{2n} R_{ab} \Gamma_b, \tag{16.46}$$

这是一种线性变换. 可以证明, 经过这种变换, Γ' 的形式仍和原来的形式相同, 只是多了一个因子 $\det R$, 即

$$(i) \Gamma'_{2n+1} = -i^n \Gamma'_1 \Gamma'_2 \Gamma'_3 \cdots \Gamma'_{2n} = i^n \det R \cdot \Gamma_{2n+1}.$$

证明: 由 (16.46) 式知

$$\Gamma'_1 \Gamma'_2 \Gamma'_3 \cdots \Gamma'_{2n} = \sum_{a_j} R_{1a_1} R_{2a_2} \cdots R_{2na_{2n}} \Gamma_{a_1} \Gamma_{a_2} \cdots \Gamma_{a_{2n}},$$

因

$$\sum_{a_i} R_{ia_i} R_{ja_i} = 0, \quad \text{对于 } i \neq j,$$

所以求和中所有的 a 都不相同, 即

$$\begin{aligned} \Gamma'_1 \Gamma'_2 \cdots \Gamma'_{2n} &= \sum_{\substack{a_1, a_2, \dots, a_{2n} \\ = p(1, 2, \dots, 2n)}} R_{1a_1} R_{2a_2} \cdots R_{2na_{2n}} \Gamma_{a_1} \Gamma_{a_2} \Gamma_{a_3} \cdots \Gamma_{a_{2n}} \\ &= (\det R) \Gamma_1 \Gamma_2 \cdots \Gamma_{2n}. \end{aligned} \quad (16.47)$$

(ii) 变换后的新矩阵仍有反对易性, 即

$$\{\Gamma'_i, \Gamma'_j\} = 2\delta_{ij}, \quad \begin{aligned} 1 \leq i \leq 2n+1, \\ 1 \leq j \leq 2n+1. \end{aligned}$$

证明: 由 (16.46) 式得

$$\{\Gamma'_i, \Gamma'_j\} = \sum_{a, b} R_{ia} R_{jb} \{\Gamma_a, \Gamma_b\} = 2\delta_{ij}, \quad (16.48)$$

这是因为 $\sum_a R_{ia} R_{ja} = \delta_{ij}$.

这种正交变换, 在物理意义上表示一种转动. Γ 在 $2n$ 维空间中可以认为是基矢, 在此空间转动即产生新的 Γ' . Γ 与 Γ' 间可以完全相同, 或者只有一符号之差. 这在 Dirac 理论中相当于在四维空间的转动.

定理 对于每个 $2n \times 2n$ 维的正交变换矩阵 R , 一定有一个 $2^n \times 2^n$ 维的矩阵 $S(R)$, 它满足

$$(i) \quad \Gamma'_a = \sum_{b=1}^{2n} R_{ab} \Gamma_b = S(R) \Gamma_a S(R)^{-1}, \quad (16.49)$$

$$(ii) \quad S(R_1) S(R_2) = S(R_1 R_2).$$

当 $n=1, n=2$, R 矩阵与 S 矩阵的维数是相同的. 当 n 很大时, 则两者的维数相差就很大. 在物理上常用的矩阵是 2×2 的泡利矩阵, 或 4×4 的狄喇克矩阵. 一组 $\{R\}$ 就形成 $2n$ 正交群 O_{2n} , 对于一个 R 就有一个 S . $\{S(R)\}$ 就是 O_{2n} 群在 $2^n \times 2^n$ 维空间的表示.

证明: 先取一无穷小的变换, 然后再把它们接起来. 设

$$R = 1 + \epsilon,$$

其中 1 是 $2n$ 维空间的单位矩阵, ε 是 $2n$ 维空间的矩阵, 它是无穷小.

$$\text{因为} \quad R\tilde{R}=1,$$

这里 \tilde{R} 是 R 的转置, 所以

$$\begin{aligned} R\tilde{R} &= (1+\varepsilon)(1+\tilde{\varepsilon}) \\ &= 1+\varepsilon+\tilde{\varepsilon}+O(\varepsilon^2)=1. \end{aligned}$$

忽略 $O(\varepsilon^2)$, 则 $\varepsilon+\tilde{\varepsilon}=0$, 即

$$\varepsilon_{ab} = -\varepsilon_{ba}.$$

所以 ε 是无穷小的反对称矩阵.

$$\text{取} \quad S(R) = 1 - \frac{1}{4} \varepsilon_{ij} \Gamma_i \Gamma_j.$$

为简化写法, 凡下标 i, j 重复出现则表示由 1 到 $2n$ 求和.

$$\begin{aligned} S(R)\Gamma_a S(R)^{-1} &= \Gamma_a - \frac{1}{4} \varepsilon_{ij} (\Gamma_i \Gamma_j \Gamma_a - \Gamma_a \Gamma_i \Gamma_j) \\ &= \Gamma_a - \frac{1}{4} \varepsilon_{ij} \begin{cases} 0, & \text{如果 } i \neq a \neq j, \\ -2\Gamma_i, & a = i \neq j, \\ +2\Gamma_j, & a = j \neq i. \end{cases} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad S(R)\Gamma_a S(R)^{-1} &= \Gamma_a + \frac{1}{2} \varepsilon_{aj} \Gamma_j - \frac{1}{2} \varepsilon_{ia} \Gamma_i \\ &= \Gamma_a + \varepsilon_{aj} \Gamma_j. \end{aligned}$$

$$\text{而} \quad R = \prod_a R_a,$$

每一 R_a 相当于无穷小的变换. 如是

$$S(R) = \prod_a S(R_a).$$

$$\begin{aligned} \text{例如:} \quad \Gamma'_1 &= \cos \theta \Gamma_1 - \sin \theta \Gamma_2, \\ \Gamma'_2 &= \sin \theta \Gamma_1 + \cos \theta \Gamma_2, \end{aligned} \quad (16.50)$$

即表示在 2 维空间的转动

$$\Gamma'_a = \Gamma_a, \quad a = 3, 4, \dots, 2n.$$

若 θ 为无穷小的转角

$$e_{12} = -\theta = -e_{21},$$

$$S = 1 - \frac{1}{4} e_{12} \Gamma_1 \Gamma_2 - \frac{1}{4} e_{21} \Gamma_2 \Gamma_1 = 1 + \frac{1}{2} \theta \Gamma_1 \Gamma_2.$$

若 θ 不为无穷小, 则有

$$\begin{aligned} S &= e^{\frac{\theta}{2} \Gamma_1 \Gamma_2}, \\ \Gamma'_1 &= S \Gamma_1 S^{-1}, \\ \Gamma'_2 &= S \Gamma_2 S^{-1}. \end{aligned} \quad (16.51)$$

将 (16.51) 式对 θ 求微商,

$$\frac{d\Gamma'_1}{d\theta} = S \left[\frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{2}, \Gamma_1 \right] S^{-1} = -S \Gamma_2 S^{-1} = -\Gamma'_2.$$

同样得

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma'_2}{d\theta} &= S \left[\frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{2}, \Gamma_2 \right] S^{-1} \\ &= S \Gamma_1 S^{-1} = \Gamma'_1. \end{aligned} \quad (16.52)$$

显然, (16.52) 两微分方程就是 (16.50) 所满足的微分方程. 在这里 S 与 Γ 空间有密切的关系. 只要求得 R 的本征值即得到了 S 的本征值, 这样也就得到了 M_1, M_2 的本征值.

定理 任何一 $2n \times 2n$ 空间的正交矩阵 R , 都可通过相似变换变成区对角矩阵. 即总可找到矩阵 T , $R = T D T^{-1}$, 其中 D 为区对角矩阵, 而 $T \bar{T} = I$. 区对角矩阵的形式如下:

$$D = \left(\begin{array}{cc|cc|cc|c} \cos \theta_1 & -\sin \theta_1 & & & & & \\ \sin \theta_1 & \cos \theta_1 & & & & & \\ \hline & & \cos \theta_2 & -\sin \theta_2 & & & \\ & & \sin \theta_2 & \cos \theta_2 & & & \\ \hline & & & & \cos \theta_3 & -\sin \theta_3 & \\ & & & & \sin \theta_3 & \cos \theta_3 & \\ \hline & & & & & & \ddots \end{array} \right) \quad (16.53)$$

在这里不予证明。

物理学中常用的矩阵不外乎有三种：厄米矩阵、么正矩阵、正交矩阵。它们都可变成区对角矩阵。

在三度空间中的区对角矩阵就是有名的哈密顿定理。即

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

它表示在三度空间中，选一个方向旋转一角度 θ 。在四度空间中，即洛仑兹变换，它相当于选定某一方向加速，然后再转动一角度，虚的角度表示加速，实的角度表示转动。

如果用 T 把 R 变成区对角矩阵，即 $R = TDT^{-1}$ ，则

$$S(R) = S(T)S(D)S(T)^{-1}. \quad (16.54)$$

所以 $S(R)$ 的本征值就等于 $S(D)$ 的本征值，

$$\begin{aligned} S(D) &= e^{\frac{\theta_1}{2} \Gamma_1 \Gamma_2 + \frac{\theta_2}{2} \Gamma_3 \Gamma_4 + \cdots + \frac{\theta_n}{2} \Gamma_{2n-1} \Gamma_{2n}} \\ &= e^{-\frac{i}{2} \sum_{i=1}^n \theta_i (\sigma_x)_i}, \end{aligned} \quad (16.55)$$

M_{\pm} 表式中的 $\Gamma_1 \Gamma_2, \Gamma_3 \Gamma_4, \dots$ ，都是表示在 $2n$ 维空间的转动是正交矩阵，也是一种 S ，对应于某种 S 有相当于一种 R ，把 R 转变成对角矩阵 D ， S 就变成 $S(D)$ ，如是 $S(R)$ 的本征值立即可以求得。

总之，一种 S 表示一种转动，也相应有一种 T 把 R 转成区对角矩阵 D 就大大简化。所谓区对角化就是在空间中选某种基矢，并在空间 12, 34 等处转动某角度，由于各种转动都是独立与其他无关。这样可个别找到本征值。因此，也就找到了所有的本征值和所有的本征态。 $S(R)$ 的本征值共有 2^n 个，因为在

$\prod_{i=1}^n e^{\pm \frac{i}{2} \theta_i}$ 中有 2^n 个 \pm 号。这样就把巨大的矩阵由 2^{2n} 维变到 $2n$

维空间来求解。

对于伊辛模型 M_{\pm} 是某种 R_{\pm} 的 $S=S(R_{\pm})$. 因为

$$[M_{\pm}, \Gamma_{2n+1}] = 0,$$

又

$$(1 + \Gamma_{2n+1})(1 - \Gamma_{2n+1}) = 0,$$

因此

$$[(1 + \Gamma_{2n+1})M_+, (1 - \Gamma_{2n+1})M_-] = 0, \quad (16.56)$$

如是可以将 $(1 + \Gamma_{2n+1})M_+$ 和 $(1 - \Gamma_{2n+1})M_-$ 同时对角化. Γ_{2n+1} 与所有的 Γ 以及 M_+ , M_- 都对易,

$$\Gamma_{2n+1} = \left(\begin{array}{c|c} \begin{matrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & \ddots \\ & & & & 1 \end{matrix} & 0 \\ \hline 0 & \begin{matrix} -1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & \ddots \\ & & & & -1 \end{matrix} \end{array} \right), \quad (16.57)$$

它表示

$$\frac{1}{2}(1 \pm \Gamma_{2n+1})M_{\pm} \text{ 的本征值} = \begin{cases} M_{\pm} \text{ 的本征值, 如果 } \Gamma_{2n+1} = \pm 1; \\ 0, \text{ 如果 } \Gamma_{2n+1} = \mp 1. \end{cases}$$

也即

$$M_1, M_2 \text{ 的本征值} = \begin{cases} M_+ \text{ 的本征值, 如果 } \Gamma_{2n+1} = 1; \\ M_- \text{ 的本征值, 如果 } \Gamma_{2n+1} = -1. \end{cases}$$

所以求 M_1, M_2 的本征值就要解 $2n \times 2n$ 的矩阵 R_{\pm} .

以下的运算是把 R_{\pm} 再化简成 2 维进行求解.

$$\begin{aligned} M_{\pm} &= e^{i\beta(\Gamma_1\Gamma_2 + \Gamma_3\Gamma_4 + \cdots)} e^{i\beta'(\Gamma_2\Gamma_3 + \Gamma_4\Gamma_5 + \cdots + \Gamma_{2n-2}\Gamma_{2n-1} \mp \Gamma_{2n}\Gamma_1)} \\ &\equiv S(R_{\pm}). \end{aligned} \quad (16.58)$$

$$R_{\pm} = \begin{pmatrix} \begin{array}{c|c|c} \cosh 2\beta & -i \sinh 2\beta & \\ i \sinh 2\beta & \cosh 2\beta & \\ \hline 0 & \cosh 2\beta & -i \sinh 2\beta \\ i \sinh 2\beta & \cosh 2\beta & \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ \dots \\ 0 \end{array} \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \begin{array}{c|c|c|c|c} \cosh 2\beta' & 0 & 0 & 0 & \mp i \sinh 2\beta' \\ \hline 0 & \cosh 2\beta' & -i \sinh 2\beta' & \\ i \sinh 2\beta' & \cosh 2\beta' & & \\ \hline 0 & 0 & \cosh 2\beta' & -i \sinh 2\beta' \\ i \sinh 2\beta' & \cosh 2\beta' & & \\ \hline 0 & 0 & \cosh 2\beta' & -i \sinh 2\beta' \\ i \sinh 2\beta' & \cosh 2\beta' & & \\ \hline \pm i \sinh 2\beta' & 0 & 0 & 0 & \cosh 2\beta' \end{array} \end{pmatrix}$$

以上各区的矩阵相当于在 12, 34, 56, ... 或 23, 45, 67... 空间的转动 $i\beta$ 或 $i\beta'$.

令

$$A = \begin{pmatrix} \cosh 2\beta & -i \sinh 2\beta \\ i \sinh 2\beta & \cosh 2\beta \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} \cosh 2\beta' & 0 \\ 0 & \cosh 2\beta' \end{pmatrix},$$

$$C = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -i \sinh 2\beta' & 0 \end{pmatrix}, \quad C^+ = \begin{pmatrix} 0 & i \sinh 2\beta' \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

故 R_{\pm} 化为

$$R_{\pm} = \begin{pmatrix} A & & & & B & C & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \mp C^+ \\ & A & & & C^+ & B & C & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ & & A & & 0 & C^+ & B & C & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ & & & \ddots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ & & & & A & \mp C & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & C^+ & B \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} AB & AC & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \mp AC^+ \\ AC^+ & AB & AC & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & AC^+ & AB & AC & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & AC^+AB & AC \\ \mp AC & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & AC^+ & AB \end{pmatrix}. \quad (16.59)$$

容易看出以上矩阵每一行移一位恰是下一行. 最后一位不改变符号的为周期矩阵, 改变符号者为赓周期矩阵. 周期性或赓周期性矩阵的解是固定的.

设 R_{\pm} 的本征矢为 ψ_{\pm} , 其本征态方程为

$$R_{\pm} \psi_{\pm} = \text{常数} \psi_{\pm}.$$

令

$$\psi_{\pm} = \begin{pmatrix} \lambda \xi \\ \lambda^2 \xi \\ \vdots \\ \lambda^n \xi \end{pmatrix},$$

其中, λ 是常数, $\xi = \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix}$, ξ_i 均为数字, 则

[illegible]

取 $\lambda^n = -1$, 则

$$R_{\pm}\psi_{\pm}=\begin{bmatrix} \left(AB+\lambda AC+\frac{1}{\lambda}AC^{+}\right)\lambda\xi \\ \left(AB+\lambda AC+\frac{1}{\lambda}AC^{+}\right)\lambda^2\xi \\ \\ \left(AB+\lambda AC+\frac{1}{\lambda}AC^{+}\right)\lambda^n\xi \end{bmatrix}$$

因此, 变成解 $2n$ 矩阵 R_{\pm} 的本征值问题.

$$\begin{aligned} \diamond \quad c &= \cosh 2\beta, & s &= \sinh 2\beta, \\ c' &= \cosh 2\beta', & s' &= \sinh 2\beta', \end{aligned}$$

$$A = \begin{pmatrix} c & -is \\ is & c \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} c' & 0 \\ 0 & c' \end{pmatrix},$$

$$C = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -is' & 0 \end{pmatrix}, \quad C^+ = \begin{pmatrix} 0 & is' \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

取

$$\lambda = e^{i\pi r/n}, \quad \begin{pmatrix} \text{对 } R_+, r=1, 3, \dots, 2n-1 \\ \text{对 } R_-, r=0, 2, 4, \dots, 2n-2 \end{pmatrix}.$$

因此只需解 2×2 矩阵即可.

$$Z_r = AB + \lambda AC + \frac{1}{\lambda} AC^+ = AB + e^{\frac{\lambda \cdot \lambda}{2}} AC + e^{\frac{-\lambda \cdot \lambda}{2}} AC^+$$

$$= A \begin{pmatrix} c' & ie^{-\frac{i\pi r}{n}} s' \\ -ie^{\frac{i\pi r}{n}} s' & c' \end{pmatrix}.$$

$$\begin{aligned} \det Z_r &= \det A \cdot (c'^2 - s'^2) = \det A \cdot (\cosh^2 2\beta' - \sinh^2 2\beta') \\ &= \det A = c^2 - s^2 = 1. \end{aligned}$$

显然 $Z_r = e^{\theta_r}$ 是一个本征值, 另一个本征值为 $e^{-\theta_r}$.

$$\begin{aligned} \cosh \theta_r &= \frac{1}{2} \text{trace} Z_r \\ &= \frac{1}{2} [cc' - e^{\frac{i\pi r}{n}} ss' + cc' - e^{-\frac{i\pi r}{n}} ss'] \\ &= cc' - \cosh\left(\frac{\pi r}{n}\right) ss'. \end{aligned}$$

矩阵变成对角化矩阵后, 它的行列式是对角矩阵元之积, 它的迹是对角矩阵元之和. 即, 本征值之积是1, 本征值之和是 Z_r 之迹.

严格地讲, 这是唯一合作现象有相变的解析解.

$$M_+ \text{ 的本征值} = \exp\left[\frac{1}{2}(\pm\theta_1 \pm \theta_2 \pm \cdots \pm \theta_{2n-1})\right], \quad (16.60)$$

$$M_- \text{ 的本征值} = \exp\left[\frac{1}{2}(\pm\theta_0 \pm \theta_1 \pm \cdots \pm \theta_{2n-2})\right]. \quad (16.61)$$

因为 Γ_{2n+1} 与 M_{\pm} 对易, 即

$$[\Gamma_{2n+1}, M_{\pm}] = 0,$$

所以 M_{\pm} 的所有的本征矢, 也是 Γ_{2n+1} 的本征矢.

$$M = \frac{1}{2}(1 + \Gamma_{2n+1})M_+ + \frac{1}{2}(1 - \Gamma_{2n+1})M_-.$$

我们规定

$$\theta_0 = 2(\beta' - \beta),$$

可以验证 $\frac{1}{2}(1+\Gamma_{2n+1})$ 只选取 M_+ 的本征值

$$\exp\left[\frac{1}{2}(\pm\theta_1 \pm \theta_2 \pm \cdots \pm \theta_{2n+1})\right]$$

中有偶数个“-1”符号的那些值, $\frac{1}{2}(1-\Gamma_{2n+1})$ 对 M_- 的本征值做类似的选取.

以上可参阅 B. Kanfman 文章 [Phys. Rev., 76., 1232 (1949)].

例如: $n=1$, 则有

$$\theta_0 = 2(\beta' - \beta), \quad \theta_1 = 2(\beta' + \beta) > 0.$$

$$\begin{aligned} \text{直接验证: } M_{\pm} &= \alpha e^{i\beta\Gamma_1\Gamma_2} e^{\mp i\beta'\Gamma_2\Gamma_1} \\ &= e^{i(\beta \pm \beta')\Gamma_1\Gamma_2}, \end{aligned}$$

$$\text{而} \quad \Gamma_3 \equiv i\Gamma_1\Gamma_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\text{因此} \quad M_{\pm} = e^{(\theta \pm \theta')\Gamma_3},$$

$$\text{所以} \quad M_1 M_2 = \frac{\alpha}{2} [(1+\Gamma_3)M_+ + (1-\Gamma_3)M_-]$$

$$= \alpha \begin{pmatrix} e^{\beta+\beta'} & 0 \\ 0 & e^{\beta'-\beta} \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} e^{\frac{\theta_1}{2}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{\theta_2}{2}} \end{pmatrix}.$$

由此可见这个规定是正确的, 因为 $n=1$, 则只有 $\pm\theta_1$ 和 θ_2 , 在 M_{\pm} 的本征值中都没有两个“负”号. 显然直接验证的结果是符合以上规定的.

记住以下关系:

(i) 如果 β 与 β' 对换, 则

$$\theta_0 \rightarrow -\theta_0, \quad \theta_{i \neq 0} \rightarrow \theta_{i \neq 0} (\text{不变}), \quad \theta_{i \neq 0} = \theta_{2n+1-i}.$$

$$(ii) \sinh 2\beta \sinh 2\beta' = 1.$$

$$\text{因有} \quad \tanh 2\beta = e^{\frac{+2\varepsilon}{kT}} = e^{-2\beta'} < 1,$$

$$\sinh 2\beta = \frac{2 \tanh \beta}{1 - \tanh^2 \beta} = \frac{1}{\sinh 2\beta'},$$

$$\text{所以} \quad \sinh 2\beta' \sinh 2\beta = 1.$$

$$(iii) \text{定义} \quad \sinh 2\beta_c \equiv 1.$$

如果令 $\sinh 2\beta = \sinh 2\beta'$, 就定出了临界温度 T_c , 出现相变现象. 早在昂萨格解以前就有人猜想, 它包含一种拓扑的看法, 不在此详述. 现在用昂萨格解把它严格解出来.

$$\text{当 } T=0 \text{ 时, } \beta=0,$$

$$\beta' = \infty.$$

$$\text{又} \quad T \equiv T_c, \quad \beta = \beta' = \beta_c,$$

$$\sinh 2\beta_c = 1.$$

$$\begin{cases} T > T_c, \theta_0 \equiv 2(\beta' - \beta) < 0, \\ T < T_c, \theta_0 > 0. \end{cases}$$

$\theta_0 = 2(\beta' - \beta)$, 所以 θ_0 是一直线.

其他 $\theta_{r \neq 0}$ 曲线是对称的, 见图 16.6.

当 $n \rightarrow \infty$ 时,

$$\cosh \theta_{r+1} - \cosh \theta_r \equiv \Delta(\cosh \theta_r)$$

$$\cong \frac{\pi}{n} \sin\left(\frac{r\pi}{n}\right) (\sinh 2\beta)(\sinh 2\beta') \sim O\left(\frac{1}{n}\right).$$

如果 $0 \leq r < n$ 则 $\Delta \cosh \theta_r > 0$, 所以 $\theta_0 < \theta_1 < \theta_2 \cdots < \theta_n$, 上凹曲线不断上升. 而当 $r \geq n$ 时, 上凹曲线又往下降. 并且可以看到

θ_0 与 $\theta_1 = \theta_{2n-1}$ 之差并不总是 $O\left(\frac{1}{n}\right)$.

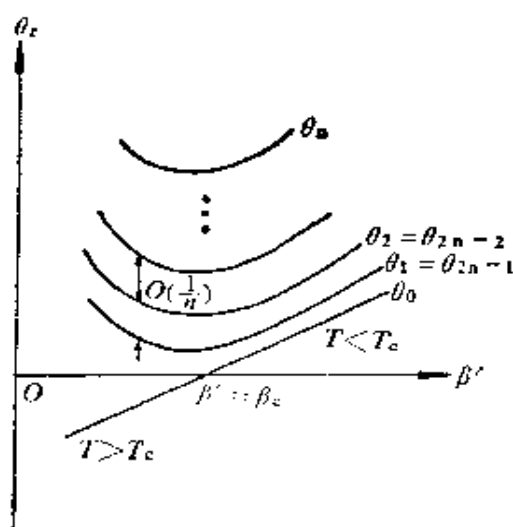


图 16.6

因为

$$M_+ \text{ 的最大本征值为 } m_+ = \exp\left[\frac{1}{2}(\theta_1 + \theta_3 + \cdots + \theta_{2n-1})\right],$$

$$M_- \text{ 的最大本征值为 } m_- = \exp\left[\frac{1}{2}(\theta_0 + \theta_2 + \cdots + \theta_{2n-2})\right],$$

$$\text{所以 } \frac{m_-}{m_+} = e^{\frac{1}{2}[(\theta_0 - \theta_1) + (\theta_2 - \theta_3) + \cdots + (\theta_{2n-2} - \theta_{2n-1})]}.$$

$$\begin{aligned} \text{又因为 } \theta_2 - \theta_3 + \theta_{2n-2} - \theta_{2n-1} &= (\theta_2 - \theta_3) + (\theta_{2n-2} - \theta_{2n-1}) \\ &= (\theta_2 - \theta_3) - (\theta_1 - \theta_2) \sim O\left(\frac{1}{n^2}\right), \end{aligned}$$

所以 n 项之和应为

$$(\theta_2 - \theta_3) + (\theta_4 - \theta_5) + \cdots + (\theta_{2n-2} - \theta_{2n-1}) \sim O\left(\frac{1}{n}\right).$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时, 上式 $O\left(\frac{1}{n}\right) \rightarrow 0$, 所以

$$\frac{m_-}{m_+} \rightarrow e^{\frac{1}{2}(\theta_0 - \theta_1)},$$

即只考虑第一项就可以了.

高温时, $T > T_c$, $\theta_0 = 2(\beta' - \beta) < 0$,

$$\text{所以 } \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m_-}{m_+} = e^{\frac{1}{2}\theta_0} < 1.$$

高温时 M 只有一个最大本征值 m_+ .

低温时 $T < T_c$, $\theta_0 > 0$,

$$|\theta_0 - \theta_1| \sim O\left(\frac{1}{n}\right),$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m_-}{m_+} = 1. \quad (16.62)$$

因此, 当 $n \rightarrow \infty$ 时, $L \rightarrow \infty$,

$$Q_{L \times n} \rightarrow a^{nL} \begin{cases} 2m_+^L, & \text{当 } T < T_c, \\ m_+^L, & \text{当 } T > T_c. \end{cases}$$

取对数除以 nL 得

$$\begin{aligned} -\frac{\ln Q_{n \times L}}{nL} &= \ln a + \frac{1}{n} \ln m_+ \\ &= \ln a + \frac{1}{2n} \sum_{r \text{ 取奇}} \theta_r. \end{aligned} \quad (16.63)$$

这就是昂萨格方程.

令 $\omega = \frac{r\pi}{n}$, 则 $\frac{1}{2} \cdot \frac{n}{\pi} \Delta\omega = \frac{1}{2} \Delta r$. 因 $\Delta r = 2$, 所以 $\Delta\omega =$

$\frac{2\pi}{n}$. 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 昂萨格方程可写成积分

$$\begin{aligned} -\frac{F}{kT} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln Q_n \\ &= \ln a + \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \theta(\omega) d\omega. \end{aligned}$$

计算此方程可得以下数值:

$$-F \rightarrow -F_c = kT_c(0.9296),$$

$$S \rightarrow S_c = k \ln(1.358 \dots).$$

这两个函数是连续的, 但在求导数时, 出现不连续性.

$$\begin{aligned} C \rightarrow k \frac{2}{\pi} \left(\ln \operatorname{ctg} \frac{\pi}{8} \right)^2 \times \\ \left[\ln \left| \frac{\sqrt{2}}{-\frac{\varepsilon}{kT} + \frac{\varepsilon}{kT_c}} \right| - 1 - \frac{1}{4} \pi \right]. \end{aligned} \quad (16.64)$$

由此可见, 当

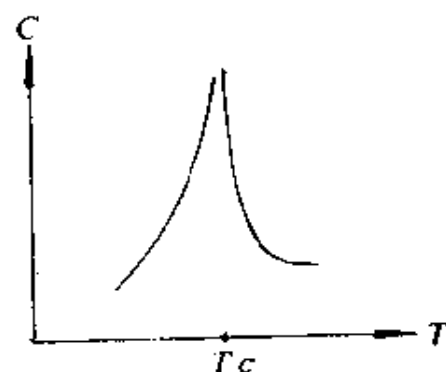


图 16.7

$$\left| 1 - \frac{e}{kT} + \frac{e}{kT_c} \right| = 0$$

时出现对数的奇异点, 见图 16.7.

为了更明显地看出相变现象, 再来研究铁磁性.

$$M = \left\langle \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \right\rangle.$$

由泡利矩阵与 Γ 矩阵的关

系知:

$$(\sigma_z)_1 = \Gamma_{11},$$

$$\begin{aligned} (\sigma_z)_2 &= 1 \times \sigma_z \times 1 \times \cdots \\ &= i\Gamma_{11}\Gamma_{22}\Gamma_{33}, \end{aligned}$$

$$(\sigma_z)_3 = i^2\Gamma_{11}\Gamma_{22}\Gamma_{33}\Gamma_{44}\Gamma_{55}.$$

显然, $(\sigma_z)_i$ 随着脚标 i 的增大越来越复杂. 利用旋量分析法, 对有磁场存在的情形, 基本上是解不出的, 除非在非常简单的特例情形.

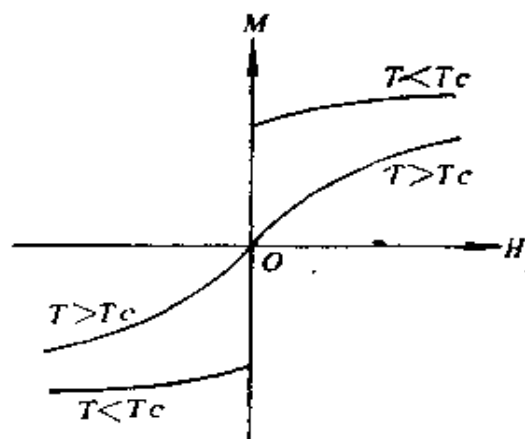


图 16.8

既然我们知道所有 M, M_z 的本征值和本征态, 我们就可以把它展开成磁场 H 的微扰级数只取其一次级数,

$$M = M_1 M_z \left(1 + \frac{\mu H}{kT} \sum (\sigma_z)_i + \cdots \right).$$

在这里主要计算 $\frac{\mu H}{kT} \sum (\sigma_z)_i$ 的本征值.

$$\frac{1}{2} (1 + \Gamma_{2n+1}) M_{\pm} \psi_{\pm} = m_{\pm} \psi_{\pm}.$$

$T > T_c$ 时, M 的最大值不简并, 本征态为 ψ_+ , 所以

$$\langle \psi_+ | M_1 M_z \sum (\sigma_z)_i | \psi_+ \rangle = m_+ \langle \psi_+ | \sum (\sigma_z)_i | \psi_+ \rangle.$$

因为 Γ_{2n+1} 与所有的 σ_z 反对易, 即

$$\{\Gamma_{2n+1}, (\sigma_z)_i\} = 0,$$

而 $(\Gamma_{2n+1})\psi_+ = \psi_+$,

所以 $\langle \psi_+ | \sum (\sigma_z)_i \Gamma_{2n+1} | \psi_+ \rangle = -\langle \psi_+ | \Gamma_{2n+1} \sum (\sigma_z)_i | \psi_+ \rangle$,

即 $\langle \psi_+ | \sum (\sigma_z)_i | \psi_+ \rangle = 0$.

$T < T_c$ 时, 有两个态是简并的, $m_+ = m_-$ (本征值相同), 因此不仅计算对角矩阵元 (为零), 还要考虑非对角的矩阵元,

$$\langle \psi_- | \sum (\sigma_z)_i \Gamma_{2n+1} | \psi_+ \rangle = -\langle \psi_- | \Gamma_{2n+1} \sum (\sigma_z)_i | \psi_+ \rangle \neq 0.$$

由昂萨格解, 我们知道了 ψ_+ , ψ_- . 因此就可用微扰法求得有限数值. 最早昂萨格本人计算过这些数值. 后来杨振宁也计算过 [见 C. Y. Yang, Phys. Rev., 85, 808 (1952)]. 要获得磁场 $H \neq 0$ 和三维空间的解析解一直是理论物理学家的愿望, 但二十多年来他们作过不少探索工作, 结果都是失败的. 希望不久的将来, 物理学者能够解决这一问题.

现在再来研究格气的情形. 由前面表 13.2 所列出的格气与伊辛模型的对应关系知道, 有了伊辛模型的有关函数, 就可以推出格气的函数. 现由昂萨格解求出了二维伊辛模型中磁场与磁化强度的关系如图 16.9 所示.

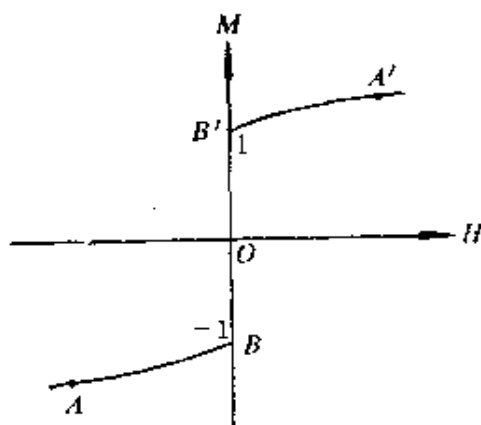


图 16.9

当 $H = 0$ 时, B' 的磁化强度 $M > 0$, B 的磁化强度 $M < 0$.

根据伊辛模型与格气的对比关系, 可以绘出格气的相应曲线, 如图 16.10.

不难看出图 16.9 的曲线是对称的,

$$-H_{A'} = H_A. \quad (16.65)$$

A 与 A' 处的亥姆霍兹自由能相等, 即

$$F_A = F_{A'}. \quad (16.66)$$

因为磁化强度与密度成正比, 即

$$M \sim \rho,$$

所以 $A'B'$ 处对应于高密度, 即相当于液相, AB 处对应于低密度, 即相当于气相.

对应于格子模型, 则有

$$p_{A'} - p_A = -2\mu H_A > 0. \quad (16.67)$$

这表明 A 处的压力低于 A' 处的压力.

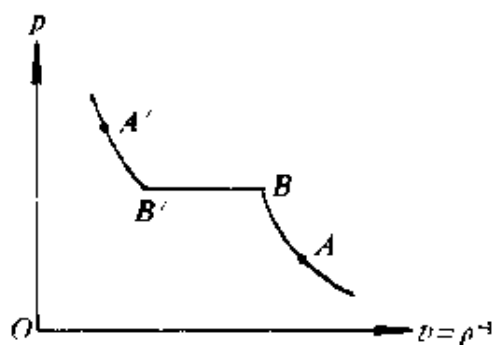


图 16.10

又有关系

$$\rho_A + \rho_{A'} = 1. \quad (16.68)$$

它表明如果被占据的格点是气体, 则未被占据的格点就是液体. 因此对格子模型来说, 整个的格点不是被气体就是被液体所占据. 这就是相应的最大密度. (按格子模型规定, 被占据的格点都是自旋向上的 N_{\uparrow} .)

由格子与伊辛模型对应关系知

$$y_A y_{A'} = e^{\frac{nu}{kT} + \frac{2\mu(H_A + H_{A'})}{kT}}.$$

因有 (16.65) 式, 所以

$$y_A y_{A'} = e^{\frac{nu}{kT}} = e^{\frac{4n\epsilon}{kT}} \text{ (常数), (因为 } u = 4\epsilon). \quad (16.69)$$

格子的气态状态方程, 我们可以用熟悉的梅耶第一定理作维里展开, 即

$$\left(\frac{p}{kT}\right)_{\text{气相}A} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l y_A^l, \quad (16.70)$$

$$(\rho)_{\text{气相}A} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l y_A^l. \quad (16.71)$$

那么格气的液态方程应具有什么样的形式呢?

利用 (16.67) 式和 $y_A = e^{\frac{nu}{2kT} + \frac{2\mu H_A}{kT}}$ 表式知道

$$\ln y_A = \frac{nu}{2kT} + \frac{2\mu H_A}{kT},$$

即
$$-\frac{2\mu H_A}{kT} = \frac{nu}{2kT} - \ln y_A. \quad (16.72)$$

将 (16.72) 代入 (16.67) 式得

$$\frac{p_{A'}}{kT} = \frac{p_A}{kT} - \frac{2\mu H_A}{kT}, \quad (16.73)$$

即
$$\frac{p_{A'}}{kT} = \frac{p_A}{kT} + \frac{nu}{2kT} - \ln y_A. \quad (16.74)$$

取 (16.69) 式的对数得

$$\ln y_A = \frac{nu}{kT} - \ln y_{A'}. \quad (16.75)$$

将 (16.75) 代入 (16.74) 式得

$$\frac{p_{A'}}{kT} = \frac{p_A}{kT} - \frac{nu}{2kT} + \ln y_{A'}. \quad (16.76)$$

将 (16.70) 式代入 (16.76) 式得

$$\begin{aligned} \frac{p_{A'}}{kT} &= \ln y_{A'} - \frac{nu}{2kT} + \sum_{i=1}^{\infty} b_i y_{A'}^i \\ &= \ln y_{A'} - \frac{nu}{2kT} + \sum_{i=1}^{\infty} b_i \left(\frac{1}{y_{A'}} e^{\frac{nu}{kT}} \right)^i \\ &= \ln y_{A'} - \frac{2ne}{kT} + \sum_{i=1}^{\infty} b_i \left(\frac{1}{y_{A'}} e^{\frac{4ne}{kT}} \right)^i. \end{aligned} \quad (16.77)$$

(16.77) 式就是液态的状态方程(维里展开), 可以看到展开式

中是用 $\frac{1}{y}$ 而不是 y ，这是因为在液态的 y 值等于气态的 $\frac{1}{y}$ 乘以常数 $e^{\frac{4n\epsilon}{kT}}$ ，反之气态的 y 值等于液态的 $\frac{1}{y}$ 乘以常数 $e^{\frac{4n\epsilon}{kT}}$ 。所以在气态的 y 级数展开，在液态就有 $\frac{1}{y}$ 级数的展开。可以证明这些级数的展开都是收敛的。

维里展开对一切气体都是适用的，不限于格气。但是以上的这种展开仅适用于格气，普通的液体没有这种现象，也许对液态的惰性气体在临界处还可适用。

第四章 量子统计法

§17 量子统计中的维里展开式

在高温情况下, 我们可以忽略量子力学的关系, 用维里展开求出温度和密度的关系, 即梅耶的定理. 另外我们也研究过在低温情况下, 非自由粒子的任何宏观系统是否也可以用维里展开.

N 个粒子组成的非理想气体, 其哈密顿量为

$$H(N) = -\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j} u_{ij}, \quad (17.1)$$

其中 $u_{ij} = u(\mathbf{r}_{ij}) = u(r_{ij})$, 为简便计只考虑二体势. 当然也可以考虑多于二体的相互作用.

在一容积 V 的边界上, 满足周期性条件, 则有以下本征值方程:

$$H(N)\psi_i(1, 2, \dots, N) = E_i\psi_i(1, 2, \dots, N), \quad (17.2)$$

其中, E_i 为本征值, ψ_i 为本征态.

如果粒子服从玻色统计, 任意对调粒子都不会改变波函数, 我们用 S (对称之意) 来表示, 即

$$\psi_i = \psi_i^S(1, 2, \dots, N) = \psi_i^S(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \dots, \mathcal{P}_N), \quad (17.3)$$

在此, $1=r_1$ 或 K_1 , $2=r_2$ 或 K_2 , $3=r_3$ 或 K_3 ..., \mathcal{P} 表示对调、

置换的符号, $\mathcal{P} = \begin{pmatrix} 1, & 2, & \dots, & N \\ \mathcal{P}_1, & \mathcal{P}_2, & \dots, & \mathcal{P}_N \end{pmatrix}$.

$$E_i = E_i^S.$$

如果粒子服从费米统计, 则对调偶次不变号, 对调奇次改变符号为负, 我们用 A (反对称之意) 来表示,

$$\psi_i = \psi_i^A(1, 2, \dots, N) = (-1)^{\mathcal{P}} \psi_i^A(\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2 \dots \mathcal{P}_N), \quad (17.4)$$

$$E_i = E_i^A.$$

在这两种情况下，波函数都是归一的，即

$$\int |\psi_i|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N = 1. \quad (17.5)$$

配分函数

$$Q_N = \begin{cases} \sum_{\text{所有的 } E_i^S} e^{-\beta E_i^S}, & \text{玻色统计,} \\ \sum_{\text{所有的 } E_i^A} e^{-\beta E_i^A}, & \text{费米统计.} \end{cases} \quad (17.6)$$

除此之外，我们再增加一种统计即玻尔兹曼量子统计（这是为纪念玻尔兹曼而定名的）的配分函数

$$Q_N^B \equiv \frac{1}{N!} \sum_{\text{所有的 } E_i} e^{-\beta E_i}. \quad (17.7)$$

在这里它把全部哈密顿能量都包括进来，不论对称与反对称的能量，然后再除以 $N!$ ，这样就可以证明 $V \rightarrow \infty$ 时，有极限。

$$\text{令} \quad W_N^B \equiv e^{-\beta H(N)} \quad (17.8)$$

为一算符，则有以下矩阵元：

$$\begin{aligned} & \langle 1', 2', \dots, N' | W_N^B | 1, 2, \dots, N \rangle \\ &= \sum_{\text{所有的 } \psi_i} \psi_i(1', 2', \dots, N') \psi_i^*(1, 2, \dots, N) e^{-\beta E_i}. \end{aligned} \quad (17.9)$$

证：取 $|1, 2, \dots, N\rangle = |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle = |\mathbf{r}_i\rangle$ 代表所有 N 粒子的坐标本征态，

$$\langle \mathbf{r}_i' | W_N^B | \mathbf{r}_i \rangle = \sum_{a, b} \langle \mathbf{r}_i' | b \rangle \langle b | W_N^B | a \rangle \langle a | \mathbf{r}_i \rangle. \quad (17.10)$$

取哈密顿量的本征态作基矢

$$\begin{aligned} H(N) |a\rangle &= E_a |a\rangle, \\ W_N^B |a\rangle &= e^{-\beta E_a} |a\rangle. \end{aligned} \quad (17.11)$$

所以 $\langle b|W_N^S|a\rangle = e^{-\beta E_a}\delta_{ab}.$ (17.12)

如 $\langle b|$ 与 $|a\rangle$ 是正交归一的, 则(17.12)即成立.

a 投影在 r_i 上就有

$$\langle r_i|a\rangle = \psi_a(r_i). \quad (17.13)$$

取(17.13)式的复共轭有

$$\langle a|r_i\rangle = \psi_a^*(r_i). \quad (17.14)$$

将(17.13)和(17.14)式代入到(17.10)式得

$$\begin{aligned} & \langle 1', 2', \dots, N'|W_N^S|1, 2, \dots, N\rangle \\ &= \sum_{\text{所有 } \psi_i} \psi_i(1', 2', \dots, N') \psi_i^*(1, 2, \dots, N) e^{-\beta E_i^S}. \end{aligned}$$

所以(17.9)得证.

定义 两个算符 W_N^S 和 W_N^A , 它们的矩阵元是 分别取对称部分和反对称部分再乘以 $N!$, 即

$$\begin{aligned} & \langle 1', \dots, N'|W_N^S|1, \dots, N\rangle \\ & \equiv N! \sum_{\text{所有 } \psi_i^S} \psi_i^S(1', \dots, N') \psi_i^{S*}(1, \dots, N) e^{-\beta E_i^S}, \\ & \langle 1', \dots, N'|W_N^A|1, \dots, N\rangle \\ & \equiv N! \sum_{\text{所有 } \psi_i^A} \psi_i^A(1', \dots, N') \psi_i^{A*}(1, \dots, N) e^{-\beta E_i^A}. \quad (17.15) \end{aligned}$$

于是就可以证明以下定理:

定理 对称的和反对称的矩阵元可以由以下公式用玻尔兹曼矩阵元(W_N^B)来表示:

$$\begin{aligned} & \langle 1', \dots, N'|W_N^S|1, \dots, N\rangle \\ &= \sum_{\mathscr{P}'} \langle 1', \dots, N'|W_N^B|1, \dots, N\rangle. \quad (17.16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle 1', \dots, N'|W_N^A|1, \dots, N\rangle \\ &= \sum_{\mathscr{P}'} (-1)^{\mathscr{P}'} \langle 1', \dots, N|W_N^B|1, \dots, N\rangle, \quad (17.17) \end{aligned}$$

其中 \mathcal{P}' 表示 $1', \dots, N'$ 的排列.

证明:

$$\sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P} \psi_i(1, 2, \dots, N) = \begin{cases} 0, & \text{如果 } \psi_i \neq \psi_i^S; \\ N! \psi_i^S, & \text{如果 } \psi_i = \psi_i^S. \end{cases} \quad (17.18)$$

$$\sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} \psi_i(1, 2, \dots, N) = \begin{cases} 0, & \text{如果 } \psi_i \neq \psi_i^A; \\ N! \psi_i^A, & \text{如果 } \psi_i = \psi_i^A. \end{cases} \quad (17.19)$$

上两式只能在完全对称或完全反对称的波函数才不为零, 部分对称和部分反对称的波函数, 则在两种求和下都为零. 利用(17.9)式和(17.16), (17.17)式即可以证明此定理.

利用波函数的归一化关系可以写出配分函数

$$\begin{aligned} Q_N^B &= \frac{1}{N!} \sum_{\text{所有的 } E_i} e^{-\beta E_i} \\ &= \frac{1}{N!} \int \prod_i^N d\mathbf{r}_i \langle \mathbf{r}_i | W_N^B | \mathbf{r}_i \rangle. \end{aligned} \quad (17.20)$$

对费米统计,

$$Q_N^A = \frac{1}{N!} \int \prod_i^N d\mathbf{r}_i \langle \mathbf{r}_i | W_N^A | \mathbf{r}_i \rangle = \sum_{\text{所有的 } E_i^A} e^{-\beta E_i^A}. \quad (17.21)$$

对玻色统计,

$$Q_N^S = \frac{1}{N!} \int \prod_i^N d\mathbf{r}_i \langle \mathbf{r}_i | W_N^S | \mathbf{r}_i \rangle = \sum_{\text{所有的 } E_i^S} e^{-\beta E_i^S}. \quad (17.22)$$

又可写成统一的形式,

$$Q_N^a = \frac{1}{N!} \int \prod_i^N d\mathbf{r}_i \langle \mathbf{r}_i | W_N^a | \mathbf{r}_i \rangle, \quad (17.23)$$

其中 $a = B, S, A$.

在这里我们把它写成统一形式的作法是可以采用 Ursell 的 (Algorithm) 算法, 不必经过具体的计算直接得到与当初梅耶定理相似的公式.

现在再定义一矩阵:

定义 矩阵 U_i^α , 它们的矩阵元为

$$\langle 1' | W_1^\alpha | 1 \rangle \equiv \langle 1' | U_1^\alpha | 1 \rangle, \quad (17.24)$$

$$\begin{aligned} \langle 1', 2' | W_1^\alpha | 1, 2 \rangle &\equiv \langle 1' | U_1^\alpha | 1 \rangle \langle 2' | U_1^\alpha | 2 \rangle + \langle 1', 2' | U_2^\alpha | 1, 2 \rangle \\ &= \langle 1' | e^{-\beta T_1} | 1 \rangle \langle 2' | e^{-\beta T_2} | 2 \rangle + \\ &\quad + \langle 1', 2' | U_2^\alpha | 1, 2 \rangle. \end{aligned} \quad (17.25)$$

如只有一个粒子

$$H(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 = T_1,$$

则 $U_1^\alpha = U_1 = W_1 = e^{-\beta T_1}. \quad (\alpha = B, S, A)$

如有两个粒子

$$U_2^\alpha = W_2^\alpha = e^{-\beta(T_1 + T_2)}.$$

(17.25) 最后一项表示 1, 2 两粒子有关的项,

$$\begin{aligned} &\langle 1', 2', 3' | W_3^\alpha | 1, 2, 3 \rangle \\ &= \langle 1' | U_1^\alpha | 1 \rangle \langle 2' | U_1^\alpha | 2 \rangle \langle 3' | U_1^\alpha | 3 \rangle + \\ &\quad + \langle 1' | U_1^\alpha | 1 \rangle \langle 2', 3' | U_2^\alpha | 2, 3 \rangle + \\ &\quad + \langle 2' | U_1^\alpha | 2 \rangle \langle 1', 3' | U_2^\alpha | 1, 3 \rangle + \\ &\quad + \langle 3' | U_1^\alpha | 3 \rangle \langle 1', 2' | U_2^\alpha | 1, 2 \rangle + \\ &\quad + \langle 1', 2', 3' | U_3^\alpha | 1, 2, 3 \rangle. \end{aligned} \quad (17.26)$$

以上可以用图来表示

$$\langle 1' | U_1^\alpha | 1 \rangle = \begin{array}{c} 1' \\ | \\ 1 \end{array}$$

$$\langle 1', 2' | U_2^\alpha | 1, 2 \rangle = \begin{array}{c} 1' 2' \\ | \quad | \\ \text{---} \\ | \quad | \\ 1 \quad 2 \end{array} \quad \text{表示 } 1, 2 \text{ 之间的关系}$$

$$\langle 1', 2' | W_3^\alpha | 1, 2 \rangle = \begin{array}{c} 1' 2' \\ | \quad | \\ | \quad | \\ | \quad | \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 1' 2' \\ | \quad | \\ \text{---} \\ | \quad | \\ 1 \quad 2 \end{array}$$

$$\langle 1', 2', 3' | W_3^a | 1, 2, 3 \rangle = \begin{array}{c} 1'2'3' \quad 1'2'3' \quad 2'1'3' \quad 1'2'3' \quad 1'2'3' \\ \begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \quad | \quad | \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \quad | \quad | \\ 2 \quad 1 \quad 3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \quad | \quad | \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \quad | \quad | \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array} \end{array}$$

不难看到若把 N 个可分辨的粒子分成 m_l 个组，每个组有 l 个粒子，则有关系

$$N = \sum_l m_l l. \quad (17.27)$$

因为每组有 l 个粒子就给一因子 $\langle i'_1, i'_2, \dots, i'_l | U_l^a | i_1, i_2, \dots, i_l \rangle$,

故每种分法给出总因子 $\prod_{\text{所有的组}} \langle i'_1, i'_2, \dots, i'_l | U_l^a | i_1, i_2, \dots, i_l \rangle$, 因此

$$\begin{aligned} & \langle 1', 2', \dots, N' | W_N^a | 1, 2, \dots, N \rangle \\ &= \sum_{\substack{\text{所有不同} \\ \text{的分配法}}} \prod_{\text{所有的组}} \langle i'_1, \dots, i'_l | U_l^a | i_1, \dots, i_l \rangle. \end{aligned} \quad (17.28)$$

定理 如果一个宏观系统的哈密顿量是由(17.1)给出，则相应于三种统计法分别为

$$\frac{p}{kT} = \sum_l b_l z^l \equiv \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}^a,$$

$$\text{而} \quad \mathcal{Q}^a = \sum_N z^N Q_N^a, \quad (17.29)$$

$$\text{其中} \quad z = e^{\mu/kT},$$

$$b_l = \frac{1}{l!} \frac{1}{V} \int \prod d^3 r_i \langle 1, \dots, l | U_l^a | 1, \dots, l \rangle. \quad (17.30)$$

(17.30)式中的 b_l 是一个宏观系统的 l 阶维里系数, 要求得 l 阶维里系数, 只需解 l 体的问题求出 U_l 即可. 如解二体问题就得到宏观系统的 b_2 , 同理解三体问题就得到 b_3, \dots . 这就和以前的梅耶定理相同了. 所以这里的证明与量子力学无关, 和经典方法一样处理, 这就是 Ursell 算法(Ursell Algorithm) 的目的. 它只是

摆出一个样子就可以得出结果。

证明：利用上述的 Ursell 算法，可以写成配分函数为

$$Q_N^a = \frac{1}{N!} \int \prod d^3 r_i \langle 1, \dots, N | W_N^a | 1, \dots, N \rangle$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\substack{\text{不同分配法} \\ N = \sum m_l l}} \prod_l (l! V b_l)^{m_l}. \quad (17.31)$$

可以看到 Q_N^a 只与 W_N^a 的对角矩阵元有关，它等于这些矩阵元之迹的积分，固定一组满足 $N = \sum m_l l$ 的数字集 $\{m_l\}$ 就有

$\frac{N!}{\prod m_l! (l!)^{m_l}}$ 种。于是 (17.31) 式又可写成

$$Q_N^a = \sum_{N = \sum m_l l} \frac{1}{N!} \frac{N!}{\prod m_l! (l!)^{m_l}} \prod_l (l! V b_l)^{m_l}$$

$$= \sum_{\substack{\sum m_l l = N \\ m_l = 0, 1, 2, \dots}} \prod_l \frac{1}{m_l!} (b_l V)^{m_l}, \quad (17.32)$$

故
$$\mathcal{Q}^a = \sum_N z^N \sum_{\substack{m_l = 0, 1, 2, \dots \\ \sum m_l l = N}} \prod_l (b_l V)^{m_l} \frac{1}{m_l!}. \quad (17.33)$$

如果 $N \rightarrow \infty$ ，就可以把对 m_l 的限制取消， m_l 可以独立地变动，然后交换求和与相乘的符号（ \sum 和 \prod 对换），有

$$\mathcal{Q}^a = \prod_l \sum_{m_l = 0, 1, 2, \dots} (b_l V z^l)^{m_l} \frac{1}{m_l!} = \prod_l \exp(b_l V z^l)$$

$$= \exp\left(\sum_{l=1}^{\infty} b_l V z^l\right). \quad (17.34)$$

所以有

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l. \quad (17.35)$$

这样, 求解不论是费米、玻色统计的量子力学问题, 只需求一个宏观无穷多粒子的 l 阶维里系数 b_l 即可, 也即只需解有限粒子 l 的量子力学问题就够了.

让我们举例来看如何解法.

例1 对单个粒子, 不存在对换的问题, 所以玻色、费米和玻尔兹曼统计之间无区别, 即 $W_1^B = W_1^S = W_1^A = W_1$.

$$\langle 1 | W_1 | 1 \rangle = \sum_K \frac{1}{V} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_1) - \beta \frac{1}{2m} \hbar^2 \mathbf{K}^2}, \quad (17.36)$$

当 $V \rightarrow \infty$ 时, (17.36) 式的求和号可以用积分代替,

$$\langle 1' | W_1 | 1 \rangle = \int \frac{1}{8\pi^3} d^3 K e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_1) - \frac{1}{2m} \beta \hbar^2 \mathbf{K}^2}.$$

$$\begin{aligned} \text{由于} \quad & -\frac{1}{2m} \beta \hbar^2 \mathbf{K}^2 + i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_1) \\ &= -\frac{1}{2m} \beta \hbar^2 \left[\mathbf{K} - \frac{im}{\beta \hbar^2} (\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_1) \right]^2 - \\ & \quad - \frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1')^2. \end{aligned}$$

$$\text{再令 } \mathbf{P} = \mathbf{K} + \frac{im}{\beta \hbar^2} (\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_1),$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad \langle 1' | e^{-\beta \tau} | 1 \rangle &= \frac{1}{8\pi^3} \int d^3 P e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2m} P^2 - \frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1')^2} \\ &= \frac{1}{\lambda^3} e^{-\frac{\pi}{\lambda^2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1')^2} = I_1', \end{aligned} \quad (17.37)$$

这就是扩散方程, 其中 $\lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$,

$$b_1^B = b_1^S = b_1^A = \frac{1}{1!V} \int d^3 \mathbf{r}_1 \langle 1 | e^{-\beta \tau} | 1 \rangle = \frac{1}{\lambda^3}.$$

例2 对于无相互作用的二粒子系统的维里系数。

$$\text{由 } \langle 1', 2' | W_2^s | 1, 2 \rangle = \langle 1' | U_1^s | 1 \rangle \langle 2' | U_2^s | 2 \rangle + \langle 1', 2' | U_2^s | 1, 2 \rangle$$

知,

$$W_2 = e^{-\beta H(2)} = e^{-\beta(T_1 + T_2 - u_{12})},$$

其中
$$T_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2, \quad T_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2.$$

对于玻尔兹曼统计, 不必考虑对称与反对称, 全部都包括了。

对自由粒子而言 $u_{12} = 0$, 所以 $U_2^s = 0$. 又

$$b_2 = b_3 = \dots = 0, \quad \text{只有 } b_1 \neq 0,$$

所以

$$\rho = \frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} z \quad (17.38)$$

正是理想气体的状态方程。

对于费米、玻色统计, 有

$$\begin{aligned} & \langle 1', 2' | W_2^{s(A)} | 1, 2 \rangle \\ &= \langle 1', 2' | W_2^s | 1, 2 \rangle \pm \langle 2', 1' | W_2^s | 1, 2 \rangle, \end{aligned} \quad (17.39)$$

费米统计取上式中的“-”号, 玻色统计取“+”号。

又可写为

$$\begin{aligned} & \langle 1', 2' | W_2^{s(A)} | 1, 2 \rangle \\ &= \langle 1' | W_1 | 1 \rangle \langle 2' | W_2 | 2 \rangle \pm \langle 1', 2' | U_2^{s(A)} | 1, 2 \rangle. \end{aligned} \quad (17.40)$$

现在计算 $\langle 1', 2' | U_2^s | 1, 2 \rangle$: 由

$$\langle 1', 2' | W_2^s | 1, 2 \rangle = \langle 1', 2' | W_2^s | 1, 2 \rangle + \langle 2', 1' | W_2^s | 1, 2 \rangle$$

和 $\langle 1', 2' | W_2^s | 1, 2 \rangle = \langle 1' | U_1 | 1 \rangle \langle 2' | U_1 | 2 \rangle + \langle 1', 2' | U_2^s | 1, 2 \rangle$

$$\begin{aligned} \text{知, } \langle 1', 2' | U_2^s | 1, 2 \rangle &= \langle 1', 2' | W_2^s | 1, 2 \rangle + \langle 2', 1' | W_2^s | 1, 2 \rangle - \\ &\quad - \langle 1' | U_1 | 1 \rangle \langle 2' | U_1 | 2 \rangle \\ &= \langle 1' | U_1 | 1 \rangle \langle 2' | U_1 | 2 \rangle + \langle 1', 2' | U_2^s | 1, 2 \rangle + \\ &\quad + \langle 2', 1' | W_2^s | 1, 2 \rangle - \langle 1' | U_1 | 1 \rangle \langle 2' | U_1 | 2 \rangle \\ &= \langle 1', 2' | U_2^s | 1, 2 \rangle + \langle 2' | U_1 | 1 \rangle \langle 1' | U_1 | 2 \rangle + \end{aligned}$$

$$+ \langle 2', 1' | U_2^B | 1, 2 \rangle$$

$$= \begin{array}{c} \begin{array}{cc} 1' & 2' \\ | & | \\ \diagdown & / \\ | & | \\ 1 & 2 \end{array} + \begin{array}{cc} 1' & 2' \\ \diagdown & / \\ \diagup & \diagdown \\ 1 & 2 \end{array} + \begin{array}{cc} 1' & 2' \\ \diagdown & / \\ \diagup & \diagdown \\ | & | \\ 1 & 2 \end{array} \end{array} \quad (17.41)$$

由(17.30)可以计算得出具体的表达式 (因为 是自由粒子, $U_2^B=0$),

$$\begin{aligned} b_2^s &= \frac{1}{2!V} \int \frac{1}{\lambda^6} e^{-\frac{m}{2\beta\hbar^2} [(r_1-r_2)^2 + (r_1-r_1)^2]} d^3r_1 d^3r_2 \\ &= \frac{1}{2^{\frac{6}{2}}} \cdot \frac{1}{\lambda^3}. \end{aligned} \quad (17.42)$$

同理计算得出费米统计的 b_2^A :

$$b_2^A = -\frac{1}{2^{\frac{6}{2}}} \cdot \frac{1}{\lambda^3}. \quad (17.43)$$

类似地可以计算多于两个粒子的状态方程式, 得到,
玻尔兹曼统计,

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} z,$$

玻色统计,
$$b_l^s = \frac{1}{l^{\frac{6}{2}}} \cdot \frac{1}{\lambda^3},$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum \frac{1}{l^{\frac{6}{2}}} z^l,$$

费米统计,
$$b_l^A = \frac{(-1)^{l+1}}{l^{\frac{6}{2}}} \cdot \frac{1}{\lambda^3},$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum \frac{(-1)^{l+1}}{l^{\frac{6}{2}}} z^l.$$

现在讨论有相互作用的情形.

对于硬球作用,

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & r_{ij} \leq a \text{ (硬球的直径)}, \\ 0, & r_{ij} > a. \end{cases} \quad (17.44)$$

对玻色子: $J(\text{自旋})=0$ 情形, 计算得到

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} & \left\{ g_{\frac{5}{2}}(z) - 2[g_{\frac{3}{2}}(z)]^2 \frac{a}{\lambda} + 8g_{\frac{1}{2}}(z) \times \right. \\ & \left. \times [g_{\frac{3}{2}}(z)]^2 \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 + 8F(z) \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 + O\left(\frac{a}{\lambda}\right)^3 \right\}, \end{aligned} \quad (17.45)$$

$J \neq 0$ 情形为

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} = (2J+1) & \left\{ g_{\frac{5}{2}}(z) - 2(J+1) \frac{a}{\lambda} [g_{\frac{3}{2}}(z)]^2 + \right. \\ & + 8(J+1)^2 \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 g_{\frac{1}{2}}(z) [g_{\frac{3}{2}}(z)]^2 + \\ & \left. + 8(J+1) \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 F(z) + O\left(\frac{a}{\lambda}\right)^3 \right\}, \end{aligned} \quad (17.46)$$

其中

$$g_n(z) = \sum_1^{\infty} \frac{z^l}{l^n},$$

$$F(z) \equiv \sum_{r,s,t=1}^{\infty} \frac{z^{r+s+t}}{\sqrt{rst(r+s)(r+t)}}.$$

对于费米子:

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} = \frac{(2J+1)}{\lambda^3} & \left\{ -g_{\frac{5}{2}}(-z) - 2J[g_{\frac{3}{2}}(-z)]^2 \frac{a}{\lambda} - \right. \\ & - 8J^2 g_{\frac{1}{2}}(-z) [g_{\frac{3}{2}}(-z)]^2 \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 + \\ & \left. + 8J F(-z) \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 + O\left(\frac{a}{\lambda}\right)^3 \right\}. \end{aligned} \quad (17.47)$$

§18 超流现象

有相互作用的玻色子在低温下会发生无阻力的流动的现象。如液体氦，在低温下就会发生超流现象，也就是说这种液体完全没有粘滞性，如果一物体穿过这一液体，也不会损失能量。另外在超导体中，电流的流动，也不会产生热量。它的简单道理，概述如下。

先讨论无相互作用的情形，气体的总能量是

$$E = \sum_{\mathbf{K}} n_{\mathbf{K}} \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m}. \quad (18.1)$$

当温度很低时，在基态上的粒子数为 n_0 ， n_0 与总的粒子数 N 同量级，引入一个 x 数， $0 \leq x \leq 1$ ，

$$n_0 = xN. \quad (18.2)$$

因此不在基态 ($K=0$) 的粒子数为

$$\sum_{\mathbf{K} \neq 0} n_{\mathbf{K}} = (1-x)N. \quad (18.3)$$

这种自由玻色子以前研究过是有相变的，只要温度 T 低于临界温

度 T_c ，相应的热波长 $\lambda_c = \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{mkT_c}}$ ，自由玻色子没有超流性。

现在考虑硬球作用

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty, & r_{ij} \leq a, \\ 0, & r_{ij} > a. \end{cases}$$

在 $\rho a^3 \ll 1$ 低密度情形下，用以上的展开法，可以写出玻色子气体的能谱：

$$E = \frac{4\pi\hbar^2 a \rho N}{2m} \left[1 + (1-x)^2 + \frac{128}{15\sqrt{\pi}} (\rho a^3 x^3)^{1/2} + O(\rho a^3 \ln \rho a^3) \right] - \sum_{\mathbf{K}} \frac{n_{\mathbf{K}} \hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m} \sqrt{\mathbf{K}^2 + 16ax\rho\pi}. \quad (18.4)$$

a 表示不可穿入的硬球直径. 显然, 当 $a=0$, 回到自由玻色子情形

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} \hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m}.$$

如果有一外来物体以速度 v 穿过这一液体, 它唯一能够改变其动能, 损失了能量去激发这些玻色子. 从较低的能量态到较高的能量态上去, 产生了 $\mathbf{K} \neq 0$ 的许多粒子 $\sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = O(1)$. 这一点很容易从(18.4)的全部能谱中看出.

动量损失是

$$\Delta \mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{K}.$$

由这动量的变化引起能量的变化为

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} \hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m} \sqrt{\mathbf{K}^2 + 16ax\pi\rho} > \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 \mathbf{K} C}{2m}. \quad (18.5)$$

因为 $16\pi ax\rho$ 是正数,

$$C \text{ 是声速} = \sqrt{16\pi\rho ax},$$

故(18.5)式又可写为

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} \hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m} \sqrt{\mathbf{K}^2 + 16ax\rho\pi} > \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} \hbar^2 \mathbf{K} C}{2m} \\ &\geq |\Delta \mathbf{P}| C. \end{aligned} \quad (18.6)$$

但是由力学的一般原理有

$$\Delta E = \mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{P},$$

因此, 如果 $v < C$, 就不可能激发其他粒子, 也就表示外来的物体不会损失能量. 这就会出现超流现象. 这种现象犹如契仑可夫效应, 假如介质的唯一能谱就是光子能谱, 那么损失能量只能通过契仑可夫辐射损失. 只要入射进介质的粒子速度 $v < \frac{c}{n}$ (n 是折射率) 时, 粒子就不可能损失能量. 这是和超流现象很相像的.

这种超流现象也可由能态密度来解释, 当玻色气体间无相互

作用时，则 E 与 K 的关系呈二次曲线形式，如果有了相互作用，

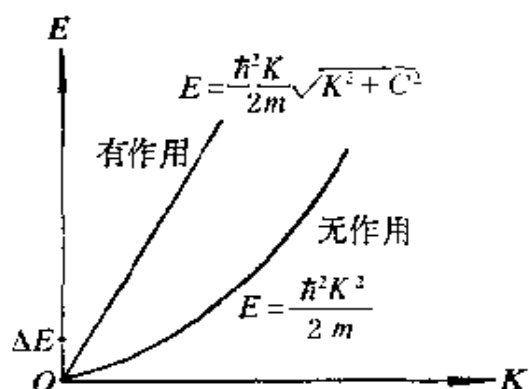


图 18.1

则在原点附近就成了有一定斜率的直线，如图18.1所示。

因此，对前者来说态的密度在能量很小时为无穷多，很容易损失能量，对后者来说态密度就很少，因此就不容易损失能量。

兰道在研究超流时，对费米子量子化后，只考虑到声

子的能量，他就断言，它们都有超流现象。其实这个结论是错误的。对于自由费米子，同样可以得出没有超流现象的结论。硬球费米子也没有超流现象。这可由Wibber 计算费米子的能谱看出，即能谱中不仅有声子能量，还有其他激发态：

$$E = E_{\text{基态}} + \sum_{\text{声子}} n_K \omega_K + \text{其他激发态}. \quad (18.7)$$

它不通过声子损失，还可以通过其他方式损失能量。

不过，事实上费米子有超流现象。这是因为只要费米子有微弱的相互作用(如 Bardeen-Cooper-Schreifer 的对作用)，就可使两个费米子结合成一对犹如一个玻色子那样，因此出现超导现象。

从能谱的观点来看，微小的吸力，使费米子系统的能谱的其他激发态变高，变二次曲线为直线，因此能量较低时，只有声子可能被激发，和玻色子一样，物体的速度低时不足以激发声子，即构成了超流或超导现象。

总之，可以概括地说：

- (i) 自由玻色子没超流现象，硬球玻色子有超流现象；
- (ii) 自由费米子、硬球费米子无超流（超导）现象；
- (iii) 硬球费米子加相互作用（库柏对相互作用），使两个费米子等同一个玻色子，就出现超导现象。

附录 证明梅耶第二定理

梅耶第二定理

$$\frac{p}{kT} = \rho \left[1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m}{m+1} \beta_m \rho^m \right].$$

它包括了 $m+1$ 阶维里系数都是与不可约集团有关的, 而可约集团的项都自动消掉.

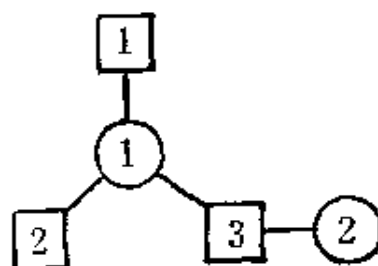
定义 (二元的) 树.

一 (二元的) 树是把 n_s 个方格和 n_c 个圆圈用直线按以下办法相联的.

(i) 只许圆圈与方格相连 (不许方格同方格, 或圆圈同圆圈相连).

(ii) 如果去掉任一条联线就能够把它分成不相联的部分 (即单联通的).

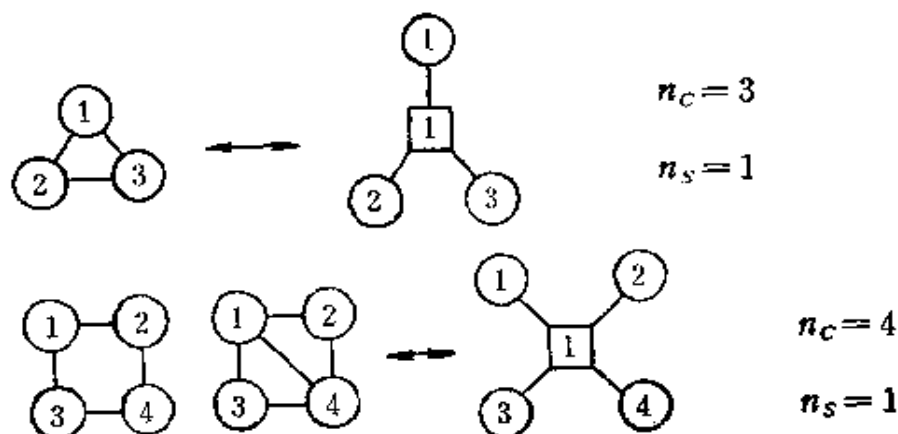
(iii) 所有的圆圈都标为 $1, 2, 3, \dots, n_c$, 所有的方格也同样标为 $1, 2, 3, \dots, n_s$.



如右图所示.

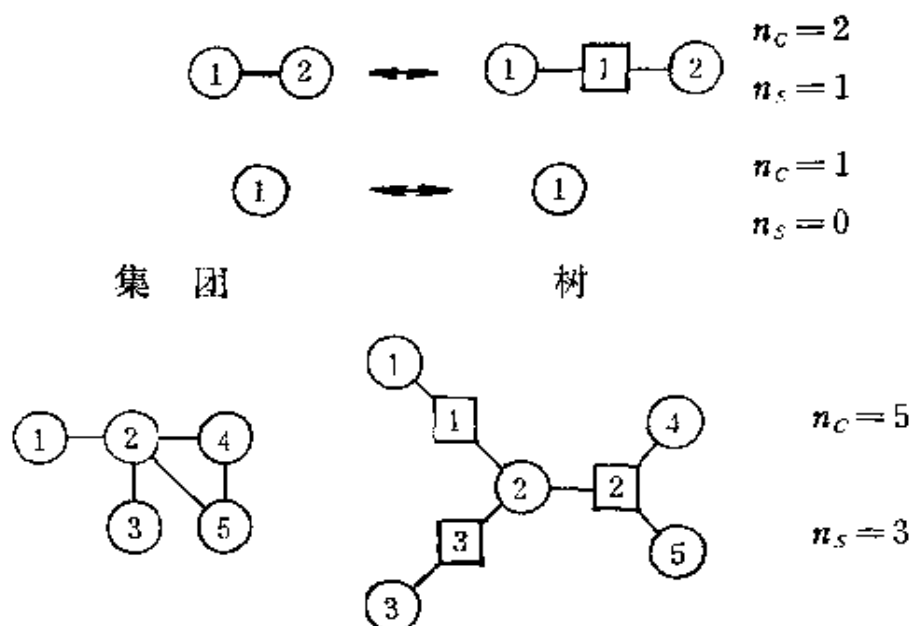
凡是两个 (二元的) 树有同样的拓扑结构, 包括标号, 则这两个 (二元的) 树就是恒等的.

集团和树之间有以下对应:



+其他所有 4 个点的不可约集团.

类似地:



以及另外 $5=3!-1$ 种不同方格标号的排列.

树的权重.对每一树我们按如下方法与一权重 $W(T)$ 相联系.

(i)对每个 m 阶的方格 (按定义它应与 m 圆圈相连) 我们用因子 S_m 来表示.

(ii)对每个 m 阶的圆圈 (按定义它应与 m 方格相连) 用因子 C_m 表示.

$$(iii) \text{ 权重 } W(T) = \frac{1}{n_s!} \cdot \frac{1}{n_c!} \left(\prod C_m \right) \left(\prod S_l \right).$$

若假设 $S_0=0$, $S_1=0$,

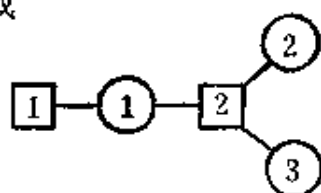
$$S_m = \int_V \prod_{i=1}^m d^3 r_i \sum_{\substack{\text{所有 } m \text{ 个点的} \\ \text{不可约集团}}} \prod f_{ij},$$

且易逸度 $y = C_m$ ($m=0, 1, 2, \dots$),

则 $W(T) = (n_c!)^{-1} (b_l y^l)$,

其中 $S_0=S_1=0$ 是因为没有集团给出 [1] 形状 的树 (孤立的方格),

或



形状的树.

先让 S_i 和 C_m 为任意的, 只讨论树的分类而不涉及到集团.

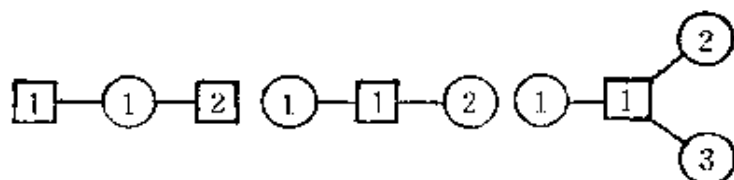
定义 $W(T) = \sum_T \omega(T),$

其中, \sum_T 为对所有的不同树求和.

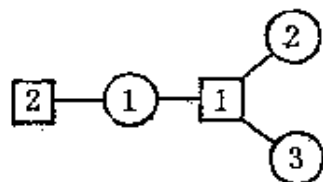
$$W(S_i, C_m) = C_0 + S_0 + C_1 S_1$$



$$+ \frac{1}{2!} S_1^2 C_2 + \frac{1}{2!} C_1^2 S_2 + \frac{1}{3!} C_1^3 S_3$$



$$+ \frac{1}{3!} \frac{1}{2!} C_1^2 C_2 S_1 S_3 (213) + \dots + \text{排列数},$$

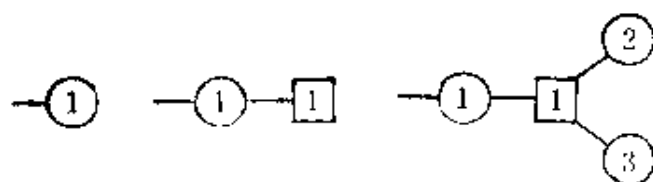


其中(213)是由标号排列所引起的.

定义
$$D_s \equiv \left(\frac{\partial W}{\partial S_1} \right)_{S_1 \neq 1, C_m},$$

$$D_c \equiv \left(\frac{\partial W}{\partial C_1} \right)_{S_1 \neq 1, C_m \neq 1}.$$

所以
$$D_s = C_1 + C_2 S_1 + \frac{1}{3!} 3 C_1^2 C_2 S_3 + \text{排列}.$$



其中数字 3 是由①②③的 3! 排列引起的.

我们可以设想 $D_s =$ 对由一圆圈开始的一分支求和, 指定每一分支和以前的树有完全一样的权重函数.

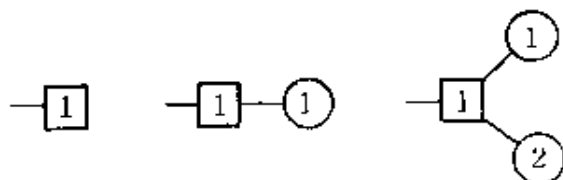
引理 1
$$D_s = \sum_{m=0}^{\infty} C_{m+1} \frac{\partial W}{\partial C_m},$$

$$D_c = \sum_{m=0}^{\infty} S_{m+1} \frac{\partial W}{\partial S_m}.$$

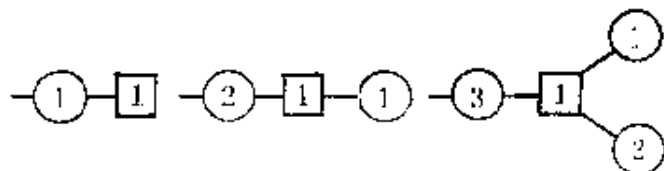
证明:

$$\frac{\partial W}{\partial C_0} = 1, \quad C_1 \frac{\partial W}{\partial C_0} = C_1,$$

$$\frac{\partial W}{\partial C_1} = S_1 + S_2 C_1 + \frac{1}{2!} S_3 C_1^2 + \dots,$$



$$C_2 \frac{\partial W}{\partial C_1} = C_2 S_1 + C_2 S_2 C_1 + \frac{1}{2!} C_2 S_3 C_1^2,$$

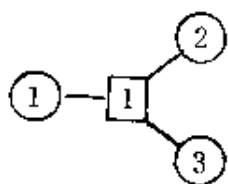


$\frac{1}{2!}$ 可写为 $\frac{1}{3!}3$, 在这里“3”是由于①②③排列所带来的。

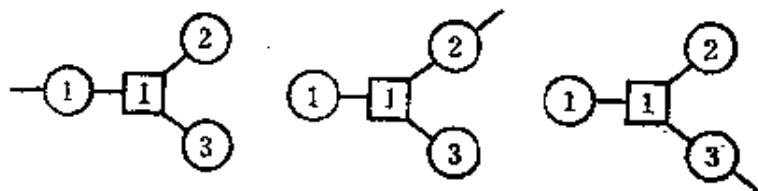
一般我们考虑 n_s 个方格和 n_c 个圆圈的树 T , 我们加一条线到 m 阶的圆圈上使它成为一个分支 (由圆圈开始的)。

设
$$W(T) \equiv \frac{1}{n_s! n_c!} C_m^l.$$

以图



为例, 这样就有 l 种方法把它变成一个分支,



所以一个分支的权重 $= C_{m+1} \frac{\partial W(T)}{\partial C_m},$

或
$$D_s = \sum_{m=0}^{\infty} C_{m+1} \frac{\partial W}{\partial C_m}.$$

同样可证
$$D_c = \sum_{m=0}^{\infty} S_{m+1} \frac{\partial W}{\partial S_m}.$$

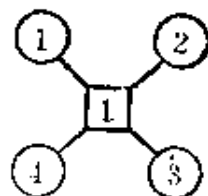
引理 2

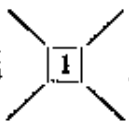
$$\frac{\partial W}{\partial C_m} = \frac{1}{m!} D_c^m,$$

$$\frac{\partial W}{\partial S_m} = \frac{1}{m!} D_s^m.$$

证明：先考虑一个树的例子（如右图），

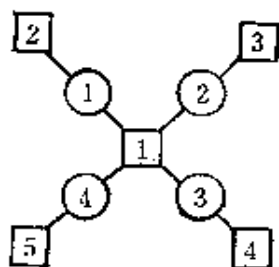
它的权重 = $\frac{1}{4!} S_4 C_1^4$ 。



$\frac{\partial W(T)}{\partial S_4}$ 如同把  从树中移去，不考虑 $\frac{1}{4!}$ 因子就成了 $[--\textcircled{1}]^4$ 。

如果我们取任意 4 个相同的分支来形成一树就出现 $4!$ 因子。

如



$$+ \text{排列} = \frac{1}{5!} \cdot \frac{1}{4!} (5)_4! S_1 C_1^4 S_4,$$

所以
$$\frac{\partial W}{\partial S_4} = \frac{1}{4!} (S_1 C_1)^4 = \frac{1}{4!} [--\textcircled{1}--[1]]^4.$$

一般如果我们将 m 个分支放在一起形成树的形式就会有 $\frac{1}{m!}$



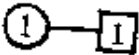


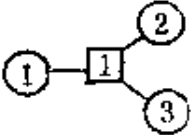
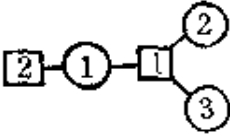
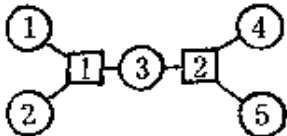
因子（这可做为一个习题留给读者去作）。所以

$$\frac{\partial W}{\partial S_m} = \frac{1}{m!} D_s^m.$$

同样可证

$$\frac{\partial W}{\partial C_m} = \frac{1}{m!} D_c^m.$$

下表列出树、权重、简并度及对称数供参考。

树 T	权重 $W(T)$ $\equiv \frac{1}{n_s!} \cdot \frac{1}{n_c!} \prod S_i \prod S_m$	简并度 ω = 同样权重不同的树	对称数 S $\equiv \frac{n_c! n_s!}{\omega}$
	C_0	1	1
	S_0	1	1
	$C_1 S_1$	1	1
	$\frac{1}{2!} C_2 S_1^2$	1	2
	$\frac{1}{2!} C_1^2 S_2$	1	2
	$\frac{1}{3!} S_3 C_1^3$	1	3!
	$\frac{1}{3!} \frac{1}{2!} C_2 C_1^2 S_3 S_1$	$\frac{3! 2!}{2} = 6$	2
	$\frac{1}{5!} \frac{1}{2!} S_3^2 C_1^4 C_2$	$\frac{5! 2!}{2 \cdot 2 \cdot 2} = 30$	8

$$\sum_{\text{具有相同权重的不同的树}} \frac{1}{n_c! n_s!} = \frac{\omega}{n_c! n_s!} = \frac{1}{S},$$

$$W(C_l, S_m) = \sum_T \omega(T).$$

定义 两个产生函数

$$\mathcal{C}(x) \equiv \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} C_m x^m, \quad (\text{a})$$

$$\mathcal{S}(x) \equiv \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} S_m x^m. \quad (\text{b})$$

定理

$$D_s = \left(\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial x} \right)_{x=D_c}, \quad D_c = \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x} \right)_{x=D_s},$$

$$\mathcal{C}(D_c) = \sum n_c \omega(T), \quad \mathcal{S}(D_s) = \sum n_s \omega(T),$$

$$W = \mathcal{C}(D_c) + \mathcal{S}(D_s) - D_c D_s.$$

证明：从引理 1 和引理 2 知道

$$D_s = \sum_{m=0}^{\infty} C_{m+1} \frac{\partial W}{\partial C_m}, \quad D_c = \sum_{m=0}^{\infty} S_{m+1} \frac{\partial W}{\partial S_m},$$

$$\frac{\partial W}{\partial C_m} = \frac{1}{m!} D_c^m, \quad \frac{\partial W}{\partial S_m} = \frac{1}{m!} D_s^m,$$

所以

$$D_s = \sum_{m=0}^{\infty} C_{m+1} \frac{1}{m!} D_c^m, \quad D_c = \sum_{m=0}^{\infty} S_{m+1} \frac{1}{m!} D_s^m.$$

对(b)和(a)式微商，并令 x 分别为 D_c 和 D_s 得

$$\left(\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial x} \right)_{x=D_c} = \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{m}{m!} C_m x^{m-1} \right]_{x=D_c}$$

$$= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(m-1)!} C_m D_c^{m-1}.$$

如把 $m-1$ 换成 m ，则

$$D_s = \left(\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial x} \right)_{x=D_c}.$$

同理

$$D_c = \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x} \right)_{x=D_s}.$$

根据 $\mathcal{C}(x)$ 的定义和引理，

$$\mathcal{C}(x)_{x=D_c} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} C_m D_c^m = \sum_{m=0}^{\infty} C_m \frac{\partial W}{\partial C_m},$$

而

$$W = \sum_i \omega(T),$$

因为 $\omega(T)$ 是 C_m 的 m 阶齐次函数, 所以

$$\mathcal{C}(D_c) = \sum_T \left(\sum_{m=0}^{\infty} C_m \frac{\partial \omega(T)}{\partial C_m} \right) = \sum_T n_c \omega(T).$$

同理
$$\mathcal{S}(D_s) = \sum_T \left(\sum_{m=0}^{\infty} S_m \frac{\partial \omega(T)}{\partial S_m} \right) = \sum_T n_s \omega(T).$$

让我们引入函数 F , 并定义

$$F(C_l, S_m, x, x') = \mathcal{C}(x) + \mathcal{S}(x') - xx'.$$

因此, 只须证明 F 函数是 W 即可.

对 $F(C_l, S_m, x, x')$ 求导并令 $x = D_c, x' = D_s$ 得到

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{C_l, S_m, x} = \left(\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial x} - x' \right) = 0,$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x'} \right)_{C_l, S_m, x} = \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x'} - x \right) = 0.$$

将 $F(C_l, S_m, x, x')$ 分别对 C_n 和 S_n 求导并令 $x = D_c, x' = D_s$,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial C_n} \right)_{C_l \neq n, S_m, x, x'} = \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial C_n} = \frac{1}{n!} x^n = \frac{1}{n!} D_c^n = \frac{\partial W}{\partial C_n}.$$

同样可得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial S_n} \right)_{C_l, S_m \neq n, x, x'} = \frac{1}{n!} x'^n = \frac{1}{n!} D_s^n = \frac{\partial W}{\partial S_n}.$$

再使

$$x = D_c = \frac{\partial W}{\partial C_l} = D_c(C_l, S_m),$$

$$x' = D_s = \frac{\partial W}{\partial S_l} = D_s(C_l, S_m),$$

则 $F(C_l, S_m, D_c, D_s)$ 就成为 C_l 和 S_m 的函数 $= \mathcal{F}(C_l, S_m)$.

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial C_n} \right)_{C_l \neq n, S_m} = \left(\frac{\partial F}{\partial C_n} \right)_{C_l \neq n, S_m, D_c, D_s} +$$

$$+\left(\frac{\partial D_C}{\partial C_n}\right)_{C_l \neq n, S_m} \left(\frac{\partial F}{\partial D_C}\right)_{C_l, S_m, D_S} + \left(\frac{\partial D_S}{\partial C_n}\right)_{C_l \neq n, S_m} \times \\ \times \left(\frac{\partial F}{\partial D_S}\right)_{C_l, S_m, D_C}.$$

上式后两项为零, 即

$$\left(\frac{\partial D_C}{\partial C_n}\right)_{C_l \neq n, S_m} \left(\frac{\partial F}{\partial D_C}\right)_{C_l, S_m, D_S} + \left(\frac{\partial D_S}{\partial C_n}\right)_{C_l \neq n, S_m} \times \\ \times \left(\frac{\partial F}{\partial D_S}\right)_{C_l, S_m, D_C} = 0,$$

所以得到

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial C_n}\right)_{C_l \neq n, S_m} = \left(\frac{\partial F}{\partial C_n}\right)_{C_l \neq n, S_m, D_C, D_S} = \left(\frac{\partial W}{\partial C_n}\right)_{C_l \neq n, S_m}.$$

用类似方法得:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial S_n}\right)_{C_l, S_m \neq n} = \left(\frac{\partial W}{\partial S_n}\right)_{C_l, S_m \neq n}.$$

当 $C_l \rightarrow 0, S_m \rightarrow 0$ 时,

$$\mathcal{F} \rightarrow 0, W \rightarrow 0,$$

所以

$$W = \mathcal{F}.$$

现在再来考虑集团, 令

$$y = C_m \quad (m=0, 1, 2, \dots), \\ S_0 = S_1 = 0.$$

对于 $n \geq 2$, 有

$$S_n \equiv \frac{1}{V} \int \sum_{n \text{ 点不可约集团}} \left(\prod_{(i, j)} f_{ij} \right) \prod_{i=1}^n d^3 r_i = (n-1)! \beta_{n-1},$$

$$\omega(T) = \frac{1}{n_s!} (b_l y^l), \quad n_c = l.$$

因有 $n_s!$ 树, 故

$$W = \sum_{l=1}^{\infty} b_l y^l = \frac{p}{kT}.$$

由(a)式知

$$\mathcal{C}(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} C_m x^m = y \left(1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots \right) = ye^x, \quad (\text{c})$$

$$\mathcal{S}(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1)!} \beta_m x^{m+1}, \quad (\text{b})$$

$$\mathcal{C}(D_c) = \sum_T n_c \omega(T) = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l y^l = \rho,$$

所以

$$\rho = ye^{D_c}.$$

但是

$$D_s = \left(\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial x} \right)_{x=D_c},$$

再利用(c)式关系知

$$D_s = ye^{D_c},$$

所以

$$\rho = D_s.$$

由

$$D_c = \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x} \right)_{x=D_c},$$

利用(d)式关系得到

$$D_c = \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x} \right)_{x=D_c} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \beta_m \rho^m.$$

于是得到

$$\begin{aligned} W &= \mathcal{C}(D_c) + \mathcal{S}(D_s) - D_s D_c \\ &= \rho + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m+1} \beta_m \rho^{m+1} - \rho \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m \rho^m, \end{aligned}$$

所以

$$\frac{p}{kT} = \rho \left[1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m}{m+1} \beta_m \rho^m \right].$$

梅耶第二定理得证.

习 题

1. 证明:

(i) Euler-Maclaurin 求和公式

$$\sum_{i=m}^n f(i) = \int_m^n f(x) dx + \frac{1}{2} [f(m) + f(n)] + \\ + \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{B_l}{(2l)!} [f^{(2l-1)}(m) - f^{(2l-1)}(n)],$$

其中 m 和 n 是整数, $f'(x) = \frac{d^l f}{dx^l}$, B_l 是 Bernoulli 数:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66} \text{ 等等.}$$

(ii) Stirling 公式为

$$N! \simeq N^N e^{-N} (2\pi N)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} + \dots \right].$$

2. 考虑由 M 个相同的 S 系统, M' 个相同的 S' 系统等等组成的一个正则系综, 所有都处在热接触中. 令 H, H', \dots 分别表示 S, S', \dots 的哈密顿量; 它们的本征矢和本征值由下式给出

$$\begin{aligned} H\psi_j &= E_j\psi_j, \\ H'\psi'_j &= E'_j\psi'_j, \\ &\dots, \quad j=1, 2, \dots \end{aligned}$$

证明: 找到某一特定系统 S 在系综中处于 ψ_j 状态的几率是

$$p_j = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_j},$$

$$Q = \text{trace} e^{-\beta H}.$$

找到某一特定系统在系综中处于 ψ'_j 状态的几率是

$$p_i' = \frac{1}{Q} e^{-\beta \varepsilon_i'},$$

$$Q' = \text{trace} e^{-\beta H'}.$$

注意：在这系统中，所有的系统都是完全可以区分的，因为它们都处在不同的位置。

$$[S] - [S] - [S'] - [S'] - [S'] - [S'] - [S]$$

3. 证明体积为 V , 温度为 T 的辐射场有以下关系:

$$E = \frac{V \pi^2 (kT)^4}{15(\hbar c)^3},$$

$$F = -\frac{1}{3} E,$$

$$S = \frac{4}{3} \frac{E}{T},$$

$$p = \frac{1}{3} \frac{E}{V}.$$

$$\left(\text{提示: } \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90} \right)$$

4. 利用配分函数证明

$$C_V \geq 0.$$

5. 证明非相对论性简并电子气的热力学函数是

$$G = N \mu = N \varepsilon_F \left[1 - \frac{1}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{1}{80} \pi^4 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 + \dots \right],$$

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{1}{16} \pi^4 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 + \dots \right],$$

$$C_V = \frac{1}{2} N \pi^2 k \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) \left[1 - \frac{3}{10} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right],$$

$$S = \frac{1}{2} N \pi^2 k \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) \left[1 - \frac{1}{10} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right],$$

及
$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V},$$

而
$$N = \frac{1}{3} \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_F \right)^{\frac{3}{2}}.$$

6. 证明：在高温或低密度区域（即 $\rho a^3 \ll 1$ ），一种非相对论性自由气体的热力学函数由下列各式给出（其中上面的符号是适用于费米子，下面的符号是适用于玻色子）：

$$\begin{aligned} G = N \mu &= N k T \ln p - \frac{5}{2} N k T \ln T + \\ &+ N k T \ln \left[\frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \hbar^3}{m^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} (2j+1)} \right] \pm \\ &\pm \frac{1}{2} N p \left(\frac{\pi \hbar^2}{m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2j+1} + \dots, \\ S &= N k \ln \left[\frac{(2j+1) e^{\frac{5}{2}}}{\rho a^3} \right] \pm \frac{N k}{2^{1/2}} \left(\frac{\rho a^3}{2j+1} \right) + \dots, \\ E &= \frac{3}{2} N k T \left[1 \pm \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{\rho a^3}{2j+1} \right) + \dots \right], \\ C_V &= \frac{3}{2} N k \left[1 \mp \frac{1}{2^{1/2}} \frac{\rho a^3}{(2j+1)} + \dots \right], \end{aligned}$$

及
$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V},$$

而
$$\rho = \frac{N}{V}, \quad a = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k T} \right)^{\frac{1}{2}},$$

j 是粒子的自旋，“...”符号，表示高于 $(\rho a^3)^2$ 数量级以上的各

项.

7. 证明两维的自由玻色子的系统无凝聚现象.

8. 双原子分子 AB 的转动能是

$$U_{\text{转}} = \left(\frac{\hbar^2}{2I} \right) J(J+1),$$

I 是转动惯量, J 是角动量量子数.

证明在高温区

$$\varepsilon \equiv \frac{\hbar^2}{2IkT} \ll 1 \text{ 时,}$$

$$(i) \quad g_{\text{转}} \equiv \sum_{\text{核自旋态}} \sum_J (2J+1) \exp \left(-\frac{U_{\text{转}}}{kT} \right)$$

可表示为

$$q_{\text{转}} = \omega \left[\varepsilon^{-1} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \varepsilon + O(\varepsilon^2) \right],$$

其中 ω 与核自旋 s_A 和 s_B 的关系是

$$\omega = (2s_A + 1)(2s_B + 1), \text{ 如果 } A \neq B,$$

$$\omega = \frac{1}{2}(2s_A + 1)^2, \text{ 如果 } A = B.$$

(ii) 每个分子的平均动能是

$$kT \left[1 - \frac{1}{3} \varepsilon - \frac{1}{45} \varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \right].$$

9. 证明单原子气体的能量 E 和熵 S 是

$$E = NkT \left\{ \frac{3}{2} + T \sum_K \frac{1}{K+1} \frac{\partial \beta_K}{\partial T} \rho_K \right\},$$

$$S = Nk \left\{ \ln \left[\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\omega}{\rho} \right] + \frac{5}{2} + \sum_K \frac{1}{K+1} \frac{\partial}{\partial T} (T\beta_K) \rho_K \right\},$$

其中 ω 是每个原子基态的简并度, 而 β_1, β_2, \dots 是各种不可约集团积分.

10. 考虑在长度为 L 的一维线性匣子内的气体系统, 两原子 i 和 j 间的相互作用能量是 u_{ij} ,

$$u_{ij} = \infty, \quad \text{当 } |x_{ij}| \leq d,$$

$$u_{ij} = 0, \quad \text{当 } |x_{ij}| > d,$$

其中 x_{ij} 是两原子间的距离. 利用不可约集团积分的方法计算这个系统的前三个维里系数, 并同准确的状态方程

$$\frac{p}{kT} = \rho(1 - \rho d)^{-1}$$

进行比较, 在此 $\rho = \frac{N}{L}$.

11. 证明直径为 d 的硬球的三维经典气体的状态方程是

$$\frac{p}{kT} = \rho \left[1 + \frac{2}{3} \pi (\rho d^3) + \frac{5}{18} \pi^2 (\rho d^3)^2 + O(\rho^3 d^9) \right].$$

试比较同一系统由范德瓦尔斯方程所得到的 $\rho(\rho d^3)^2$ 的修正系数.

12. 令 \mathcal{Q}_G 是具有两体势能为

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & \text{如果 } r=0, \\ u_l, & \text{如果 } r=\text{第 } l \text{ 对最近邻的距离} \end{cases} \quad (1)$$

格气的巨配分函数.

证明: 只要令

$$N_{\text{原子}} = N(\uparrow),$$

$$y = \exp \left\{ \frac{1}{kT} \left(2\mu H - \sum_l [n_l \varepsilon_l(\uparrow\downarrow) - n_l \varepsilon_l(\uparrow\uparrow)] \right) \right\},$$

$$u_l = 2\varepsilon_l(\uparrow\uparrow) - 2\varepsilon_l(\uparrow\downarrow),$$

则相应于伊辛(Ising)模型配分函数 Q_I 的格气巨配分函数可以表示为

$$\mathcal{Q}_G = Q_I \exp \left\{ \frac{\mathcal{N}}{kT} \left[H\mu + \frac{1}{2} \sum_l n_l \varepsilon_l(\uparrow\uparrow) \right] \right\},$$

其中 \mathcal{N} 是格点的总数, y 是格气的易逸度, $e_i(\uparrow\uparrow) = e_i(\downarrow\downarrow)$ 表示 Ising 模型中最近邻的平行自旋间的相互作用能, $e_i(\uparrow\downarrow)$ 是相应于反平行自旋间的相互作用能量.

13. 求具有圆形边界条件和仅有最近邻相互作用能的一维格气 $\mathcal{Q}_c(y) = 0$ 的根 y_1, \dots, y_{N_c} (即在12题方程中

$$u_1 \neq 0, \quad \text{但 } u_{l>1} = 0). \quad (2)$$

讨论对于 $u_1 > 0$ 和 $u_1 < 0$ 在复平面中根的位置.

14. 当 $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ 时, 证明 13 题讨论过的一维气体的压强和粒子密度 ρ 是

$$\frac{p}{kT} = \ln \left[1 + yx^{-1} + \sqrt{(1 - yx^{-1})^2 + 4y} \right] - \ln 2 \quad (3)$$

及

$$\rho = y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{p}{kT} \right), \quad (4)$$

而

$$x = \exp \left(\frac{u_1}{kT} \right). \quad (5)$$

15. (i) 证明具有最近邻相互作用的二维方格子格气, 在 $T < T_c$ 时的状态方程:

$$(\text{气相}) \quad \frac{p}{kT} = y + y^3 \left(\frac{2}{x} - \frac{5}{2} \right) + y^3 \left[\frac{6}{x^2} - \frac{16}{x} + \frac{31}{3} \right] + \dots, \quad (6)$$

$$(\text{液相}) \quad \frac{p}{kT} = \ln \frac{y}{x^2} + \frac{x^4}{y} + \frac{1}{y^2} \left(2x^7 - \frac{5}{2}x^8 \right) + \frac{1}{y^3} \left(6x^{10} - 16x^{11} + \frac{31}{3}x^{12} \right) + \dots. \quad (7)$$

在这里 y 是由14题方程(4)所确定的. x 是由12题, 13题和14题的方程(1), (2)和(5)所确定的 $u(r)$ 相联系. T_c 为由下式确定的临界温度,

$$x_c \equiv \exp\left(\frac{u_1}{kT_c}\right) = 3 - 2\sqrt{2}.$$

(ii) (6) 与 (7) 式收敛半径是多大?

iii) 求低密度区和高密度区在 $T > T_c$ 时的相应的状态方程.