

# Statistical Mechanics

## 1 经典统计

超微观  $\Rightarrow$  微观  $\Rightarrow$  介观  $\Rightarrow$  宏观

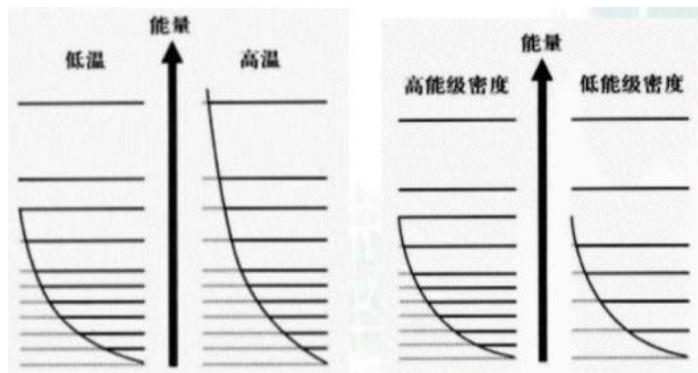
微观结构  $\xrightarrow{\text{统计力学}}$  宏观结构

- Boltzmann 熵定理

$$\begin{aligned}
 \Omega &= \Omega(N, E, V) \\
 S &= f(\Omega) = k \ln \Omega \\
 S &= S_1 + S_2 \\
 \Omega &= \Omega_1 \times \Omega_2
 \end{aligned} \tag{1}$$

- Definition: 微观状态分布

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_i n_i \\
 E &= \sum_i n_i \varepsilon_i
 \end{aligned} \tag{2}$$



$$n_i = C e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \begin{cases} n_i & \text{能级 } \varepsilon_i \text{ 上的粒子数} \\ \varepsilon_i & \text{能级} \\ e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} & \text{对应能级的 Boltzmann 因子} \end{cases} \tag{3}$$

$$C = \frac{N}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \tag{4}$$

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \text{ (该能级下的粒子数目占比)} \tag{5}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = \sum_i \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \varepsilon_i \text{ (平均能级能量)} \tag{6}$$

- 统计体系分类

- 粒子是否可以分辨

- 定域子体系：（可分辨）晶体等
- 离域子体系：（不可分辨）气体、流体

- 粒子是否相互作用

- 独立子体系

$$E = \sum n_i \varepsilon_i \quad (7)$$

- 相依子体系

$$E = \sum n_i \varepsilon_i + U \quad (8)$$

## 1.1 定域子体系

量子态数

宏观态数（宏观可区分）

微观态数（微观可区分） or 热力学几率（每一种宏观态内的微观态数）

$$W_i = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (9)$$

总微观状态数：

$$\Omega(N, V, E) = \sum_{\sum_k n_k = N, \sum_k n_k \varepsilon_k = E} W_i = \sum_{\sum_k n_k = N, \sum_k n_k \varepsilon_j = E} \frac{N!}{\prod_j n_j!} \quad (10)$$

数学几率（热力学几率与总微观态数之比）

$$P = \frac{W_i}{\Omega} \quad (11)$$

量子力学简并后的微观态数：

$$W_i = N! \prod_j \frac{g_j^{n_i}}{n_j!} \quad (12)$$

$$g_j \text{ 代表简并度} \quad (13)$$

## 1.2 离域子体系

- 全同性修正

热力学几率

$$W_i = \prod_j \frac{g_j^{n_i}}{n_j!} \quad (14)$$

$$\Omega(N, V, E) = \sum_{\sum_k n_k = N, \sum_k n_k \varepsilon_j = E} \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \quad (15)$$

## 1.3 最可几分布

- Stirling 公式

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N (2\pi N)^{\frac{1}{2}} \quad (N \geq 20) \quad (16)$$

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \approx N \ln N - N \quad (N \geq 100)$$

• 最可几分布

$$W^* = \frac{N!}{\prod_i n_i^*!} \quad (17)$$

$$\Omega \approx W^*$$

$$\ln \Omega \approx \ln W^* = N \ln N - \sum n_i^* \ln n_i^*$$

$$\delta \ln W^* = - \sum \ln n_i^* \delta n_i^* \quad (18)$$

$$\delta^2 \ln W^* = - \sum \frac{1}{n_i^*} (\delta n_i^*)^2$$

由

$$\ln W = \ln W^* + \delta^2 \ln W^* \quad (19)$$

故有

$$\ln \frac{W}{W^*} = - \sum \left( \frac{\delta n_i^*}{n_i^*} \right)^2 n_i^* \rightarrow 0 \quad (20)$$

$N$	$W^*$	$\Omega$	$W^* / \Omega$	$\ln W^* / \ln \Omega$
2	2	4	0.5	0.5
10	252	1024	0.2461	0.7977
100	$1.009 \times 10^{29}$	$1.268 \times 10^{30}$	0.07957	0.9635
1000	$2.703 \times 10^{299}$	$1.072 \times 10^{301}$	0.02521	0.9947
10000	$1.592 \times 10^{3008}$	$1.995 \times 10^{3010}$	0.00798	0.9993
$10^{24}$	$8 \times 10^{-13} \times 2^{10^{24}}$	$2^{10^{24}}$	$8 \times 10^{-13}$	1.0000

图 2: 双量子态系统最可几分布表格

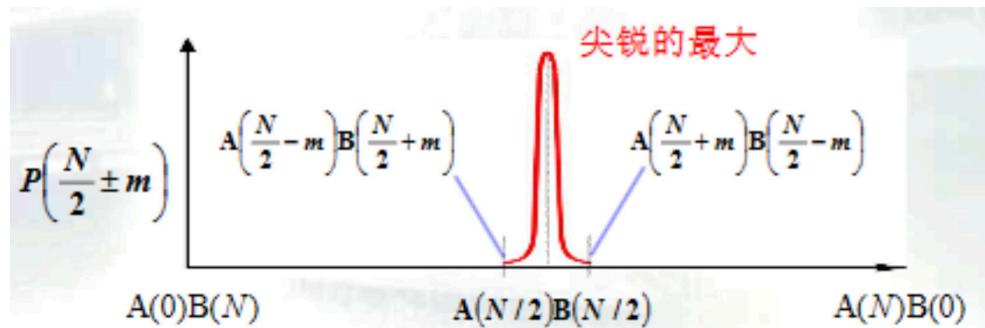


图 3: 双量子态系统最可几分布示意图

- 摘取最大项原理

$$\ln \Omega = \ln W^* \quad (21)$$

## 1.4 Boltzmann 分布

### 1.4.1 条件微分方程

$$\begin{aligned} \ln \Omega(N, V, E) &= \ln W^* \\ \ln W = \ln W^* &\Leftrightarrow d \ln W = 0 \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d \ln W = \sum_i \left( \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) dn_i = 0 \\ dN = \sum_i dn_i = 0 \\ dE = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \end{array} \right. \quad (22)$$

### 1.4.2 Lagrange 待定系数法

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (23)$$

由

$$\ln W = \ln \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \quad (24)$$

有

$$\begin{aligned} \ln \frac{g_i}{n_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i &= 0 \\ n_i &= \frac{g_i}{e^\alpha e^{\beta \varepsilon_i}} \\ &\Downarrow \\ n_i &= \frac{N e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \end{aligned} \quad (25)$$

## 2 单个分子的行为

### 2.1 微观运动形态

$$\left. \begin{array}{l} \text{平动(translation)} \\ \text{转动(rotation)} \\ \text{振动(vibration)} \\ \text{电子运动(electron)} \\ \text{核运动(nuclear)} \end{array} \right\} = \begin{array}{l} \text{分子内运动} \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

- 能级大小排序：

$$\varepsilon_t < \varepsilon_r < \varepsilon_v < \varepsilon_e < \varepsilon_n \quad (26)$$

• 分子总能量：

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^t + \varepsilon_i^r + \varepsilon_i^v + \varepsilon_i^e + \varepsilon_i^n \quad (27)$$

一个  $n$  原子分子有  $3n$  个坐标值和  $3n$  个动量值，即独立坐标个数（运动自由度）为  $3n$

$$\begin{aligned}
 \text{运动自由度 } 3n &= \left\{ \begin{array}{l} \text{平动自由度 3} \\ \text{转动自由度} \left\{ \begin{array}{l} \text{线性分子 2} \\ \text{非线性分子 3} \end{array} \right. \\ \text{振动自由度} \left\{ \begin{array}{l} \text{线性分子 } 3n-5 \\ \text{非线性分子 } 3n-6 \end{array} \right. \end{array} \right. \\
 &\quad \text{电子量子数} \\
 &\quad \text{核量子数}
 \end{aligned} \quad (28)$$

## 2.2 分子平动

• 三维平动子

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots) \quad (29)$$

Cubic condition:

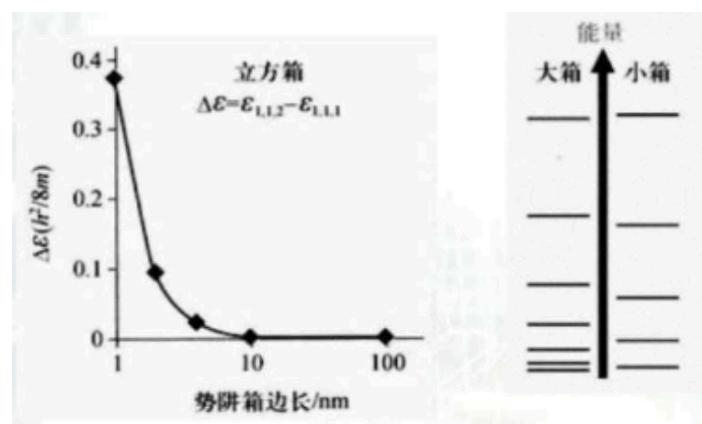
$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (30)$$

• 分子平动能隙

基本能隙（即第一激发态和基态间能级差）

$$\Delta\varepsilon_t = \varepsilon_t(1, 1, 2) - \varepsilon_t(1, 1, 1) \quad (31)$$

$$\Delta\varepsilon_t \approx 10^{-19} kT$$



平动能隙较小，量子化不明显，通常温度下可视作连续(完全开放)

## 2.3 分子转动

- 刚性转子

$$\varepsilon_r = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (J = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (32)$$

$$I = \mu R_0^2$$

$R_0$  为分子平衡键长,  $\mu$  为分子折合质量

$$(33)$$

- 分子转动能隙

对双原子分子, 两个原子的质量为  $m_1, m_2$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (34)$$

当转动量子数为  $J$  时, 简并度  $g^r = 2J + 1$

$$\Delta\varepsilon_r \approx 10^{-2} kT$$

转动能隙较小, 量子化不明显, 通常温度下可视作连续(完全开放)

- 分子转动光谱

刚性转子模型纯转动谱为一组等距谱线  $\Delta\nu = 2B$  ( $B$  为转动常数)

一般为远红外吸收光谱  $25 \sim 1000 \mu\text{m}$

## 2.4 分子振动

- 对称伸缩振动
- 非对称伸缩振动
- 面内弯曲振动



$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (v = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (35)$$

对任何能级, 振动非简并,  $g^v = 1$

- 分子振动能隙

$$\Delta\varepsilon_v \approx 10kT$$

- 分子振动光谱

$$\Delta E = h\nu$$

分子吸收光能的频率和分子振动频率相同

即

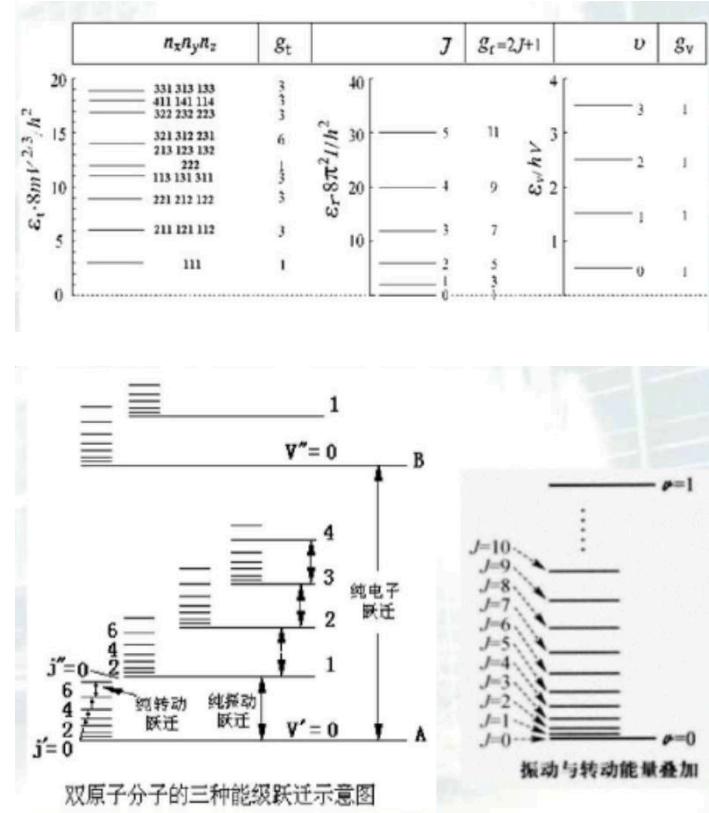
$$\nu = c\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (36)$$

一般为红外光谱

## 2.5 分子的振-转耦合

- 气态水: 自由转动
- 液态水: 摆摆振动

## 2.6 分子平、转、振能级及量子数



## 2.7 电子运动与核运动

- 两种运动的能隙较大, 故一般认为处于基态

不同物质的基态简并度  $g_{e,0}, g_{n,0}$  可能不同, 但同一种物质应相同

## 2.8 热运动与非热运动

- 热运动 (平、转、振)
- 非热运动 (电子运动、核运动)

$$\Delta \varepsilon_e \approx 10^2 kT$$

## 2.9 分子光谱

- **红外 (IR) 光谱**: 分子振动吸收光谱。分子振动能级决定于核间距和键强度。
- **远红外光谱**: 是指物质在远红外区的吸收光谱。一般将  $25\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$  的红外波段划为远红外区。主要涉及的是气体分子的转动跃迁。
- **拉曼 (Raman) 光谱**: 基于拉曼散射效应的分子散射光谱。拉曼效应起源于分子振动和转动，因此从拉曼光谱中可以得到分子振动和转动能级结构的信息。
- **紫外-可见 (UV-vis) 光谱**: 分子的价电子吸收光谱。因为紫外-可见光子能量大致和分子中价电子跃迁所需能量相当，所以主要提供价电子和浅层电子结构信息。

### 2.9.1 红外光谱

为分子振动/转动光谱

样品受到频率连续变化的红外照射时，分子振动或转动会引起偶极矩的净变化，致使能级激发

- 对称分子：振动无偶极矩变化，无红外活性
- 非对称分子：振动有偶极矩变化，有红外活性

化学键越强、原子质量越小、键的振动频率越高，吸收峰右移

### 2.9.2 远红外光谱

一般为纯转动跃迁的吸收光谱（刚性转子则为等距谱线）

### 2.9.3 近红外光谱

不严格等距

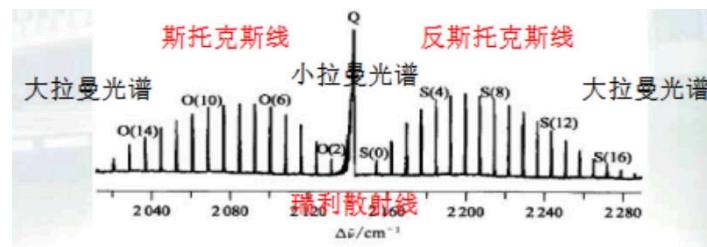
### 2.9.4 拉曼光谱

基于拉曼散射效应分析散射光谱可得到分子振动、转动信息

- **拉曼散射**: 光穿过透明介质被分子散射的光频率发生变化
  - 弹性散射 ( $\Delta f = 0$ )
  - 非弹性散射 ( $\Delta f \neq 0$ )

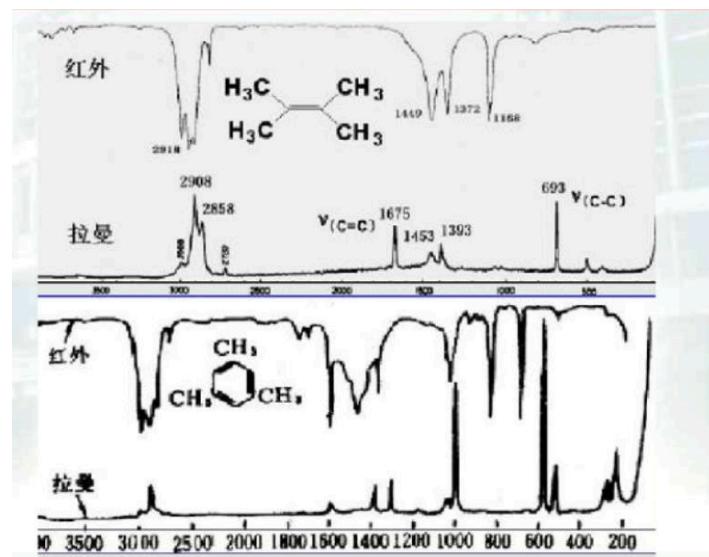
不同的物质光频差不同，同一物质光频差和入射频率无关

- 瑞利散射线：散射光谱中和入射频率相同的谱线
- 斯托克斯线：散射光谱中小于入射频率的谱线
- 反斯托克斯线：散射光谱中大于入射频率的谱线



- 仅涉及转动跃迁——小拉曼光谱；涉及转-振耦合跃迁——大拉曼光谱
- 极性和非极性分子均能产生拉曼光谱（来源于感生偶极矩）

- 拉曼活性：伴随有极化率变化的振动，和红外活性具有互补性



### 2.9.5 微波波谱

主要涉及转动、核自旋、电子自旋

- 原子、分子共振发射/吸收
- 核磁共振 NMR
- 电子自旋共振 ESR (电子顺磁共振 EPR)

### 2.9.6 紫外-可见光谱

主要为分子价电子吸收光谱 (跃迁至反键轨道)

所需能量：

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^* \quad (37)$$

j

### 2.9.7 荧光光谱

荧光：受光激发分子从第一激发单重态的最低振动能级回到基态所发出的辐射 (光致激发)

磷光：当分子从激发三重态跃迁到基态时，通常会发射光，这个过程叫做磷光。由于自旋禁阻的原因，磷光的发射通常比荧光慢得多，因此磷光具有较长的衰减时间

## 3 宏观体系的行为

### 3.1 Hamilton 坐标系

位置-动量空间

- 广义坐标  $q_i$
- 广义速度

$$q'_i = \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (38)$$

- 广义动量  $p_i$

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial q'_i} \quad (39)$$

- 体系总动能  $T$

- 相空间

由  $(q_1, p_1), (q_2, p_2), \dots, (q_f, p_f)$  所构成的  $f \times 2$  的概念化空间

$$\begin{cases} \mu\text{-空间: 描述单个(n原子)分子运动状态的} f \times 2 \text{维空间} \\ \Gamma\text{-空间: 描述 N 个分子运动状态的} N \times f \times 2 \text{维空间} \end{cases}$$

• 相胞: 相空空间中相点周边体积为  $h^f$  的微小体积元。(**Heisenberg 不确定性原理**)

- Hamilton 方程(力场与速度场)

$$\begin{aligned} q' &= \frac{\partial H}{\partial p} \\ p' &= -\frac{\partial H}{\partial q} \end{aligned} \tag{40}$$

**Hamilton 函数:**  $H = T + U$  (动能+势能)

### 3.2 统计平均

- 等几率假设

对  $N, V, E$  确定的热力学体系, 每一个微观状态出现的几率相等

- 几率

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \tag{41}$$

- 几率密度

$$\begin{aligned} f(q, p) &= \frac{1}{N} \lim_{\Delta\Gamma \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\Gamma} = \lim_{\Delta\Gamma \rightarrow 0} \frac{P_i}{\Delta\Gamma} \\ P_i &= f_i(q, p) \Delta q \Delta p \quad (\text{离散}) \end{aligned} \tag{42}$$

$$P_i = f_i(q, p) dq dp \quad (\text{连续})$$

- 统计平均

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \sum_{i,j} G_{i,j}(q, p) f_i(q, p) \Delta q \Delta p \quad (\text{离散}) \\ \langle G \rangle &= \int G(q, p) f_i(q, p) dq dp \quad (\text{连续}) \end{aligned} \tag{43}$$

### 3.3 配分函数

分子配分函数:

$$q = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad \left( \text{or } \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) \tag{44}$$

作为权重的归一化因子 (有效量子态数之和)

$$\langle G \rangle = \frac{1}{q} \sum_i G_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \tag{45}$$

配分函数中任意两项之比为其对应两个能级上最可几分布分子数之比

$$\frac{g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{n_0} = \frac{g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{n_1} = \dots = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{n_i} = \frac{q}{N} = e^\alpha \quad (46)$$

### 3.3.1 配分函数的拆分

粒子的总能量：

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^t + \varepsilon_i^r + \varepsilon_i^v + \varepsilon_i^e + \varepsilon_i^n \quad (47)$$

粒子的总简并度：

$$g_i = g_i^t \cdot g_i^r \cdot g_i^v \cdot g_i^e \cdot g_i^n \quad (48)$$

总配分函数：

$$q_i = q_i^t \cdot q_i^r \cdot q_i^v \cdot q_i^e \cdot q_i^n \quad (49)$$

其中平动配分函数为外部配分函数，其他则为内部配分函数

### 3.3.2 基态能级

$$\varepsilon_i^0 = \varepsilon_i - \varepsilon_0 \quad (50)$$

$$q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} q^0 \quad (51)$$

常温下

$$\begin{cases} \varepsilon_t^0 \approx 0 \Rightarrow q^{t,0} \approx q^t \\ \varepsilon_r^0 = 0 \Rightarrow q^{t,0} = q^r \end{cases} \quad (52)$$

其他种类能级能量零点的影响不能忽略

### 3.3.3 平动配分函数

$$q^t = \sum \sum \sum \exp \left[ -\frac{h^2}{8mkT} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \right] = q_x^t \cdot q_y^t \cdot q_z^t \quad (53)$$

$$q_x^t = \int_0^\infty e^{-Cn_x^2} dn_x = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{C} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} a = \frac{a}{\Lambda} \quad (54)$$

$$q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (55)$$

### 3.3.4 转动配分函数

$$q^r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[ -\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I kT} \right] = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[ -\frac{J(J+1)\Theta_r}{T} \right] \quad (56)$$

$$q_r = \int_0^\infty \exp \left( -\frac{x\Theta_r}{T} \right) dx = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} = \frac{T}{\Theta_r} \quad (57)$$

$\Theta_r$  为转动特征温度

- 线性分子

$$q^r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad (58)$$

$\sigma$  为对称数

• 非线性分子

$$q^r = \frac{8\pi^2 (2\pi^2 k T)^{\frac{3}{2}}}{\sigma h^2} (I_x \cdot I_y \cdot I_z)^{\frac{1}{2}} \quad (59)$$

### 3.3.5 振动配分函数

$$\begin{aligned} q^v &= \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{(v + \frac{1}{2})h\nu}{kT} \right] = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\Theta_v}{T} \left( v + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \exp \left( -\frac{\Theta_v}{2T} \right) \left[ 1 + \exp \left( -\frac{\Theta_v}{T} \right) + \exp \left( -\frac{2\Theta_v}{T} \right) + \dots \right] \end{aligned} \quad (60)$$

低温下由

$$\begin{aligned} \frac{\Theta_v}{T} &\gg 1 \\ \Rightarrow \begin{cases} q^v = \frac{1}{\left( \exp \left( \frac{\Theta_v}{2T} \right) - \exp \left( -\frac{\Theta_v}{2T} \right) \right)} \\ q_0^v = \frac{1}{1 - \exp \left( -\frac{\Theta_v}{T} \right)} \end{cases} \end{aligned} \quad (61)$$

### 3.3.6 电子配分函数

$$q^e = g_0^e \exp \left( -\frac{\varepsilon_0^e}{kT} \right) \left[ 1 + \frac{g_1^e}{g_0^e} \exp \left( -\frac{\varepsilon_1^e - \varepsilon_0^e}{kT} \right) + \dots \right] \quad (62)$$

电子能隙较大, 故方括号内第二项及后可略去 (电子通常处于基态)

$$q_0^e = g_0^e \exp \left( -\frac{\varepsilon_0^e}{kT} \right) \quad (63)$$

若  $\varepsilon_0^e = 0$ , 则

$$q_e = g_0^e = 2j + 1 \quad (64)$$

### 3.3.7 原子核配分函数

$$q^n = g_0^n \exp \left( -\frac{\varepsilon_0^n}{kT} \right) \left[ 1 + \frac{g_1^n}{g_0^n} \exp \left( -\frac{\varepsilon_1^n - \varepsilon_0^n}{kT} \right) + \dots \right] \quad (65)$$

基态与第一激发态能级间隔较大, 故方括号内第二项及后可略去 (核通常处于基态)

$$q_0^n = g_0^n \exp \left( -\frac{\varepsilon_0^n}{kT} \right) \quad (66)$$

若  $\varepsilon_0^n = 0$ , 则

$$q_n = g_0^n = 2s_n + 1 \quad (67)$$

### 3.4 热力学量与粒子配分函数的关系

以离域子体系为例

- 热力学能

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i = \frac{N}{q} \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \varepsilon_i = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (68)$$

- 熵

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \approx k \ln W^* \\ &\approx k \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) = k \left( -N \ln \frac{N}{q} + \frac{U}{kT} + N \right) \\ &= \frac{U}{T} + Nk \ln \frac{qe}{N} \approx \frac{U}{T} + k \ln \frac{q^N}{N!} \end{aligned} \quad (69)$$

- Helmholtz 自由能

$$F = -kT \ln \frac{q^N}{N!} \quad (70)$$

- 压强

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (71)$$

独立子体系	离域子体系	定域子体系
热力学能	$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$	$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$
熵	$S = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$	$S = k \ln q^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$
亥姆霍兹自由能	$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$	$A = -kT \ln q^N$
压力	$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$	$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$
焓	$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkT V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$	$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkT V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$
吉布斯自由能	$G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkT V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$	$G = -kT \ln q^N + NkT V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$
恒容热容	$C_V = NkT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln q}{\partial T^2}\right)_{V,N} + 2NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$	$C_V = NkT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln q}{\partial T^2}\right)_{V,N} + 2NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$

#### 3.4.1 熵

- 统计熵

$$S_{\text{stat}} = S_t + S_r + S_v \quad (72)$$

- 第三定律熵

即标准摩尔熵  $S_m^\Theta$

- 量热熵

即通过热力学关系测定  $S_{\text{cal}}$

- **残余熵(构型熵)**

$$S_{\text{remain}} = S_{\text{stat}} - S_{\text{cal}} \quad (73)$$

即与真实平衡态熵之差

## 4 系综统计

### 4.1 系综 Ensemble

- **系统:**  $\Gamma$  – 空间中的一个点 (相胞)
- **系综:** 即在  $\Gamma$  – 空间中某一宏观状态 (如  $N, V, T$ ) 下所有微观状态样本 (或相点) 的集合
- **系综密度 (相密度):**  $\Gamma$  – 空间中单位相体积内相点的数量
- **系综分布函数 (相点几率密度)**

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{N}}{\mathcal{N}} = P_i(q, p, t) &= \frac{\rho(q, p, t) d\Gamma}{\mathcal{N}} = f(q, p, t) d\Gamma \\ f(q, p, t) &= \frac{\rho}{\mathcal{N}} \end{aligned} \quad (74)$$

时间平均  $\bar{G}$  与系综平均  $\langle G \rangle$

- **各态历经假说:** 宏观时空范围内, 微观状态点将会以一定几率遍历相空间中等状态面的所有区域
- **时间平均假设:** 被研究体系某性质的时间平均值等于该性质的系综平均

即

$$\bar{G} = \langle G \rangle \quad (75)$$

### 4.2 系综分类

- 微正则系综  $(N, V, E)$
- 正则系综  $(N, V, T)$
- 巨正则系综  $(\mu, V, T)$
- 等温等压系综  $(N, p, T)$
- **刘维尔定理 (相密度守恒)**

保守力学体系下, 相空间体系中的相点沿任何相轨迹运动时, 其相密度和相几率均不随时间变化

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{df}{dt} = 0 \quad (76)$$

#### 4.2.1 微正则系综

- 孤立体系

$$f = \begin{cases} C & E \leq H \leq E + \delta E \\ 0 & H < E, H > E + \delta E \end{cases} \quad (77)$$

$$C = \frac{1}{\int_{\delta E} d\Gamma} = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \quad (78)$$

$$\langle G \rangle = \lim_{\delta E \rightarrow 0} \frac{\int_{\delta E} G d\Gamma}{\int_{\delta E} d\Gamma} \quad (79)$$

#### 4.2.2 正则系综

- 恒温封闭体系

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dE} = -\beta = \frac{1}{kT} \quad (80)$$

$$f = Ce^{-\frac{E}{kT}}$$

$$C = \frac{1}{\int_{\Gamma} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma} = \frac{1}{Z} \quad (81)$$

$Z$ 为正则配分函数（归一化因子）

$$\begin{cases} P_j = \frac{n_j}{\mathcal{N}} = \frac{g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z} & \text{(微态 } j \text{ 出现的几率)} \\ \rho_j = \frac{n_j}{g_j} = \frac{\mathcal{N} e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z} & \text{(相密度 (系综密度))} \\ f_j = \frac{\rho_j}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z} & \text{(几率密度 (系综分布函数))} \end{cases} \quad (82)$$

### 正则配分函数 vs 分子配分函数

其实, 由热力学量与分子配分函数  $q$  的关系及  $Z = q^N/N!$ , 也可以推得体系的热力学量与正则配分函数  $Z$  的关系。

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} \iff U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Z \iff S = \frac{U}{T} + k \ln \frac{q^N}{N!}$$

$$A = -kT \ln Z \iff A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \iff p = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

#### 4.2.3 巨正则系综

- 开放体系

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dE} = -\beta = \frac{1}{kT}$$

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dN} = \gamma = \frac{\mu}{kT} \quad (83)$$

$$f = Ce^{-\frac{E}{kT} + \frac{N_A \mu_A}{kT}}$$

$$C = \frac{1}{\int_{\Gamma} e^{-\frac{E}{kT} + \frac{N_A \mu_A}{kT}}} d\Gamma = \frac{1}{\Xi} = \frac{1}{Z \cdot e^{\frac{N_A \mu_A}{kT}}} \quad (84)$$

称为巨（正则）配分函数

- 巨正则系综的分布：

$$\begin{cases} \sum_i \sum_{N_A} n_i(N_A) = \mathcal{N} & (\text{系综标本体系总数}) \\ \sum_i \sum_{N_A} n_i(N_A) E_i(N_A) = \mathcal{N} \langle E \rangle & (\text{系综总能量}) \\ \sum_i \sum_{N_A} n_i(N_A) N_A = \mathcal{N} \langle N_A \rangle & (\text{系综总粒子数}) \end{cases} \quad (85)$$

- 巨正则系综 Boltzmann 分布

$$W = \mathcal{N}! \prod_i \prod_{N_A} \frac{[g_i(N_A)]^{n_i(N_A)}}{n_i(N_A)!} \quad (86)$$

$$n_i(N_A) = \frac{\mathcal{N}}{\sum_i \sum_{N_A} g_i(N_A) e^{-\beta E_i(N_A)} e^{\gamma N_A}} g_i(N_A) e^{-\beta E_i(N_A)} e^{\gamma N_A} \quad (87)$$

$$= \frac{\mathcal{N}}{\Xi} e^{-\frac{E_i(N_A)}{kT}} e^{\frac{\mu_A N_A}{kT}}$$

- 巨配分函数

$$\Xi = \Xi(\mu_A, V, T) = \sum_{N_A} Z(N_A, V, T) e^{\frac{N_A \mu_A}{kT}} \quad (88)$$

$$\begin{cases} P_j = \frac{n_j(N_A)}{\mathcal{N}} = \frac{g_i(N_A) e^{-\frac{E_j(N_A)}{kT}} e^{\frac{\mu_A N_A}{kT}}}{\Xi} & (\text{微态 } j \text{ 出现的几率}) \\ \rho_j = \frac{n_j(N_A)}{g_j(N_A)} = \frac{\mathcal{N} e^{-\frac{E_j(N_A)}{kT}} e^{\frac{\mu_A N_A}{kT}}}{\Xi} & (\text{相密度 (系综密度)}) \\ f_j = \frac{\rho_j}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\frac{E_j(N_A)}{kT}} e^{\frac{\mu_A N_A}{kT}}}{\Xi} & (\text{几率密度 (系综分布函数)}) \end{cases} \quad (89)$$

## 多组分巨正则系综分布函数

- 如果体系由多种粒子组成,  $N_A\mu_A \rightarrow N_A\mu_A + N_B\mu_B + \dots$
- 其分布函数为:

$$f_j = \frac{e^{-E_j(N_A, N_B, \dots)/kT} e^{(N_A\mu_A + N_B\mu_B + \dots)/kT}}{\sum_i \sum_{(N_i)} g_i(N_A, N_B, \dots) e^{-E_i(N_A, N_B, \dots)/kT} e^{(N_A\mu_A + N_B\mu_B + \dots)/kT}}$$

$$= \frac{e^{-E_j(N_A, N_B, \dots)/kT} e^{(N_A\mu_A + N_B\mu_B + \dots)/kT}}{\Xi(\mu_A, \mu_B, \dots, V, T)}$$

$$\Xi(\mu_A, \mu_B, \dots, V, T) = \sum_{(N_i)} Z(N_A, N_B, \dots, V, T) \cdot e^{(N_A\mu_A + N_B\mu_B + \dots)/kT}$$

## 热力学量与巨正则配分函数的关系

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V, \mu/kT}$$

$$N_A = kT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_A} \right)_{T, V, \mu_B, \mu_C, \dots} \quad N_B = kT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_B} \right)_{T, V, \mu_A, \mu_C, \dots}$$

$$S = k \ln \Xi + \frac{U}{T} - \frac{N_A\mu_A}{T} - \frac{N_B\mu_B}{T} - \dots$$

$$A = -kT \ln \Xi + N_A\mu_A + N_B\mu_B + \dots$$

$$pV = kT \ln \Xi$$

$$G = N_A\mu_A + N_B\mu_B + \dots$$

### • 巨势

$$X = F - G = -pV = -kT \ln \Xi \quad (90)$$

## 4.3 涨落

- 热力学量围绕平均值的瞬间偏离

### 4.3.1 定义

- 偏差

$$\sigma_G = G - \langle G \rangle \quad (91)$$

- 涨落

$$\sigma_G^2 = \langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle = \langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2 \quad (92)$$

- 相对涨落

$$\frac{\sigma_G^2}{\langle G \rangle^2} = \frac{\langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2}{\langle G \rangle^2} \quad (93)$$

- 对量子情形，积分改成求和，结论同样成立。
- 微正则系综：NVE 固定，压强  $p$  有涨落。
- 正则系综：NVT 固定，能量  $E$ 、压强  $p$  有涨落。
- 巨正则系综：μVT 固定，能量  $E$ 、压强  $p$ 、粒子数  $N$  有涨落。

#### 4.3.2 正则系综涨落

- 能量涨落

$$\langle E \rangle = \frac{\sum E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z} \quad (94)$$

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2 \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 C_V \quad (95)$$

$$\frac{\sigma_E^2}{\langle E \rangle^2} = O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (96)$$

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$$

- 压强涨落

$$\sigma_p^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = kT \left[ \left( \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial V} \right)_{N,T} - \langle \frac{\partial p}{\partial V} \rangle \right] \quad (97)$$

$$\frac{\sigma_p^2}{\langle p \rangle^2} = \frac{kT}{p^2} \left[ \left( \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial V} \right)_{N,T} - \langle \frac{\partial p}{\partial V} \rangle \right] \quad (98)$$

$$E = O(NkT) = O(pV) \quad (99)$$

$$\frac{\sigma_p^2}{\langle p \rangle^2} \approx \frac{\sigma_E^2}{\langle E \rangle^2} = O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (100)$$

#### 4.3.3 巨正则系综涨落

- 压强涨落

$$\sigma_p^2 = kT \left[ \left( \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial V} \right)_{\mu,T} - \langle \frac{\partial p}{\partial V} \rangle \right] \quad (101)$$

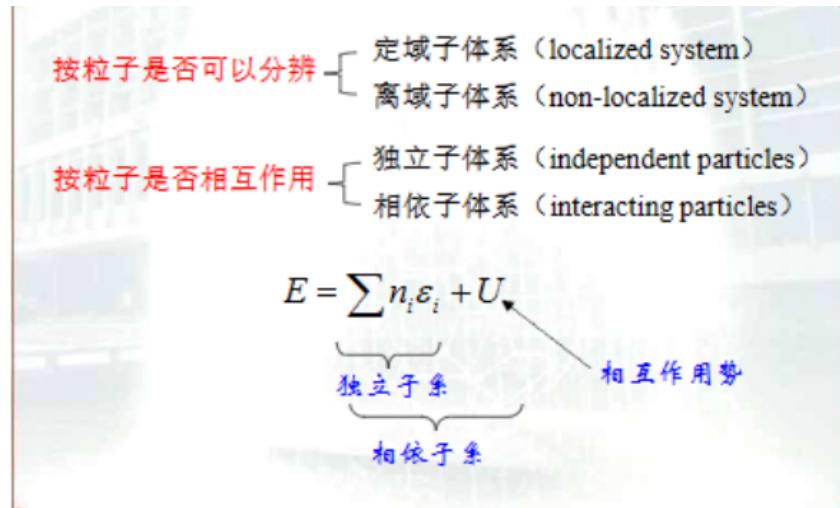
$$\frac{\sigma_p^2}{\langle p \rangle^2} = \frac{kT}{p^2} \langle \frac{\partial p}{\partial V} \rangle = O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (102)$$

- 粒子数（密度）涨落

$$\sigma_N^2 = kT \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{V,T} = NkT \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{N^2 kT}{V} \kappa \quad (103)$$

$$\frac{\sigma_\rho^2}{\langle \rho \rangle^2} = \frac{\sigma_N^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{kT}{V} \kappa = O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (104)$$

## 5 流体统计理论



### 5.1 相依子体系配分函数

- 仅平动配分函数（外部配分函数）与  $U$  有关

$$E = \frac{1}{2m} \sum_i (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) + U(q) \quad (105)$$

$$Z_{\text{外}} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int \exp \left[ -\frac{1}{2mkT} \sum_i (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) \right] dp \times \int \dots \int \exp \left[ -\frac{U(q)}{kT} \right] dq \quad (106)$$

- 平动贡献项

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int \exp \left[ -\frac{1}{2mkT} \sum_i (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) \right] dp \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_i \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{p_i^2}{2mkT} \right] dp_i = \frac{1}{N!} \left[ \sqrt{\frac{2\pi mkT}{h^2}} \right]^{3N} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \end{aligned} \quad (107)$$

- 构型积分（位形配分函数）

只取决于分子间距离

$$U(q) = C_n^2 u(r_{12}) \quad (108)$$

#### Mayer 函数

$$f_{ij}(r_{ij}) = \exp \left[ -\frac{u(r_{ij})}{kT} \right] - 1 \quad (109)$$

故

$$Z_c = \int \exp \left[ -\frac{U(q)}{kT} \right] dq = \int \exp \left[ -C_n^2 \frac{u(r_{ij})}{kT} \right] dr_1 \dots dr_N \quad (110)$$

$$I_N = \int \exp \left[ -C_{N-1}^1 \frac{u(r_{iN})}{kT} \right] dr_N = \prod_{i \neq N}^{N-1} \int \exp \left[ -\frac{u(r_{iN})}{kT} \right] dr_N = \int \prod_{i \neq N}^{N-1} (1 + f_{iN}) dr_N$$
(111)

$$\approx \int \left( 1 + \sum_i^{N-1} f_{iN} \right) dr_N = V + (N-1) \int f_{iN} dr_N = V + (N-1)\beta_1$$

$$Z_c = I_N I_{N-1} \dots I_1 = [V + (N-1)\beta_1][V + (N-2)\beta_1] \dots V$$

$$= V^N \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2 \beta_1}{V} + \dots \right]$$
(112)

$$\ln Z_c \approx N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2 \beta_1}{V}$$
(113)

### 5.1.1 状态方程

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \left( 1 - \frac{N\beta_1}{2V} \right)$$
(114)

- 第二维里系数

$$B(T) = -\frac{1}{2} N \beta_1 = -2\pi N \int_0^\infty \left[ e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr$$
(115)

## 5.2 真实气体与理想气体

范德华方程:	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$
<b>Soave</b> 方程:	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)}$
<b>Peng-Robinson</b> 方程:	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$
<b>Patel-Teja</b> 方程:	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + c(V_m - b)}$
通式:	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + mV_m + n}$
上述各式均可整理成:	$a'V_m^3 + b'V_m^2 + c'V_m + d' = 0$

### 根分析

- 气相: 单实根, 双共轭虚根
- 气液共存: 最大根为气相摩尔体积, 最小根为液相摩尔体积, 中间根不稳定无意义
- 临界点: 三重实根

## 5.3 液体的统计理论

### 5.3.1 格子理论（似晶格理论）

假设溶液中存在类似晶格的结构，溶液分子位于晶格节点，围绕每个分子最邻近的其它分子有一平均数目，称为配位数

- 正规溶液（无混合熵）

$$V^E = S^E = 0 \quad (116)$$

$$G^E = U^E = (n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}) \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (117)$$

- 无热溶液（无焓变）

$$H^E = 0 \quad (118)$$

$$G^E = -TS^E = RT \left( n_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right) \quad (119)$$

- 活度系数

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (120)$$

### 5.3.2 自由体积理论（胞腔理论）

液体的结构假定为一种类似晶体的结构，将液体体积按分子数分割成  $N$  个晶胞(即胞腔)，设每个胞腔只含一个分子，每个分子只在它自己的胞腔内活动而与邻近分子无关。允许分子有扩散行为。

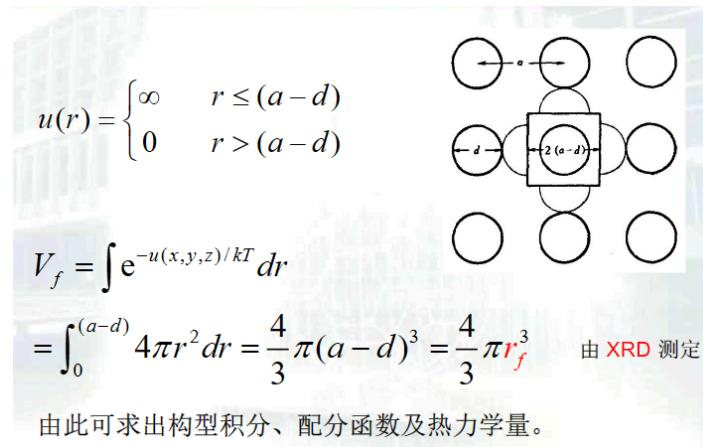
- 分子在胞腔内的自由体积可按位能函数来定义，可以认为是对一个分子的构形积分。

$$U(q) = u_0 + \sum_i^N -\beta u(r_i) \quad (121)$$

$$Z_c = e^{-\beta u_0} \left( \int e^{-\beta u(r)} dr \right)^N = e^{-\beta u_0} V_f^N \quad (122)$$

$$Z = Z_t Z_{int} Z_c = \frac{1}{N!} q_t^N q_{int}^N e^{-\beta u_0} V_f^N \quad (123)$$

- 硬球模型

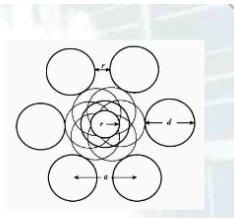


- 谐振子模型

类似于晶体中原子的谐振子模型，认为分子围绕“格子点”作简谐振动。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad k = 4\pi^2 m \nu^2$$

$$u(r) - u(0) = \frac{1}{2} kr^2 = 2\pi^2 m \nu^2 r^2$$



$$V_f = \int e^{-u(x,y,z)/kT} dr = \int_0^{r_f} e^{-2\pi^2 m \nu^2 r^2 / kT} \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$\approx \int_0^{\infty} e^{-2\pi^2 m \nu^2 r^2 / kT} \cdot 4\pi r^2 dr = \left( \frac{kT}{2\pi m \nu^2} \right)^{3/2} \quad \text{由 XRD 测定}$$

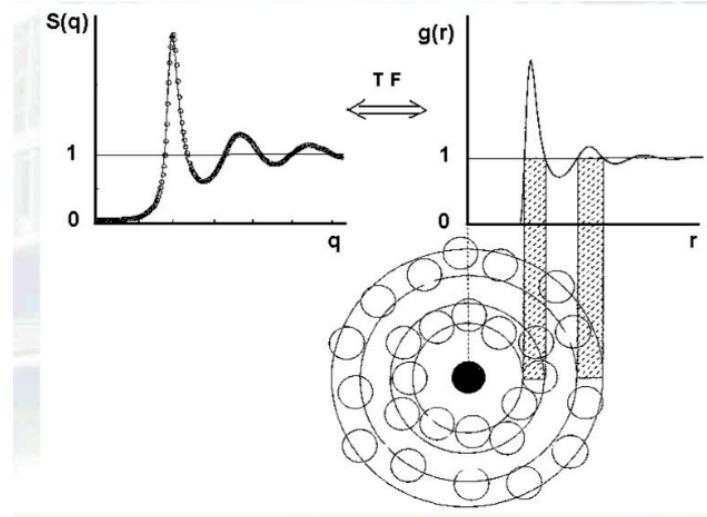
### 5.3.3 分布函数理论

- 径向分布函数

与一指定分子相距  $r$  处，分子的局部数密度与平均数密度之比

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (124)$$

- 液体近程有序，长程无序
- 晶体全程有序
- 气体全程无序



利用 X 射线、中子衍射测定液体结构：衍射/入射强度正比于球壳内粒子数

- $n$  体分布函数

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = C_N^n p^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \quad (125)$$

- $n$  体相关函数

$$g^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = \frac{\rho^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n)}{\rho^n} \approx \frac{N^n}{\rho^n} p^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = V^n p^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \quad (126)$$

- $n = 1$

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho \quad (127)$$

- $n = 2$  即径向分布函数

$$\begin{aligned} g(r) &= g^{(2)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) = V^2 p^{(2)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \\ &= \frac{V^2}{Z_c} \int \exp[-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)] d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (128)$$

可代入求解各状态量及状态方程

- $n = n$

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) &= \frac{N!}{(N-n)!} p^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \cdot \frac{1}{Z_c} \int \dots \int e^{-U(\vec{r})/kT} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \end{aligned}$$

• 该式表明:  $\rho^{(n-1)} \xleftarrow{\text{积分}} \rho^{(n)} \xrightarrow{\text{求导}} \rho^{(n+1)}$

当  $i=1, n=2$

$$kT \frac{\partial \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} = -\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \frac{\partial u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} - \int \frac{\partial u(\vec{r}_1, \vec{r}_3)}{\partial \vec{r}_1} \cdot \rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3$$

由此可见  $\rho^{(3)} \xrightarrow{u(r)} \rho^{(2)} \xrightarrow{} g(r)$

• 上式由 Yvon 首先导出, Born 和 Green 应用了 Kirkwood 提出的联系  $\rho^{(3)}$  与  $\rho^{(2)}$  的迭加近似式:

$$\rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \rho^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) / \rho^3 \quad \text{得出:}$$

$$kT \frac{\partial \ln \rho^{(2)}}{\partial \vec{r}_1} = -\frac{\partial u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} - \frac{1}{\rho^3} \int \frac{\partial u(\vec{r}_1, \vec{r}_3)}{\partial \vec{r}_1} \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \rho^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3 \quad \text{迭代求解}$$

• 称为 Yvon-Born-Green 方程:  $u(r) \xrightarrow{} \rho^{(2)} \xrightarrow{} g(r)$

- 积分方程理论

总相关函数

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (129)$$

OZ 方程

$$h(r_{12}) = C(r_{12}) + \rho \int C(r_{13}) h(r_{23}) d\vec{r}_3 \quad (130)$$

$$h(r_{12}) = C(r_{12}) + \rho \int C(r_{13}) \mathbf{h}(\mathbf{r}_{23}) d\vec{r}_3$$

$$h(\mathbf{r}_{23}) = C(r_{23}) + \rho \int C(r_{24}) \mathbf{h}(\mathbf{r}_{34}) d\vec{r}_4$$

$$h(\mathbf{r}_{34}) = C(r_{34}) + \rho \int C(r_{35}) h(r_{45}) d\vec{r}_5$$

$$h(r_{12}) = C(r_{12}) + \rho \int C(r_{13}) C(r_{23}) d\vec{r}_3 + \rho^2 \int C(r_{13}) C(r_{24}) \mathbf{h}(\mathbf{r}_{34}) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4$$

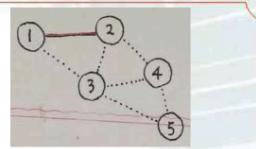
$$= C(r_{12}) + \rho \int C(r_{13}) C(r_{23}) d\vec{r}_3 + \rho^2 \int C(r_{13}) C(r_{24}) C(r_{34}) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 + \dots$$

- 利用径向分布函数的图论展开, 可以将 OZ 方程表示成:

$$C(r) = h(r) - \ln[1 + \mathbf{h}(\mathbf{r})] - \beta u(r) + B(r)$$

- $B(r)$ : 桥函数, 非常复杂, 无法确定。引入近似  $B(r) = 0$

$$h(r) = \exp[-\beta u(r) + h(r) - C(r) + B(r)] - 1$$



### 5.3.4 微扰理论

选定一种参考流体(如 LJ 流体、硬球流体), 该参考流体的热力学性质是已知的, 如果对该参考流体的哈密顿量作一个微小的扰动, 得到一个新的体系, 该新体系的热力学性质可以利用统计力学理论从参考流体近似推出。

微扰展开:

$$U(q) = U^{(0)}(q) + U^{(1)}(q) \quad (131)$$

$$Z_c = Z_c^{(0)} \times \langle \exp[-\beta U^{(1)}] \rangle_0 \quad (132)$$

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \frac{Z_c}{N! \Lambda^{3N}} \quad (133)$$

$$-\beta F = -\beta F^{(0)} - \beta F^{(1)} \quad (134)$$

$$F = F^{(0)} + F^{(1)} \quad (135)$$

↑参考流体自由能与微扰自由能

$$-\beta A^{(1)} = \ln \langle \exp[-\beta U^{(1)}] \rangle_0$$

$$\exp[-\beta A^{(1)}] = \langle \exp[-\beta U^{(1)}] \rangle_0$$

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{1}{2!} \cdot x^2 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \cdot x^k$$

$$\langle \exp[-\beta U^{(1)}] \rangle_0 = 1 - \beta \langle U^{(1)} \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \langle U^{(1)2} \rangle_0 - \dots$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{k!} \langle U^{(1)k} \rangle_0$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{k!} \langle U^{(1)^k} \rangle_0 = \sum_{k=0}^{\infty} (-\beta)^k \sum_{n_j} \prod_{j=1}^{\infty} \frac{1}{n_j!} \left( \frac{\omega_j}{j!} \right)^{n_j}$$

结果  $\langle U^{(1)^k} \rangle_0 = k! \sum_{n_j} \prod_{j=1}^{\infty} \frac{1}{n_j!} \left( \frac{\omega_j}{j!} \right)^{n_j}$

$$\langle U^{(1)} \rangle_0 = \omega_1$$

$$\langle U^{(1)^2} \rangle_0 = \omega_2 + \omega_1^2$$

$$\langle U^{(1)^3} \rangle_0 = \omega_3 + 3\omega_2\omega_1 + \omega_1^3$$

$$\langle U^{(1)^4} \rangle_0 = \omega_4 + 4\omega_3\omega_1 + 3\omega_2^2 + 6\omega_2\omega_1 + \omega_1^4$$

$$\omega_1 = \langle U^{(1)} \rangle_0$$

$$\omega_2 = \langle U^{(1)^2} \rangle_0 - \langle U^{(1)} \rangle_0^2$$

$$\omega_3 = \langle U^{(1)^3} \rangle_0 - 3\langle U^{(1)^2} \rangle_0 \langle U^{(1)} \rangle_0 + 2\langle U^{(1)} \rangle_0^3$$

$$\omega_4 = \langle U^{(1)^4} \rangle_0 - 4\langle U^{(1)^3} \rangle_0 \langle U^{(1)} \rangle_0 - 3\langle U^{(1)^2} \rangle_0^2$$

$$+ 12\langle U^{(1)^2} \rangle_0 \langle U^{(1)} \rangle_0^2 - 6\langle U^{(1)} \rangle_0^4$$

$$A = A^{(0)} + A^{(1)} = A^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_n}{n!} (-\beta)^{n-1}$$

温度不太低时

$$A = A^{(0)} + \omega_1 - \frac{\beta}{2!} \omega_2 + O(\beta^2) \quad (136)$$

### 5.3.5 对应状态理论

- 例如，以临界点为对比状态，

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c}$$

- 选择临界点作为参比，是因为各种气体、液体在临界点时都具有一共性，即处于临界点的饱和蒸气与饱和液体是没有分别的。气体 = 液体
- 将上面式子代入范德华方程，再将范德华常数与临界参数的关系代入，可导出普遍化范德华方程：

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

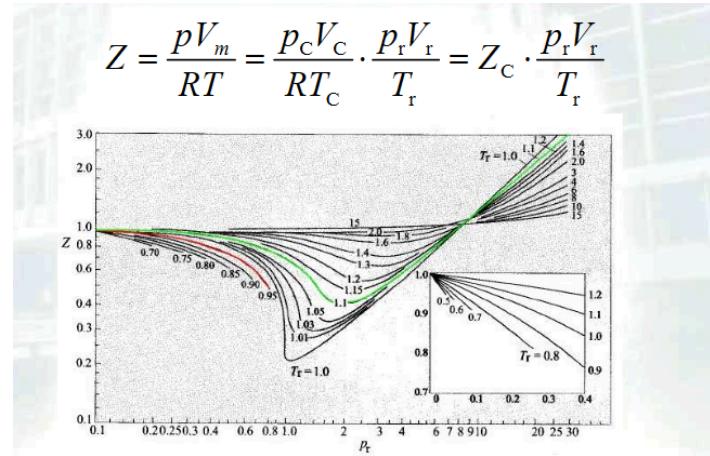


图 1-15 普遍化压缩因子图

## 5.4 混合物性质计算

$$U_{mix} = \frac{N^2}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j u_{ij}(r_{ij}) \quad (137)$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{Z_{I,1}}{\Lambda_1^3} \right)^{N_1} \left( \frac{Z_{I,2}}{\Lambda_2^3} \right)^{N_2} Z_{c,mix} \quad (138)$$

混合物的交叉项:

$$u_{ij}(r), \quad g_{ij}(r), \quad \varepsilon_{ij}, \quad \sigma_{ij} \quad (i \neq j)$$

$$u_{12}(r), \quad g_{12}(r), \quad \varepsilon_{12}, \quad \sigma_{12}$$

混合规则:

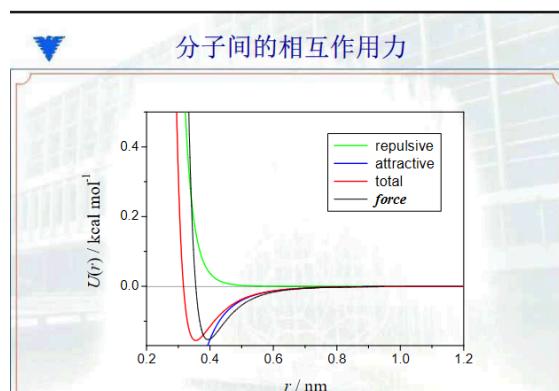
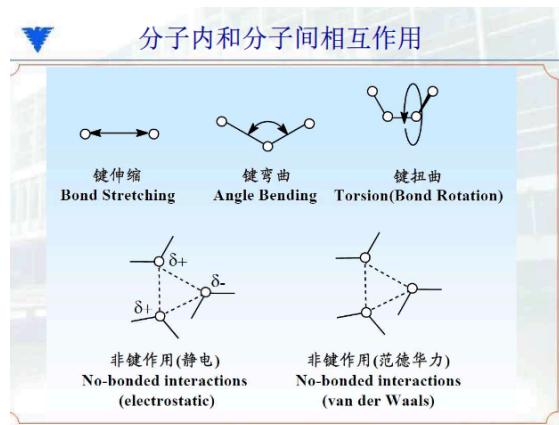
$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad \varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$$

算术平均

几何平均

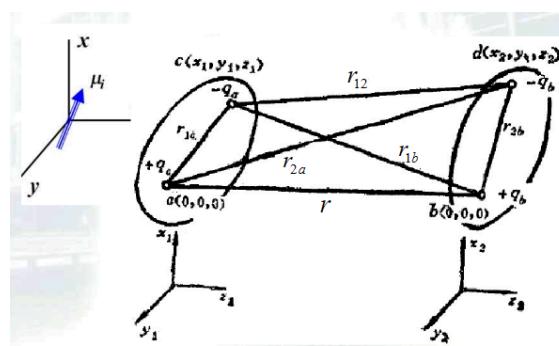
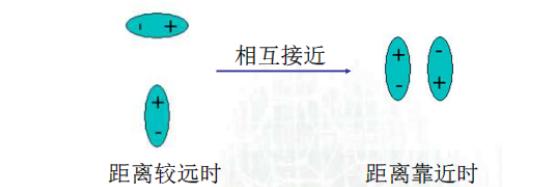
## 6 分子相互作用

## 6.1 分子间相互作用力



- **范德华力**: 弱相互作用+短程
    - **取向力**: 偶极-偶极 (极性分子间静电作用力)
    - **诱导力**: 偶极-诱导偶极 (极性与其他)
    - **色散力**: 瞬时偶极-瞬时偶极 (非极性、极性均有)
    - **氢键、电荷转移** (弱化学相互作用)

### 6.1.1 取向力



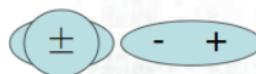
$$\begin{aligned}
 u_K &= q_a q_b \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} \right) = \dots \text{(球坐标变换)} \\
 &= -\frac{\mu_a \mu_b}{r^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]
 \end{aligned} \tag{139}$$

- 与空间取向有关
- 各种空间取向（相对位形）可能出现

$$\langle u_K \rangle = -\frac{2}{3} \frac{\mu_a \mu_b}{r^6 k T} \tag{140}$$

### 6.1.2 诱导力

永久偶极与诱导偶极之间的相互作用，存在于极性分子与非极性分子之间，或极性分子与极性分子之间



诱导力产生的示意图

$$\mu_b = \alpha_b F \tag{141}$$

$$u_D = - \int_0^{\mu_b} F d\mu_b = -\frac{1}{2} \alpha_b F^2 = -\frac{1}{2} \alpha_b \frac{1}{r^6} (\mu_{ax}^2 + \mu_{ay}^2 + \mu_{az}^2) \tag{142}$$

$$u_D = u_{D(a \rightarrow b)} + u_{D(b \rightarrow a)} \tag{143}$$

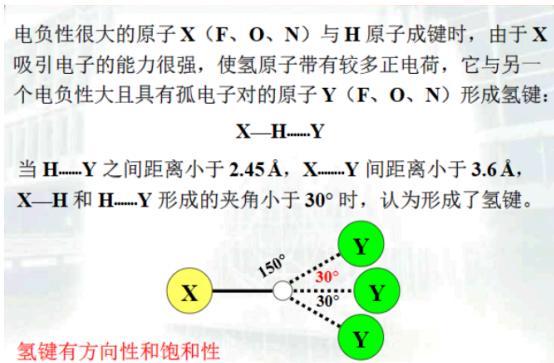
$$\langle u_D \rangle = -\frac{1}{r^6} (\alpha_a \mu_b^2 + \alpha_b \mu_a^2) \tag{144}$$

### 6.1.3 色散力

瞬时偶极之间的相互作用，存在于所有分子之间，同类型分子距离相等时，相对分子质量越大，其色散力越大

$$\langle u_L \rangle = -\frac{3}{2} \frac{I_a I_b}{I_a + I_b} \frac{\alpha_a \alpha_b}{r^6} \tag{145}$$

### 6.1.4 氢键



### 6.1.5 范德华力

$$u(r)^{\text{vdW}} = -\frac{1}{r^6} \left[ \frac{2}{3} \frac{\mu_a^2 \mu_b^2}{kT} + (\alpha_a \mu_b^2 + \alpha_b \mu_a^2) + \frac{3}{2} \frac{I_a I_b \alpha_a \alpha_b}{I_a + I_b} \right]$$

- 对同种分子:  $a = b$

$$u(r)^{\text{vdW}} = -\frac{1}{r^6} \left[ \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4} I\alpha^2 \right]$$

- 分子间斥力:

$$u(r)^{\text{R}} = \frac{A}{r^n} \quad n = 9 \sim 15, 12$$

$$u(r)^{\text{R}} = Ae^{-Cr} \quad \text{由量子力学}$$

## 6.2 分子势能函数

$$u(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (146)$$

$$\frac{du}{dr} \Big|_{r=r_0} = 0, \quad u(r) \Big|_{r=r_0} \quad (147)$$

$$A = \frac{m}{m-n} u_0 r_0^n, \quad B = \frac{n}{n-m} u_0 r_0^m \quad (148)$$

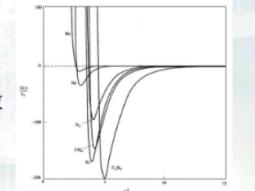
$$\begin{aligned} u(r) &= \frac{u_0}{m-n} \left[ m \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - n \left( \frac{r_0}{r} \right)^m \right] \\ u(r) \Big|_{r=\sigma} &= 0 \quad u(r) = \frac{A}{\sigma^n} - \frac{B}{\sigma^m} \quad \sigma^{n-m} = \frac{A}{B} \\ \left( \frac{r_0}{\sigma} \right)^{n-m} &= \frac{n}{m} \quad r_0 = \sigma \left( \frac{n}{m} \right)^{1/(n-m)} \\ u(r) &= \frac{u_0}{m-n} \left[ m \left( \frac{n}{m} \right)^{n/(n-m)} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - n \left( \frac{n}{m} \right)^{m/(n-m)} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \\ u(r) &= \left[ \frac{(n^n/m^m)^{1/(n-m)}}{m-n} \right] u_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \end{aligned}$$

### 6.2.1 Lennard-Jones 势能函数

12 – 6 势能函数( $m=12, n=6$ )

$$\begin{aligned} u(r) &= -u_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] = \epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \\ u(r) &= 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \end{aligned}$$

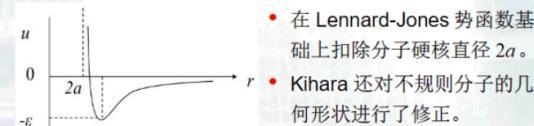
- 即为 Lennard-Jones 势能函数
- 也称为 12-6 势能函数
- 有的地方也采用 9-6 势能函数



## 6.2.2 Kihara 势能函数

- Kihara 提出, 分子是由软的电子云包围着硬核构成, 于是

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^6 \right]$$



- 在 Lennard-Jones 势函数基础上扣除分子硬核直径  $2a$ 。
- Kihara 还对不规则分子的几何形状进行了修正。

- 结果表明, Kihara 势能函数能较好地反映分子的实际情况, 特别是斥力部分更为合理。

## 6.2.3 Stockmeyer 势能函数

- 极性分子间的势能函数

$$u(r) = u(r)^{LJ} + \text{静电作用项}$$

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)]$$

- $u(r)$  与分子的空间取向有关。如果将静电作用和诱导作用按方位角分布求其统计平均值, 得到:

$$\langle u(r) \rangle = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{1}{r^6} \left[ \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT} + (\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) \right]$$

- 该势能函数能很好地拟合极性分子的物性。

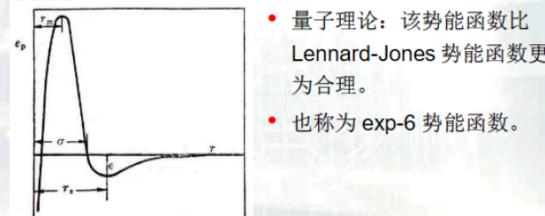
## 6.2.4 通用分子势能函数 (TIPs)

$$u(r) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[ \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A_i A_j}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} \right]$$

- 半经验, 适合于较复杂分子的相互作用。
- 如水分子的 TIP3P 模型, TIP4P 模型, TIP5P 模型。

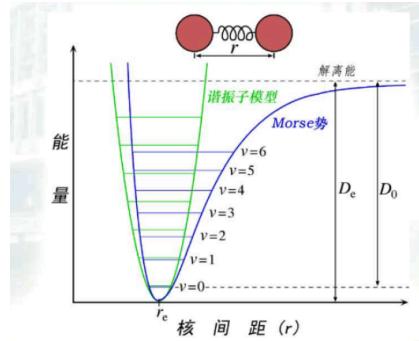
## 6.2.5 Buckingham 势能函数

$$u(r) = \frac{u_0}{1 - 6/\alpha} \left[ \left( \frac{6}{\alpha} \right) e^{\alpha \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right)} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



- 量子理论: 该势能函数比 Lennard-Jones 势能函数更为合理。
- 也称为 exp-6 势能函数。

### 6.2.6 Morse 势能函数

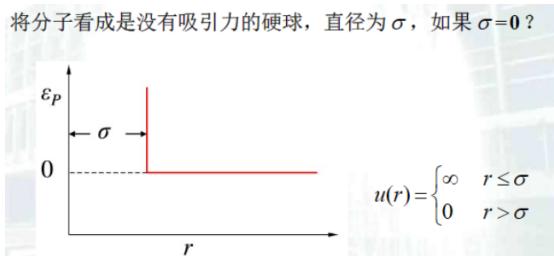


$$u(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (149)$$

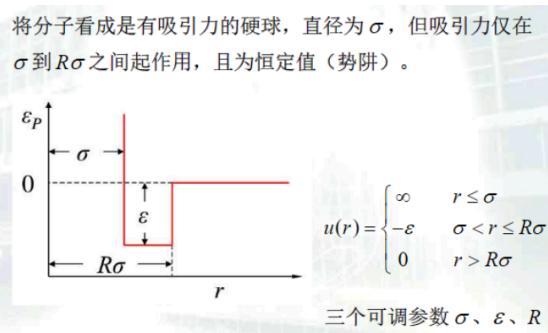
$r$  是两原子间距离,  $r_e$  是平衡键长,  $D_e$  是势能函数的“深度”(即当原子间距离趋于无穷大时的函数极限),  $a$  控制了势阱的“宽度”, 它等于力常数  $k$  除以势能函数深度的一半的平方根, 即  $a = (k/2D_e)^{1/2}$ 。将势能函数深度  $D_e$  减去零点能  $E(0)$  即为离解能  $D_0$ 。键的力常数可通过势能函数求二阶导数得到。

## 6.3 简化模型

### 6.3.1 硬球势能函数

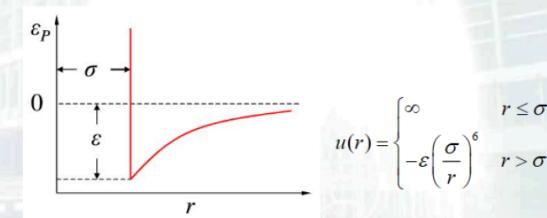


### 6.3.2 方阱势能函数



### 6.3.3 Sutherland 势能函数

将分子看成有吸引力的硬球，直径为  $\sigma$ ，引力与  $r^6$  成反比。

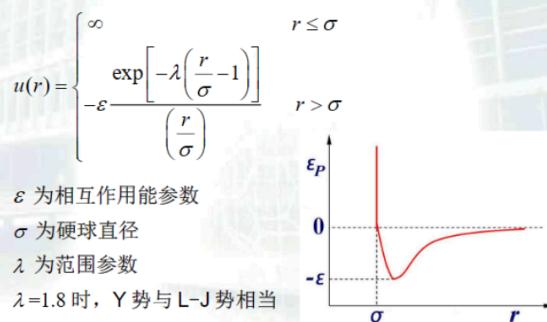


由该势能函数可以导出范德华状态方程。所谓范德华气体。所以，分子间作用力又称为范德华力。

## 6.4 复合模型

### 6.4.1 Yukawa 势能函数

将分子看成有吸引力的硬球，直径为  $\sigma$ ，引力为指数形式。

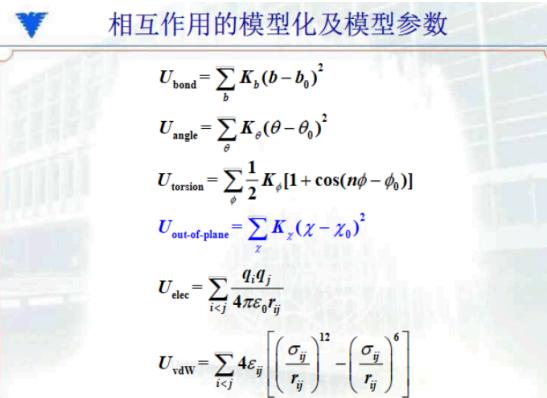


## 6.5 分子力场

- 势能函数（常称为力场）的一般形式为：

$$\begin{aligned}
 U = & U_{\text{bond}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{out-of-plane}} & \text{(分子内相互作用)} \\
 & + U_{\text{elec}} + U_{\text{vdW}} & \text{(分子间相互作用)} \\
 & + U_{\text{constraint}} & \text{(约束项)}
 \end{aligned}$$

- 第 1 项为“键伸缩振动作用”，第 2 项为“键角张合振动作用”，第 3 项为“二面角扭转（绕单键旋转）振动作用”，第 4 项为“偏离平面振动作用”。
- 第 5 项为“静电作用”，第 6 项为“范德华作用”。
- 第 7 项为“约束项”，位置、键长、键角、二面角等。



## 7 量子统计

### 7.1 遵循量子力学的运动方程

- 体系 Schrödinger 方程

$$H\Psi = E\Psi \quad (150)$$

- 粒子 Schrödinger 方程

$$H_i\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (151)$$

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i, \quad \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (152)$$

- 波函数的对称性

$$|\phi(q_1, q_2)|^2 = \phi(q_1, q_2)\phi^*(q_1, q_2) \quad (153)$$

波函数交换粒子对称：

$$\varphi_{S(q_1, q_2)} = \varphi_{S(q_2, q_1)} \quad (154)$$

$$\phi_S = c_1[\phi(q_1, q_2) + \phi(q_2, q_1)] \quad (155)$$

波函数交换粒子反对称：

$$\varphi_{A(q_1, q_2)} = -\varphi_{A(q_2, q_1)} \quad (156)$$

$$\phi_A = c_2[\phi(q_1, q_2) - \phi(q_2, q_1)] \quad (157)$$

- 近独立子体系：

$$\phi(q_1, q_2) = \phi_1(q_1)\phi_2(q_2) \quad (158)$$

$$\phi(q_2, q_1) = \phi_1(q_2)\phi_2(q_1) \quad (159)$$

$$\phi_i(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

Slater 行列式是多电子体系波函数的一种表达方式。

这种形式的波函数可以满足对多电子波函数的反对称要求（即泡利不相容原理）：交换体系中任意两个电子的坐标，则波函数改变符号，正变负，负变正。

在量子化学中，所有基于分子轨道理论的计算方法都用 Slater 行列式的形式来表示多电子体系的波函数。

### 7.2 Bose-Einstein 统计

将体系的波函数交换任意两个粒子，得到描述同一状态的波函数，把这些波函数进行适当的线性组合，可得到描述体系该状态的对称及反对称波函数。由对称波函数描述的体系，可以允许一个以上的粒子占据同一量子态。Slater 行列式中将有两行相同。由行列式性质，行列式值为 0

- 玻色子：自旋量子数为 0 或正整数：光子、声子、 $^2H$ 、 $^4He$  等

$n_i$  个粒子向某个能级  $\varepsilon_i$  的  $g_i$  个量子态分布的方法数： $C_{n_i+g_i-1}^{n_i}$

对应微观状态数：

$$W = \prod_i C_{n_i+g_i-1}^{n_i} \quad (160)$$

量子效应不显著时  $g_i \gg n_i$ :

$$W = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (161)$$

- **Bose-Einstein 分布**

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (162)$$

### 7.3 Fermi-Dirac 统计

由反对称波函数描述的体系，两个粒子同时出现在同一个量子态的几率为 0，即不会有两个粒子占据同一个量子态。（泡利不相容原理）

- **费米子**: 自旋量子数为半整数: 电子、质子、中子、 ${}^3He$ 等

$n_i$  个粒子向某个能级  $\varepsilon_i$  的  $g_i$  个量子态分布的方法数:  $C_{g_i}^{n_i}$

对应微观状态数:

$$W = \prod_i C_{g_i}^{n_i} \quad (163)$$

- **Fermi-Dirac 分布**

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \quad (164)$$

当满足非简并条件或  $e^{\alpha} \gg 1$  时，两种量子分布还原为 Boltzmann 分布

- **动量间隔的量子态数**

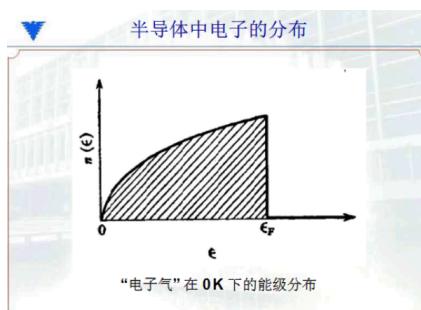
$$g(\mathrm{d}p) = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \mathrm{d}p \quad (165)$$

- **能量间隔的量子态数**

$$g(\mathrm{d}\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} m \sqrt{2m\varepsilon} \mathrm{d}\varepsilon \quad (166)$$

### 7.4 半导体中电子的分布

$$N = 4\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \mu_0^{\frac{3}{2}} \quad (167)$$



- **费米能级**

$$E_F = \mu_0 = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (168)$$

### • 费米函数

处在能量为  $\varepsilon_j$  的任何一个量子态  $j$  中的平均电子数（电子密度）为

$$f(e) = f_{F-D} = \frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_j} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - E_F)} + 1} \quad (169)$$

- 若  $E < E_F$ ,  $\lim_{T \rightarrow 0} f(e) = 1$ , 左极限为 1, 每个量子态上的电子数为 1。
- 若  $E > E_F$ ,  $\lim_{T \rightarrow 0} f(e) = 0$ , 右极限为 0, 每个量子态上的电子数为 0。

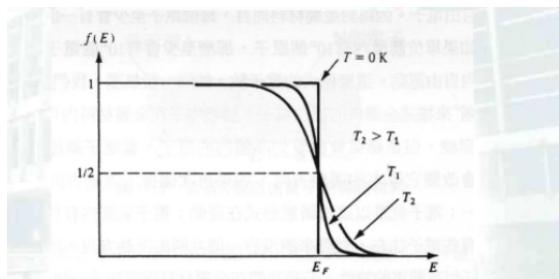


圖1-10 不同溫度下費米-狄拉克分布函數圖

费米能级指的是电子占据几率为  $\frac{1}{2}$  的能级

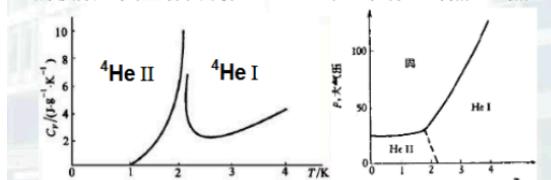
### • 费米动量

0K 时电子的最大动量

$$p_F = (2mE_F)^{\frac{1}{2}} \quad (170)$$

## 7.5 玻色-爱因斯坦凝聚

- 当液  $^4\text{He}$  在常压下从它的沸点 (4.2K) 开始冷却时, 似乎在 2.17K 处经历了一次相变, 而成为一种称作  $^4\text{He II}$  的核素, 其热容曲线在 2.17K 时显示有一奇点,  $\lambda$  点。



- 在  $\lambda$  点温度以上, 液  $^4\text{He}$  与其它液体并无太大差别, 但在  $\lambda$  点温度以下, 其物理性质变得非常独特, 比如, 其粘滞性 (粘度) 几乎消失, 变成超流动性流体。

- ${}^4\text{He}$  的  $e^\alpha = 0.67$ , 量子效应显著。
- 质子数 + 中子数 = 4 用 B-E 分布
- 在很低的温度, 由于  $\beta \gg 1$ ,  $\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots$ , 有

$$e^{\beta\varepsilon_0} \ll e^{\beta\varepsilon_1} \ll e^{\beta\varepsilon_2} \ll \dots$$

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} n_i = \frac{g_0}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_0}-1} + \frac{g_1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_1}-1} + \dots \approx \frac{g_0}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_0}-1} = n_0$$

- 该式表明, 低温时, 在基态  $\varepsilon_0$  会有粒子堆积, 处于基态的粒子的密度快速增加。
- 此为玻色-爱因斯坦凝聚现象。源于玻色子的统计属性。

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

• 相空间中, 在能量间隔  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$  中的量子态数为

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

$$f(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{dN}{dg} \cdot \frac{dg}{d\varepsilon} = \left[ 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \right] \cdot \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^\alpha e^{\varepsilon/kT}-1}$$

$$N = 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1} d\varepsilon$$

当  $T$  降到  $T_c$  时,  $\mu$  趋于  $-0^\circ$ .  $\lim_{T \rightarrow T_c} e^{-\mu/kT} = 1$

$$N = 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\varepsilon/kT_c}-1} d\varepsilon \quad \text{令 } x = \varepsilon / kT_c$$

$$N = 2\pi V \left( \frac{2mkT_c}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x-1} dx$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x-1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612$$

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi mk} \left( \frac{N}{2.612V} \right)^{2/3}$$